НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ Інститут електрозварювання ім. Є. О. ПАТОНА

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

БУРЛАЧЕНКО ОЛЕКСІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 621.762.669.1:УДК 621.793.74

ДИСЕРТАЦІЯ

СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ТА ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ ПОРОШКАХ І МЕТАЛОПОРОШКОВИХ ДРОТАХ В ПРОЦЕСІ ПЛАЗМОВО-ДУГОВОГО РОЗПИЛЕННЯ ТА ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ

05.02.01 – Матеріалознавство

Подається на здобуття наукового ступеня

доктора технічних наук

moreround

О.М. Бурлаченко

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Науковий консультант: Коржик Володимир Миколайович, член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, професор

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Бурлаченко О.М. Структурно-фазові перетворення в металокерамічних та інтерметалідних порошках і металопорошкових дротах в процесі плазмоводугового розпилення та формування покриттів.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – «Матеріалознавство». – Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона Національної академії наук України.

Дисертація присвячена вирішенню важливої науково-практичної проблеми одержання інтерметалідних та металокерамічних багатофункціональних покриттів і сферичних гранульних матеріалів для адитивних технологій шляхом вивчення фазових і структурних перетворень в процесі плавлення порошків і металопорошкових дротів високотемпературним плазмовим струменем і при подальшому надшвидкому охолодженні крапель розплаву, і на цій основі удосконалення обладнання для плазмово-дугового розпилення (ПДР), що забезпечить отримання покриттів і гранул з підвищеними експлуатаційними та технологічними властивостями.

На сьогодні широкого застосування в якості вихідних матеріалів для ПДР знаходять композиційні інтерметалідні та металокерамічні порошкові матеріали. Найбільш перспективною технологією отримання таких матеріалів є метод механохімічного синтезу (МХС). Основною перевагою цього методу отримання композиційних порошків (КП) перед традиційними полягає у можливості отримання наноструктурних інтерметалідних та металокерамічних порошків з елементів із великою різницею температур плавлення та щільностей вихідних компонентів із широким спектром складів. Іншим видом матеріалів, які можуть використовуватися в якості вихідних матеріалів для ПДР, є металопорошковий дріт (ПД).

У першому розділі проаналізовано перспективу використання металокерамічних й інтерметалідних порошків для отримання об'ємних виробів, а також в якості матеріалів для нанесення багатофункціональних покриттів методами газотермічного напилення (ГТН). Вивчено технології отримання інтерметалідних і металокерамічних порошків для ГТН і показано перспективність використання для цього технології механохімічного синтезу. Розглянуто сутність процесів формування захисних покриттів методами ГТН і показано, що використання технології плазмово-дугового напилення (ПДН) дозволяє отримувати щільні покриття широкого спектру з наперед заданими властивостями. Проаналізовано сучасний стан технологій ЗD-друку об'ємних виробів, основні вимоги до вихідних матеріалів і показано значний потенціал технології плазмово-дугового розпилення (ПДР) для отримання сферичних гранул.

У другому розділі наведено характеристики вихідних матеріалів для отримання КП і металопорошкових дротів для ПДН. Для проведення досліджень обрано інтерметалідний матеріали системи Fe-Al та металокерамічні матеріали систем TiAl-Hеметалеві тугоплавкі сполуки (HTC); Fe-WC та Fe-B₄C. Наведено характеристики устаткування для отримання інтерметалідних і металокерамічних порошків методом МХС та для отримання багатофункціональних покриттів та сферичних гранул ПДН з використанням плазмотронів з дозвуковим і надзвуковим режимом витікання плазмового струменя. Наведено методики дослідження властивостей КП та визначення коефіцієнту сферичності отриманих гранул. Представлені методи для дослідження мікроструктури, фазового аналізу та технологічних властивостей покриттів: мікротвердість, мікроіндентування, триботехнічні, корозійні властивості, жаростійкість.

Третій розділ присвячено матеріалознавчому аналізу діаграм фазової рівноваги багатокомпонентних металокерамічних «TiAl-HTC» та інтерметалідних «Fe-Al» систем. Проведено термодинамічну оцінку міжфазної взаємодії компонентів у системах «TiAl-HTC» та «Fe-Al» і визначено термодинамічні параметри для інтерметалідних сплавів, а також для твердих розчинів та аморфного стану в бінарних системах Fe-Al та Ti-Al. З урахуванням отриманих результатів було обрано склади порошкової шихти для процесів МХС та ПДН.

Вивчено послідовність структурно-фазових перетворень у процесі МХС в металокерамічних TiAl-HTC та інтерметалідів Fe-Al систем. Встановлено, що процес синтезу нових фаз проходить у декілька стадій: подрібнення, «холодне»

зварювання вихідних частинок порошку між собою з утворенням конгломератів – формування конгломератів з шаруватою структурою – набуття гомогенної структури і синтез нових фаз. Проаналізовано процес синтезу нових фаз в процесі МХС шляхом вивчення зміни розмірів кристалітів залежно від часу обробки суміші в планетарному млині. Проведена оцінка отриманих КП систем «TiAl-HTC» та «Fe-Al» (середній розмір частинок, насипна щільність, текучість). Встановлено, що в отриманих порошках відсутня текучість, і для подальшого їх використання в технології ПДН була розроблена технологія отримання конгломератів, які задовольняють цим вимогам.

У четвертому розділі проаналізовані теплові процеси, які відбуваються при нагріві та розплавленні багатокомпонентних металокерамічних та інтерметалідних порошків у плазмовому потоці. Проведені розрахунки параметрів важкості плавлення КП і на підставі отриманих даних вивчено процес їх нагріву і руху в плазмовому струмені (ПС), визначені оптимальні параметри ПДН – використання в якості плазмоутворюючого газу аргон-азотну суміш; дистанція напилення залежно від типу напилюваного матеріалу 80–120 мм; сила струму для металокерамічних порошків становить 600 А, а для інтерметалідних – 400–500 А.

Досліджено процес сфероїдизації частинок металокерамічних й інтерметалідних порошків. Встановлено, що при розпиленні інтерметалідних порошків ~95 % отриманих гранул мають сферичну форму, а в результаті їх взаємодії з кисневмісними зонами на поверхні гранул формуються оксидні плівки Al₂O₃. При розпилені металокерамічних порошків частка сферичних гранул становить 60–70%, а також в результаті проходження частинок стадій плавлення відбувається синтез нових фаз – карбідів, боридів, силіцидів та оксидів титану та алюмінію. В результаті коагуляції частинок при їх проходженні через плазмовий струмінь розмір гранул порівнюючи з вихідним порошком збільшується у 2 рази для інтерметалідних матеріалів і в 6–18 разів для металокерамічних.

У п'ятому розділі проведено експериментальні дослідження процесів диспергування ПД і порівняння отриманих результатів з математичною моделлю сфероїдизації частинок. Проведені дослідження дозволили встановити, що похибка між теоретичними та експериментальними даними залежить від фракції і для основної фракції це значення не перевищує 30%, що дозволяє прогнозувати фракційний склад частинок з достатньо високою точністю.

Вивчено структурно-фазові перетворення при нагріві ПД і встановлено, що при нагріванні інтерметалідного ПД системи Fe-Al спостерігається ендотермічний ефект, пов'язаний з плавленням складових ПД, та екзотермічний ефект, що вказує на синтез фаз в результаті взаємодії компонентів. Процес нагріву металокерамічного ПД з наповнювачами WC-Co i WC має спільний характер – ендотермічні перегини пов'язані з магнітними перетвореннями та плавленням евтектики.

Проаналізовано вплив параметрів ПДР та типу наповнювача ПД на властивості сфероїдизованих гранул. Встановлено, що збільшення сили струму при розпиленні ПД системи Fe-Al призводить до зміни інтегрального хімічного складу розплавленої зони на торці дроту з Fe₃Al при 180A до FeAl при 270 A та до зменшення середнього розміру гранул від 144 мкм до 115 мкм, відповідно. При диспергуванні металокерамічних ПД на розмір гранул і коефіцієнт сферичності впливає керамічний наповнювач дроту. Виявлено, що додавання до керамічного наповнювача тугоплавких наномодифікаторів призводить до зменшення середнього розміру гранул у 1,1–1,4 рази.

Шостий розділ присвячено аналізу процесів формування покриттів на основі та експериментальним дослідженням структури і фазового складу інтерметалідних та металокерамічних покриттів. Досліджено поведінку розплавлених частинок порошку системи Fe-Al після зіткнення з основою і встановлено, що наявність інтерметалідних фаз погіршує розтікання розплавлених частинок по поверхні на 21–28%. Проведена оцінка температури в контакті «частинка-основа» і залишкових напружень та встановлено вплив на ці фактори напилюваного матеріалу і складу основи.

Вивчено структурно-фазові перетворення в процесі ПДН порошкових сумішей системи Fe-Al, порошків систем Fe-Al та TiAl-HTC, які отримано методом МХС та ПД систем: Fe-Al, Fe-WC, Fe-B₄C. Встановлено, що на формування

інтерметалідних покриттів впливає склад напилюваного матеріалу і режим напилення. Використання механічних сумішей не призводить до формування інтерметалідних покриттів. При використанні порошків системи Fe-Al, які отримано методом МХС, при дозвуковому напиленні в покриттях зберігається інтерметалідна структура, тоді як при надзвуковому плазмово-дуговому напиленні в покриттях формуються тверді розчини на основі α–Fe. Встановлено, що для отримання металокерамічних покриттів з щільною і однорідною структурою необхідно використовувати надзвуковий метод плазмового напилення.

В сьомому розділі наведено властивості отриманих покриттів і проведено розробку дослідно-промислових технологій для їх практичної реалізації на підставі отриманих результатів. Встановлено, що інтерметалідні покриття системи Fe-Al відносяться до групи крупнокристалічних покриттів, а металокерамічні покриття системи TiAl-HTC в залежності від основи до групи мікрокристалічних матеріалів структурою для основ AISI AA5154 3 гетерофазною 1008 та та З мікронанокристалічною структурою для основи Grade 5. Покриття стійкі до газоабразивного зношування, як при кімнатній температурі так і при підвищеній температурі – 550 °С. Встановлено вплив пористості і мікротвердості металокерамічних покриттів системи ТіАІ-НТС на інтенсивність газоабразивного зношення.

Отримані в дисертаційній роботі результати є теоретичним узагальненням та підгрунтям для вирішення важливої науково-практичної проблеми, що має промислове значення – а саме забезпечити високу конкурентоспроможність у виробництві сферичних гранул для адитивних технологій та нанесення багатофункціональних покриттів для підвищення експлуатаційних характеристик деталей машин і механізмів.

Ключові слова: інтерметалідні покриття, металокерамічні покриття, механохімічний синтез, плазмово-дугове напилення, металопорошковий дріт, наномодифікатор, коефіцієнт сферичності, сплет; структурно-фазові перетворення, жаростійкість

ABSTRACT

Burlachenko O.M. Phase and structural transformations in metal–ceramic and intermetallic powders and powder wires in the process of plasma–arc spraying and coating formation.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Technical Sciences in the specialty 05.02.01 – " Materials science". – E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine.

The dissertation is devoted to solving the important scientific and practical problem of obtaining intermetallic and metal–ceramic multifunctional coatings and spherical granular materials for additive technologies by studying phase and structural transformations in the process of melting powders and metal powder wires with a high– temperature plasma jet and with subsequent ultra–fast cooling of melt droplets, and on this basis, improving equipment for plasma–arc spraying (PS), which will ensure the production of coatings and granules with increased operational and technological properties.

Currently, composite intermetallic and metal–ceramic powder materials are widely used as starting materials for PS. The most promising technology for obtaining such materials is the method of mechanochemical synthesis (MCS). The main advantage of this method of obtaining composite powders (CP) over traditional ones is the possibility of obtaining nanostructured intermetallic and metal–ceramic powders from elements with a large difference in melting temperatures and densities of the initial components with a wide range of compositions. Another type of materials that can be used as starting materials for road traffic is metal powder wire (PW).

In the first chapter, the prospect of using metal–ceramic and intermetallic powders in the production of bulk products, as well as materials for applying multifunctional coatings by thermal spraying (TS) methods, is analyzed. The technology of obtaining intermetallic and metal–ceramic powders for TS is studied and the perspective of using the technology of mechanochemical synthesis for this purpose is shown. The essence of the processes of formation of protective coatings by TS methods is considered and it is shown that the use of PS technology allows obtaining dense coatings of a wide spectrum with predetermined properties. The current state of 3D printing technologies for volumetric products, the main requirements for raw materials are analyzed, and the significant potential of plasma–arc atomization (PA) technology for obtaining spherical granules is shown.

In the second section, the characteristics of the raw materials for obtaining composite powders and metal powder wires for PS are given. Intermetallic materials of the Fe–Al system and metal–ceramic materials of the TiAl–non–metallic refractory compounds (NMRC), Fe–WC and Fe–B₄C systems were chosen for the research. The characteristics of the equipment for the production of intermetallic and metal–ceramic powders by the MCS method and for the production of multifunctional coatings and spherical granules by PS using plasma torch with subsonic and supersonic modes of subsonic plasma flow are given. Methods of researching the properties of composite powders and determining the coefficient of sphericity of the obtained granules are presented. Presented methods for researching the microstructure, phase analysis and technological properties of coatings: microhardness, microindentation, tribotechnical, corrosion properties, heat resistance.

The third chapter is devoted to the materials science analysis of phase equilibrium diagrams of multicomponent metal–ceramic "TiAl–NMRC" and intermetallic "Fe–Al" systems. A thermodynamic evaluation of the interphase interaction of components in the "TiAl–NMRC" and "Fe–Al" systems was carried out, and thermodynamic parameters were determined for intermetallic alloys, as well as for solid solutions and the amorphous state in the Fe–Al and Ti–Al binary systems. Considering the obtained results, the compositions of the powder charge for the MCS process were selected.

The sequence of structural and phase transformations in the MCS process of metal– ceramic TiAl–NMRC and intermetallic Fe–Al systems was studied. It was established that the process of synthesis of new phases takes place in several stages: grinding, "cold" welding of the original powder particles with each other with the formation of conglomerates – the formation of conglomerates in a layered structure – the acquisition of a homogeneous structure and the synthesis of new phases. The process of synthesis of new phases in the MCS process was analyzed by studying the change in the size of crystallites depending on the time of mixing of the mixture in the planetary mill. The obtained composite powders of the "TiAl–NMRC" and "Fe–Al" systems were evaluated (average particle size, bulk density, fluidity). It was established that the obtained powders lack fluidity, and for their further use in the PS technology, a technology for obtaining conglomerates that meet these requirements was developed.

The fourth chapter analyzes the thermal processes that occur during heating and melting of multicomponent metal–ceramic and intermetallic powders in the plasma flow. Melting difficulty parameters were calculated and, based on the obtained data, the process of their heating and movement in the plasma jet was studied, the optimal parameters of PS were determined – the use of an argon–nitrogen mixture as a plasma–forming gas; spray distance, depending on the type of sprayed material, 80–120 mm; the current strength for metal–ceramic powders is 600A, and for intermetallic – 400–500A.

The process of spheroidization of cermet and intermetallic powder particles was investigated. It was established that during spraying of intermetallic powders, ~95% of the obtained granules have a spherical shape, and because of their interaction with oxygen–containing zones, Al_2O_3 oxide films are formed on the surface of the granules. When metal–ceramic powders are sprayed, the share of spherical granules is 60–70%, and because of the particles passing through the stages of melting, the synthesis of new phases takes place – carbides, borides, silicides and oxides of titanium and aluminum. As a result of coagulation of particles during their passage through the plasma jet, the size of the granules in comparison with the original powder increases by 2 times for intermetallic materials and by 6–18 times for metal–ceramic ones.

In the fifth chapter, experimental studies of PW dispersion processes and comparison of the obtained results with the mathematical model of particle spheroidization were carried out. The conducted research made it possible to establish that the error between theoretical and experimental data depends on the fraction and for the main fraction this value does not exceed 30%, which allows predicting the fractional composition of particles with a good accuracy.

Structural and phase transformations during PW heating were studied and it was established that when heating the intermetallic PW of the Fe–Al system, there is an

endothermic effect associated with the melting of the PW components and an exothermic effect indicating the synthesis of phases because of the interaction of the components. The heating process of metal–ceramic PW with WC–Co and WC fillers has a common character – endothermic bends are associated with magnetic transformations and eutectic melting.

The influence of the parameters of the PS and the type of PW filler on the properties of spheroidized granules was analyzed. It was established that an increase in the current during sputtering of the PW of the Fe–Al system will lead to a change in the integral chemical composition of the molten zone at the end of the wire from Fe₃Al at 180A to FeAl at 270A and to a decrease in the average size of the granules from 144 μ m to 115 μ m, respectively. When dispersing metal–ceramic PWs, the size of the granules and the coefficient of sphericity are affected by the ceramic filler of the wire. It was found that the addition of refractory nanomodifiers to the ceramic filler leads to a decrease in the average size of the granules by 1.1–1.4 times.

The sixth chapter is devoted to the analysis of processes of formation of coatings on the basis and experimental research of the structure and phase composition of intermetallic and metal–ceramic coatings. The behavior of molten particles of the Fe–Al system powder after contact with the base was studied and it was established that the presence of intermetallic phases worsens the spreading of molten particles on the surface by 21–28%. The temperature in the "particle–substrate" contact and the residual stresses were evaluated, and the influence of the sputtered material and the composition of the base on these factors was established.

Structural and phase transformations in the PS process of powder mixtures of the Fe–Al system, powders of the Fe–Al and TiAl–NMRC systems, which were obtained by the MCS and PW systems: Fe–Al, Fe–WC, Fe–B₄C, were studied. It was established that the formation of intermetallic coatings is affected by the composition of the sprayed material and the spraying mode. The use of mechanical mixtures does not lead to the formation of intermetallic coatings. When using powders of the Fe–Al system, which were obtained by the MCS method, during subsonic sputtering, the intermetallic structure is preserved in the coatings, while during supersonic PS, solid solutions based on α –Fe

are formed in the coatings. It was established that to obtain metal–ceramic coatings with a dense and uniform structure, it is necessary to use the supersonic method of PS.

In the seventh chapter, the properties of the obtained coatings are given, and the development of experimental and industrial technologies for their practical implementation is carried out based on the obtained results. It was established that intermetallic coatings of the Fe–Al system belong to the group of macrocrystalline coatings, and metal–ceramic coatings of the TiAl–NMRC system, depending on the base, to the group of microcrystalline materials with a heterophase structure for AISI 1008 and AA5154 bases and with a micro–nanocrystalline structure for the Grade 5 base. The coatings are resistant to gas abrasive wear, both at room temperature and at elevated temperature – 550 °C. The effect of porosity and microhardness of metal–ceramic coatings of the TiAl–NMRC system on the intensity of gas abrasive wear was determined.

The results obtained in the dissertation are a theoretical generalization and a basis for solving an important scientific and practical problem of industrial importance – namely, to ensure high competitiveness in the production of spherical granules for additive technologies and the application of multifunctional coatings to improve the operational characteristics of machine parts and mechanisms.

Key words: intermetallic coatings, metal–ceramic coatings, mechanochemical synthesis, plasma–arc spraying, metal powder wire, nanomodifier, coefficient of sphericity, braid; structural and phase transformations, heat resistance

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті проіндексовані в міжнародних наукометричних базах даних:

1. Peculiarities of the plasma-arc atomization of solid and flux-cored wires / I. Krivtsun, V. Korzhyk, S. Gao, D. Strohonov, **O. Burlachenko**, X. Wang, O. Demianov. *Welding and related technologies*. : Proceedings of the VIIth international conference on welding and related technologies (WRT 2024), Yaremche, 7–10 October 2024 / ed. by I. Krivtsun et al. Abingdon, 2025. P. 75–78. DOI: <u>10.1201/9781003518518-16</u>.

2. **Burlachenko O.**, Vigilianska N., Senderowski C. (2024). Cermet Powders Based on TiAl Intermetallic for Thermal Spraying. *Materials Science Forum*, Vol. 1113, pp. 77–85. DOI: <u>https://doi.org/10.4028/p-7ris3b</u>.

3. Korzhyk V., **Burlachenko O.**, Strohonov D., Fialko N., Kharlamov M., Grishchenko O., Peleshenko S. (2023). Effect of the technological parameters of plasmaarc spraying of flux-cored wire on the structure and properties of intermetallide coatings based on Fe₃Al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Vol. 1 No. 12 (121), pp.6–15. DOI: <u>https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.274062</u>.

4. Senderowski C., Vigilianska N., **Burlachenko O**., Grishchenko O., Murashov A., Stepanyuk S. (2023). Effect of APS Spraying Parameters on the Microstructure Formation of Fe₃Al Intermetallics Coatings Using Mechanochemically Synthesized Nanocrystalline Fe-Al Powders. *Materials*, Vol.16(4), P.1669; DOI: <u>https://doi.org/10.3390/ma16041669</u>.

5. Borisova, A.L., Timofeeva, I.I., Vasil'kovskaya, M.A., **Burlachenko A. N.**, Tsymbalistaya T. V. (2015). Structural and Phase Transformations in Fe–Al Intermetallic Powders During Mechanochemical Sintering. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol.54, pp.490–496. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s11106-015-9740-5</u>.

Статті в наукових фахових виданнях України:

6. Коржик В.М., Бурлаченко О.М., Грищенко О.П., Завдовєєв А.В., Войтенко О.М. (2024). Розробка гібридної технології отримання сферичних порошків із дротових матеріалів з використанням високошвидкісних плазмових струменів та електричної дуги. *Сучасна електрометалургія*, № 3, С. 36-44. https://doi.org/10.37434/sem2024.03.05.

7. Коржик В.М., Строгонов Д.В., **Бурлаченко О.М**., Войтенко О.М., Куницький Д.В. (2023). Розвиток плазмово-дугових технологій отримання сферичних гранул для адитивного виробництва і гранульної металургії. *Автоматичне зварювання*, № 11, С. 37-52. DOI: https://doi.org/10.37434/as2023.11.04.

8. Коржик В.М., Гринюк А.А., Хаскін В.Ю., Войтенко О.М., Бурлаченко О.М., Хуан О.О. (2023). Плазмово-дугові технології адитивного наплавлення (3D друку) просторових металевих виробів: досвід застосування і нові можливості. *Автоматичне зварювання*, № 11, С. 5-22. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/as2023.11.01</u>.

9. Грищенко О.П., Вігілянська Н.В., Бурлаченко О.М., Сендеровскі Ц., Горбань В.Ф. (2023). Дослідження впливу тривалості часу механо-хімічного синтезу наноструктурного порошку (Fe, Ti)₃Al на характеристики плазмових покриттів *Автоматичне зварювання*, № 10, C. 60-65. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/as2023.10.08</u>.

10. Коржик В.М., Строгонов Д.В., **Бурлаченко О.М.**, Ганущак О.В., Войтенко О.М. (2023). Установка нового покоління для плазмоводугового нанесення покриттів і розпилення струмопровідних дротових матеріалів. *Сучасна* електрометалургія, № 3, С. 19-27. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/sem2023.03.04</u>.

11. Коржик В.М., Строгонов Д.В., **Бурлаченко О.М.**, Тунік А.Ю., Ганущак О.В., Грищенко О.П. (2023). Ефективність процесу плазмово-дугової сферодизації струмопровідного титанового дроту. *Сучасна електрометалургія*, № 1, С. 1-9. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/sem2023.01.05</u>.

12. Борисов Ю. С., **Бурлаченко О. М.**, Вігілянська Н. В., Сендеровскі Ц. (2022). Дослідження впливу попередньої активації порошку TiAl на процес механохімічного синтезу інтерметаліду (Fe,Ti)₃Al. *Автоматичне зварювання*, № 11, С. 52-56. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/as2022.11.08</u>.

13. Борисов Ю.С., Вігілянська Н.В., Коломицев М.В., Янцевич К.В., **Бурлаченко О.М.**, Цимбаліста Т.В. (2022). Формування композиційних покриттів методом надзвукового плазмового напилення порошків на основі інтерметаліду ТіАІ з неметалевими тугоплавкими сполуками SiC та Si₃N₄. *Автоматичне зварювання*, № 6, С. 17-22. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/as2022.06.03</u>. 14. Строгонов Д.В., Коржик В.М., Цзянлун I, Тунік А.Ю., **Бурлаченко О.М.**, Альошин А.О. (2022). Вплив параметрів процесу плазмоводугової сферодизації струмопровідного дроту із низьковуглецевої сталі на гранулометричний склад отриманих порошків. *Сучасна електрометалургія*, №3, С.29–37. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/sem2022.03.05</u>.

15. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Бурлаченко О.М., Цимбалистая Т.В., Васильковская М.А., Биба Є.Г. (2021). Композиційні порошки на основі аморфізуючого сплаву FeMoNiCrB з добавками тугоплавких сполук для газотермічного нанесення покриттів. *Автоматичне зварювання*, № 11, С. 44-53. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/as2021.11.08</u>.

16. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Вігілянська Н.В., Дем'янов І.А., **Бурлаченко О.М.** (2021). Електродугове напилення інтерметалідних Fe–Al покриттів з використанням різнорідних суцільних та порошкових дротів. *Автоматичне зварювання*, № 3, С. 17-22. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/as2021.03.03</u>.

17. Ageev M., Solovuch E., Lopata V., **Burlachenko O**., Vihilianska N. (2021). Study influence factors of the spraying process on the properties of electric arc spraying coatings. *Problems of Tribology*, 26(1/99), pp. 74–83. DOI: <u>https://doi.org/10.31891/2079-1372-2021-99-1-74-83</u>.

18. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., **Бурлаченко А.Н.**, Цымбалистая Т.В., Сендеровски Ц. (2017). Структура и свойства легированных порошков на основе интерметаллида Fe₃Al для газотермического напыления, полученных методом механохимического синтеза. *Автоматическая сварка*, № 9, С. 40-47. DOI: <u>https://doi.org/10.15407/as2017.09.06</u>.

19. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Астахов Е.А., Цимбалистая Т.В., **Бурлаченко А.Н.**, Васильковская М.А., Кильдий А.И. (2017). Детонационные покрытия из порошков интерметаллидов системы Fe–Al, полученных методом механохимического синтеза. *Автоматическая сварка*, №4, С. 25-31. DOI: <u>https://doi.org/10.15407/as2017.04.05</u>.

20. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Астахов Е.А., **Бурлаченко А.Н.**, Ипатова З.Г., Горбань В.Ф. (2014). Детонационные покрытия из композиционного порошка ферромолибден–карбид кремния, полученного методом механохимического синтеза. *Автоматическая сварка*, № 3, С.28-35.

Статті в іноземних наукових фахових виданнях:

21. Strohonov D., Tereshchenko O., **Burlachenko O.**, Korzhyk V., Ganushchak O., Konoreva O. (2024). The technology of plasma-arc atomization of current-carrying solid wires for titanium powder production. *Sciences of Europe*, № 147, pp. 116–119. DOI: <u>https://doi.org/10.5281/zenodo.13382721</u>.

22. Tereshchenko O., **Burlachenko O.**, Strohonov D., Korzhyk V., Demianov O. (2024). Analysis of the process of plasma-arc atomization of wires to produce spherical granulated powder materials. *Colloquium-journal*, №22 (215), pp.20-23. DOI: <u>https://doi.org/10.5281/zenodo.13293958</u>.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

23. Kryvtsun I., Korzhyk V., Gao Sh., Strohonov D., **Burlachenko O.**, Wang X., Demianov O. Analysis of the peculiarities of the melting and atomization processes of current-carrying compact and flux-cored wires in plasma arc-spherodization. Матеріали міжнародної конференції «Зварювання та споріднені технології» (WRT 2024), 7-10 жовтня 2024, Яремче, Україна, pp....

24. Senderowski C., Vigilianska N., **Burlachenko O.**, Zasada D. Effect of structure ordering on the abrasive wear of Fe-Al (B2) type intermetallic coatings after D-gun spraying and high-temperature annealing. 5th International Conference on *Materials Design and Applications*, July 4-5, 2024, Porto, Portugal, p. 124.

25. **Burlachenko O.**, Vigilianska N., Senderowski C. Cermet powders based on TiAl intermetallide for thermal spraying. 8th International Materials Science Conference *HighMatTech*-2023, October 2-6, 2023 Kyiv, Ukraine, p. 56.

26. Коржик В.М., Гринюк А.А., Хаскін В.Ю., Войтенко О.М., Бурлаченко О.М., Хуан О.О. Плазмово-дугові технології адитивного наплавлення (3D друку) просторових металевих виробів: досвід застосування і нові можливості. Науковотехнічна конференція *сучасні напрями розвитку адитивних технологій*, 27 листопада 2023, Київ, 47с. С.13.

27. Коржик В.М., Строгонов Д.В., Бурлаченко О.М., Войтенко О.М. Тенденції розвитку плазмово-дугових технологій отримання сферичних гранул і порошків для адитивного виробництва і гранульної металургії. Науково-технічна конференція *Сучасні напрями розвитку адитивних технологій*, 27 листопада 2023, Київ, Україна. С.14.

28. Коржик В.М., Строгонов Д.В., Бурлаченко О.М., Грищенко О.П., Щерецький В.О. Застосування технології плазмового-дугового розпилення прутків та дротяних матеріалів на зворотній полярності. *Зварювання та технічна діагностика для відновлення економіки України*: Тези допов. наук. конф. під ред. О.Т. Зельніченка. Київ: Міжнародна Асоціація «Зварювання», 17 листопада 2022. 66 с. С.39.

29. Коржик В.М., Бурлаченко О.М., Вігілянська Н.В., Грищенко О.П., Коломицев М.В., Строгонов Д.В., Дем'янов І.А. Інтерметалідні покриття системи Fe–Al, які отримані методами газотермічного напилення. Зварювання та технічна діагностика для відновлення економіки України: Тези допов. наук. конф. під ред. О.Т. Зельніченка. Київ: Міжнародна Асоціація «Зварювання», 17 листопада 2022. 66 с. С.38.

30. Vigilianska N., **Burlachenko O.**, Kolomytsev M., Grishchenko O. Investigation of the influence of supersonic plasma spraying parameters on the microstructure of CoNiCrAlY-coatings. *Science, innovations and education: problems and prospects*. Proceedings of the 7th International scientific and practical conference. CPN Publishing Group, February 9-11, 2022, Tokyo, Japan, pp. 196-201.

31. Vigilianska N., **Burlachenko O.**, Grishchenko O. Plasma sprayed nanocomposite coating of the FeTi-SiC system. Proceedings of the scholarly abstracts *«European Academy of Science and Research»*, January 16, 2022, Hamburg, Germany, p. 7.

32. Мікосянчик О.О., Шамрай В.Б., Кулижський В.М., Бурлаченко О.М., Лопата В.Н. Підвищення зносостійкості деталей сільскогосподарських машин. *Якість, стандартизація, контроль: теорія та практика*: Матеріали 21-ї Міжнародної науково-практичної конференції, 06–10 вересня 2021 р., м. Одеса. Київ: АТМ України, 2021. С.53-55.

33. Бурлаченко О.М., Вігілянська Н.В., Грищенко О.П. Керметні плазмові покриття з аморфною структурою. Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС – 2021) : матеріали тез доповідей XI міжнародної науково-практичної конференції, Чернігів, 26–27 травня 2021. У 2 т. Т. 2, С. 60.

34. Polishchuk D. V., Burlachenko O. M., Stepanchuk A. M. Impact of wear

resistance method abrasive wear covering from powder composition FeCrMoNiB-(Ti, Cr)C obtained mechanical alloying. Міжнародна наукова конференція «*Матеріали для роботи в екстремальних умовах* – 9», 18–19 грудня 2019, Київ, Україна, С. 59-61.

35. Polishchuk D.V., **Burlachenko O.M.**, Stepanchuk A.M. Preparation of composition powders by mechanical alloys and coatings. 6th International Conference *«HighMathTech»*, October 28-30, 2019, Kyiv, Ukraine, p.165.

36. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Бурлаченко А.Н., Вигилянская Н.В., Цимбалистая Т.В., Рупчев В.Л. Порошки для газотермического напыления покрытий, полученные методом обработки в высокоэнергетических шаровых мельницах. Міжнародна конференція «Зварювання та Споріднені Технології -Сьогодення і Майбутнє», 5-6 грудня 2018, Київ, Україна, С. 84-85.

37. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., **Бурлаченко А.Н.** Structure and properties of thermal sprayed coatings based on Fe-Al system intermetallics. 6TH International Samsonov Conference *«Material Science of Refractory Compounds»*, May 22-24, 2018, Kyiv, Ukraine). p. 155.

38. Борисова А.Л., Тимофеева И.И., Васильковская М.А., Бурлаченко А.Н., Цымбалистая Т.В. Фазовые и структурные превращения при формировании порошков интерметаллидов системы Fe-Al методом МХС. 4-я международная Самсоновская конференция «*Материаловедение тугоплавких соединений*», 21-23 мая 2014, Киев, Украина, С. 106.

39. Борисов Ю.С., Рупчев В.Л., Бурлаченко А.Н., Борисова А.Л., Адеева И., Туник А.Ю. Композиционные порошки для ГТН Fe-Cr-SiC, полученные методом МХС. Структура и свойства. Международная конференция «Сварка и родственные технологии – настоящее и будущее», 25-26 ноября 2013, Киев, Украина, С. 166-167.

40. Бурлаченко А.Н. Получение композиционных порошков системы «Ферросплав-SiC» для газотермического напыления покрытий методом механохимического синтеза. VII Всеукраїнська науково-технічна конференція молодих учених та спеціалістів «Зварювання та спорідненні процеси і технології», 22-24 мая 2013, Киев, Украина, С. 87.

41. Борисов Ю.С., Астахов Е.А., Борисова А.Л., Кильдий А.И., Рупчев В.Л.,

Адеева Л.И., Бурлаченко А.Н., Вигилянская Н.В., Туник А.Ю. Структура и фазовый состав детонационных композиционных покрытий из композиционного порошка FeTi-SiC, полученного методом механохимического синтеза. III Международная Конференция «*HighMatTech*», 3-7 октября 2011, Киев, Украина, С. 399.

42. Ю.С., Астахов E.A., Ипатова З.Г., Борисов Рупчев В.Л., Бурлаченко А.Н., Янцевич К.В. Коррозионная стойкость детонационных покрытий системы Fe-Cr-SiC в различных агрессивных средах. Х міжнародна конференція-виставка «Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів», 8-11 червня 2010, Львів, Україна, С. 27.

43. Спосіб плазмово-дугового напилення покриттів струмопровідним дротом. Патент КНР на винахід CN114351078B China: C23C 4/134 (2016 .01), C23C 4/131(2016 .01), C23C 4/06 (2016 .01) / Ван Сюебін, Коржик В., Ле Вангун, Чжан Ханг, Хаскін В., Фіалко Н., Дем'янов О., Щерецький В., Строгонов Д., Бурлаченко О. №. CN202111581484.X; зареєстровано: 22.12.2021; опубліковано: 22.03.2024.

44. Спосіб гібридного плазмово-електродугового розпилення дротяних матеріалів. Патент КНР на винахід CN115740471A China: B22F 9/08 (2006 .01), B22F 1/052 (2022 .01) / Сюй Мучжун, Коржик В., Чао Тін, Лю Цзіган, Строгонов Д., Бурлаченко О., Дем'янов О. №. CN202211660902.9; зареєстровано: 23.12.2022; опубліковано: 07.03.2023.

3MICT

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	26
ВСТУП	28
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ ДОСВІД РОЗРОБЛЕННЯ МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ТА ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ ТА ОТРИМАННЯ ОБ'ЄМНИХ ВИРОБІВ	38
1.1 Досвід розроблення металокерамічних та інтерметалідних порошкових матеріалів, нові перспективи їх застосування для отримання покриттів та об'ємних виробів	38
1.2 Аналіз сучасного стану розроблення нанокомпозитних матеріалів і покриттів з них	42
1.3 Характеристика технологій для нанесення покриттів методами газотермічного напилення	50
1.3.1 Газополуменеве напилення	52
1.3.2 Детонаційне напилення	53
1.3.3 Електродугове напилення	54
1.3.4 Плазмово-дугове напилення	55
1.4 Критичний огляд технологій 3D-друку металевих та композиційних об'ємних виробів та вимоги до вихідних матеріалів	58
1.4.1 Газове розпилення	60
1.4.2 Індукційне плавлення електроду з розпиленням газом	61
1.4.3 Плазмове розпилення	62
1.4.4 Відцентрове плазмове розпилення електроду	64
1.4.5 Індукційна плазмова сфероїдизація	68
1.5 Мета і завдання дослідження	70
Висновки до розділу 1	72
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ І МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ	74
2.1 Характеристики вихідних матеріалів	74
2.1.1 Порошкові матеріали	74
2.1.2 Металопорошкові дроти	77
2.2 Устаткування для отримання порошків методом механохімічного синтезу	81

	2.3 Лабораторне устаткування для плазмово-дугового напилення	0.4	
	з метою сфероідизації порошків та нанесення покриттів	84	
	2.4 Методика математичного планування експерименту	90	
	2.5 Методики дослідження технологічних властивостей порошків		
	2.6 Методики дослідження процесу отримання гранул методом плазмово-дугового розпилення	91	
	2.7 Дослідження покриттів, отриманих методами плазмово- дугового напилення		
	2.7.1 Методика дослідження мікроструктури та фазового складу покриттів		
	2.7.2 Методика визначення мікротвердості покриттів	95	
	2.7.3 Мікроіндентування	95	
	2.7.4 Методика визначення трибологічних характеристик покриттів	96	
	2.7.4.1 Газоабразивна зносостійкість	96	
	2.7.4.2 Ерозійна зносостійкість	99	
	2.7.4.3 Абразивна зносостійкість	99	
	2.7.4.4 Зносостійкість покриттів в умовах тертя-ковзання	101	
	2.7.5 Методика дослідження жаростійкості	101	
	2.7.6 Методика корозійного дослідження покриттів	102	
	Висновки до розділу 2		
РОЗДІЛ З РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ТА ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ ПОРОШКІВ МЕТОДОМ МЕХАНОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ			
	3.1 Матеріалознавчий аналіз діаграм фазової рівноваги багатокомпонентних металокерамічних та інтерметалідних систем	107	
	3.1.1 Багатокомпонентні інтерметалідні системи на основі алюмініду заліза	107	
	3.1.2 Багатокомпонентні системи за участю алюмініду титану та неметалевих тугоплавких сполук	110	
	3.2 Термодинамічна оцінка міжфазної взаємодії компонентів в металокерамічних та інтерметалідних системах		
	3.3 Дослідження структурно-фазових перетворень в металокерамічних та інтерметалідних системах в процесі механохімічного синтезу	124	

		3.3.1 Інтерметалідні порошки системи Fe-Al	124
		3.3.2 Інтерметалідний порошок Fe ₃ Al, легований титаном	128
		3.3.3 Взаємодія Fe з механоактивованим TiAl	132
		3.3.4 Порошки системи TiAl-HTC, де HTC – B_4C , BN, SiC, Si_3N_4	134
		3.3.5 Оцінка технологічних властивостей отриманих порошків	141
	Ви	сновки до розділу 3	144
Р С М	ОЗД ФЕ ІЕТ РИ	ЦЛ 4 СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА РОЇДИЗАЦІЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ АЛОКЕРАМІЧНИХ ТА ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ ПОРОШКІВ ЇХ НАГРІВІ ТА РОЗПИЛЕННІ ПЛАЗМОВИМИ	
C	TP	УМЕНЯМИ	146
	4.1 бал пој	Аналіз теплових процесів при нагріві та розплавленні гатокомпонентних металокерамічних та інтерметалідних рошків у плазмовому потоці	146
	4.2 ме роз	Сфероїдизація та фазові перетворення в багатокомпонентних талокерамічних та інтерметалідних порошках при їх нагріві та впиленні плазмовими струменями	153
	4.3 бал пр	Закономірності формування гранулометричного складу в сатокомпонентних металокерамічних та інтерметалідних гранулах и їх сфероїдизації в плазмових струменях	164
	Ви	сновки до розділу 4	170
РОЗДІЛ 5 СФЕРОЇДИЗАЦІЯ ПРИ ВИСОКОШВІДКИСНОМУ ПЛАЗМОВО-ДУГОВОМУ РОЗПИЛЕННІ МЕТАЛОПОРОШКОВИХ ДРОТІВ НА ОСНОВІ МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ТА ІНТЕРМЕТАЛІЛНИХ СИСТЕМ			172
	5.1 та	Аналіз фізичних явищ, що відбувається під час диспергування сфероїдизації металопорошкових дротів у плазмовому потоці	172
		5.1.1 Нагрівання і плавлення дроту-аноду при плазмово- дуговому розпилюванні	173
		5.1.2 Особливості процесу теплопереносу в металопорошкових прутках і дротах	178
	5.2 пла	Математична модель процесу сфероїдизації частинок при азмово-дуговому розпиленні металопорошкових дротів	180
	5.3 ди	С Теоретичний аналіз газодинамічних і теплових процесів спергування металопорошкового дроту плазмовим струменем	185
	5.4 ме	Експериментальне дослідження процесів плавлення галопорошкових дротів та формування структури і фазового	188

складу отриманих гранул при високошвидкісному плазмово- дуговому розпиленні металопорошкових дротів на основі металокерамічних та інтерметалідних систем		
5.4.1 Аналіз особливостей процесів плав. металопорошкових дротів при плазмовому розпиленні	лення 188	
5.4.2 Структурно-фазові перетворення в процесі нагрії металопорошкових дротів	вання 192	
5.5 Вплив параметрів процесу високошвидкісного плазмово- дугового розпилення на структуру та властивості сфероїдизованих дисперсних гранул		
5.5.1 Вплив технологічних параметрів високошвидкі плазмово-дугового розпилення на фазову взаємодію компон при плавленні дроту	сного нентів 201	
5.5.2 Особливості мікроструктури та властивості гротриманих методом високошвидкісного плазмово-дугрозпилення	ранул тового 203	
5.5.2.1 Дослідження гранул, отрим високошвидкісним плазмово-дуговим розпилення середовищі аргону	маних м у 204	
5.5.2.2 Дослідження гранул, отрим високошвидкісним плазмово-дуговим розпилення середовищі повітря	маних м у 210	
5.6 Вплив тугоплавких наномодифікаторів в металопорошкових дротах із керамічними наповнювачами на структуру та гранулометричний склад отриманих гранул		
Висновки до розділу 5	217	
РОЗДІЛ 6 ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ТА ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ ПОКРИТТІВ ЗАЛЕЖНО ВІД ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРІАЛІВ ТА УМОВ		
6.1 Розрахунково-теоретичний аналіз особливостей пр	ollecv	
формування покриттів на поверхні основи		
6.1.1 Взаємодія поодиноких напилюваних частино поверхнею основи	ок з 220	
6.1.2 Взаємодія сукупності напилюваних частинок з основ	ою 222	
6.1.3 Аналіз процесу контактної взаємодії розплавл частинок металокерамічних та інтерметалідних порош поверхнею основи	лених ків з 229	

	6.2		Управління формуванням залишкових напружень	235
	6.3]	озроблення наукових засад управління структурою та	
	фа скл	зови тало	им складом 13 металокерамичними интерметалидними в умовах плазмово-лугового напилювання	240
	•10	6.3	1 Нанесення покриттів із порошків	240
			6.3.1.1. Інтерметалідні покриття системи Fe-Al	240
			6.3.1.2. Металокерамічні покриття системи TiAl-	
			неметалеві тугоплавкі сполуки	250
		6.3	.2 Нанесення покриттів із металопорошкових дротів	264
			6.3.2.1. Інтерметалідні покриття системи Fe-Al	264
			6.3.2.2. Металокерамічні покриття	273
			а. Структура та фазовий склад плазмових покриттів, отриманих з ПД з наповнювачем WC	273
			б. Структура та фазовий склад плазмових покриттів, отриманих з ПД з наповнювачем WC+0,5 % ZrO ₂	277
			в. Дослідження структури та фазового складу плазмових покриттів, отриманих з ПД Fe-(WC+0,5 %NbC)	281
			г. Структура та фазовий склад плазмових покриттів, отриманих з ПД з наповнювачем WC-Co	284
			д Структура та фазовий склад плазмових покриттів, отриманих з ПД з наповнювачем B ₄ C і B ₄ C+ZrO ₂	287
	Ви	сно	вки до розділу б	293
Р М П Р	03) 1AT 1PO EA,	ЦІЛ [ЕР] МИ ЛІЗ.	7 ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ОТРИМАНИХ АЛІВ І ПОКРИТТІВ, РОЗРОБЛЕННЯ ДОСЛІДНО- СЛОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ЇХ ПРАКТИЧНОЇ АЦІЇ	297
	7.1 зал	[іежі	Властивості металокерамічних та інтерметалідних покриттів ю від характеристик матеріалів та умов технології плазмово-	297
	ду	7 1	 Мікроіндентування та механічні впастивості 	297
		7.1	2. Зносостійкість покриттів	301
		/ • 1	7.1.2.1. Газоабразивна зносостійкість	301
			7.1.2.2. Абразивна зносостійкість	306
			7123 Зносостійкість покриттів в умовах тертя-	200
			ковзання	307
		7.1	.3 Жаростійкість	308

	7.1.3.1. Жаростійкість покриттів, відокремлених від основи	308
	7.1.3.2. Жаростійкість зразків з покриттями	309
	7.1.4 Корозійна стійкість	311
7.2 ком отр інт	Обґрунтування вибору складів для серійного випуску мпозиційних порошків та металопорошкових дротів для омання методами плазмового розпилення сфероїдизованих терметалідних і металокерамічних матеріалів	321
7.3 пор інт зно	Розроблення технічних умов на випуск композиційних рошків та металопорошкових дротів із металокерамічними та терметалідними наповнювачами для газотермічного напилення росостійких та жаростійких покриттів	322
7.4 нат ме:	Модернізація плазмового обладнання та розвиток технологій пилення покриттів та отримання сферичних гранул із галокерамічних та інтерметалідних матеріалів	325
	7.4.1 Розробка плазмотрона з мідним пустотілим анодом для генерування високоентальпійних надзвукових плазмових струменів із різних типів плазмоутворюючих газів	328
	7.4.2 Розробка плазмотрона нового покоління з підвищеними струмовим навантаженням для плазмово-дугового нанесення покриттів і розпилення струмопровідних металопорошкових дротів на основі металокерамічних та інтерметалідних систем	333
	7.4.3 Розроблення гібридної технології отримання сферичних гранул із металопорошкових дротів на основі металокерамічних та інтерметалідних систем з використанням високошвидкісних плазмових струменів та електричної дуги	337
7.5 атм пот і ін	Оптимізація параметрів камери розпилення з захисною мосферою з попереднім форвакуумуванням та зустрічним гоком газу для отримання сферичних гранул із металокерамічних итерметалідних матеріалів	339
7.6 дуг гра	Результати апробації та впровадження практичних плазмово- гових технологій нанесення покриттів та отримання сферичних нул із металокерамічних та інтерметалідних матеріалів	347
	7.6.1 Особливості розподілу гранулометричного складу сферичних гранул при плазмово-дуговому розпиленні металопорошкового дроту з використанням розроблених плазмотронів	347

		7.6.2 Результати апробації сферичного інтерметалідного порошку, отриманого плазмово-дуговим розпиленням металопорошкового дроту, для 3D друку	350
		7.6.3 Застосування плазмових покриттів із металопорошкового дроту з металокерамічним сердечником для підвищення довговічності штанг установок свердловинних насосів	353
		7.6.4 Застосування плазмових покриттів інтерметалідного типу з наномодифікаторами для захисту поверхонь нагріву труб сміттєспалювального обладнання	355
	Ви	сновки до розділу 7	357
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ			362
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖРЕЛ			365
ДОДАТКИ			404

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АТ – адитивні технології

ПДН – плазмово-дугове напилення

ПДР – плазмово-дугове розпилення

ДТА – диференціальний термічний аналіз

ГТН – газотермічне напилення

КМ – композиційний матеріал

СВС – самопоширюваний високотемпературний синтез

МХС – механохімічний синтез

КП – композиційні порошки

HVOF – High-Velocity Oxygen Fuel (високошвидкісне газополуменеве напилення)

ДН – детонаційне напилення

ЕДН – електродугове напилення

АТ – адитивні технології

SLM – Selective Laser Melting (селективне пряме лазерне плавлення)

EBM – Electron Beam Melting (електронно-променеве плавлення)

DMD – Direct Metal Deposition

LENS - Laser Engineered Net Shaping

HIP – Hot Isostatic Pressing (гаряче ізостатичне пресування)

CS – Cold Spraying (холодне газодинамічне напилення)

РСФА – рентгеноструктурний фазовий аналіз

ПД – металопорошковий дріт

ОКР – область когерентного розсіювання

ПАР – поверхнево-активні речовини

ВПДН – високошвидкісне плазмово-дугове напилення

РСМА – рентгеноспектральний мікроаналіз

ТХК – термопара хромель-копель

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

СВС – самопоширюючий високотемпературний синтез

- НТС неметалеві тугоплавкі сполуки
- МА механоактивація
- ПГ плазмоутворюючий газ
- ПС плазмовий струмінь
- ДПДР дозвукове плазмово-дугове розпилення
- КТР коефіцієнт термічного розширення
- НПГПН надзвукове повітряно-газове плазмове напилення
- ГПДР гібридне плазмово-дугове розпилення

ВСТУП

Актуальність роботи. Розвиток сучасної промисловості в передових країнах світу пов'язаний з розробкою нових типів матеріалів, що дозволяє підвищити надійність устаткування та зменшити витрати ресурсів та енергії. Рішення цієї задачі можливе завляки формуванню на поверхнях леталей захисних багатофункціональних покриттів, які характеризуються підвищеними значеннями твердості, жаро-, зносо-, корозійної стійкості методами газотермічного напилення. Іншою важливою тенденцією розвитку промисловості є застосування адитивних технологій (АТ), що вимагає створення гранульних матеріалів з підвищеним коефіцієнтом сферичності частинок. До матеріалів з комплексом унікальних фізико-хімічних і механічних властивостей відносяться інтерметалідні та металокерамічні сплави.

Кермети – металокерамічні гетерогенні композиційні матеріали з відносно малою взаємною розчинністю фаз. Основною вимогою до керметів є хімічна стабільність і можливість утворення зв'язку на межі фаз. В керметах найчастіше використовуються оксиди, карбіди, бориди та нітриди тугоплавких металів як керамічні фази, а в якості металевої фази – метали групи заліза або тугоплавкі метали – ванадій, молібден, вольфрам, ніобій і тантал. Кермети характеризуються високими значеннями жароміцності, зносостійкості, корозійної стійкості зі спеціальними електрофізичними властивостями.

Інтерес до інтерметалідних сплавів обумовлений їхньою можливістю використовуватися при підвищених температурах, зокрема в агресивних середовищах, таких як сірковмісні. Основні експлуатаційні характеристики таких сплавів вищі, ніж у жароміцних нікелевих сплавів, що робить їх одними з основних кандидатів для використання в таких галузях промисловості як авіакосмічна, нафтогазова, енергетична, машинобудування та ін. Основним недоліком цих сплавів є низька пластичність та опір до удару при кімнатній температурі, а також недостатній опір повзучості в умовах помірних температур. Це ускладнює отримання виробів з них традиційними металургійними способами (лиття, кування, прокатка) та обмежує області їх практичного застосування.

Розширення областей практичного використання інтерметалідних та металокерамічних матеріалів можливе завдяки їхньому використанню в таких

галузях промисловості, як адитивні технології та багатофункціональні захисні покриття на поверхнях деталей, отриманих методом газотермічного напилення. Ефективність їх використання значною мірою залежить від структури, фазового, гранулометричного та хімічного складу гранульних матеріалів та покриттів.

Серед сучасних методів газотермічного напилення захисних покриттів особливу увагу заслуговує технологія плазмово-дугового напилення (ПДН). Ця технологія, окрім формування на поверхні деталей захисного шару покриття із розплавлених частинок порошку заданого хімічного складу, також дозволяє отримувати гранули з підвищеним ступенем сферичності. Суттєвий внесок в дослідження процесу ПДН покриттів зробили як вітчизняні вчені (Борисов Ю. С., Коржик В.М., Петров С. В., Уманський О.П. та інші), так і низка закордонних дослідників.

Ефективність плазмово-дугової технології значною мірою залежить від структури, фазового та хімічного складу вихідних матеріалів. Для прогнозування процесів сфероїдизації частинок порошку та формування інтерметалідних та металокерамічних покриттів при ПДН необхідне розуміння фізико-хімічних процесів, що протікають у напилюваних частинках при її знаходженні у високотемпературному газовому струмені та в контактній зоні, вплив на неї газодинамічних та теплових процесів, адгезійно-когезійні зв'язки між затверділими частинками.

Таким чином, з метою створення технології отримання інтерметалідних та металокерамічних гранульних матеріалів з високим ступенем сферичності, а також для нанесення на поверхню деталей захисного шару покриття, які б відповідали сучасним вимогам експлуатації, необхідне вивчення окремих аспектів плазмоводугового розпилення (ПДР) інтерметалідних та металокерамічних матеріалів. Встановлення закономірностей сфероїдизації інтерметалідних і металокерамічних частинок порошку, а також формування багатофункціональних покриттів під час ПДН є актуальною науковою та практичною проблемою, що дозволить значно розширити практичне застосування цих матеріалів.

Зв'язок дисертації з науковими програмами. Робота виконана в Інституті електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, відповідно до планів науководослідних робіт, у яких автор приймав участь як виконавець, за такими

«Дослідження фізико-хімічних держбюджетними тематиками: процесів формування газотермічних і магнетронних Ті-Аl-покриттів з нанокомпозитною захисту поверхні Al- і Ті-сплавів від зношування і структурою для високотемпературної корозії» (№ ДР 0118U100492, 2019–2021); «Дослідження фізико-хімічних процесів формування та розробка наукових принципів отримання композиційних покриттів на базі сплавів і сполук з аморфною та нанокристалічною структурою» (№ ДР 0115U006705, 2016-2018); «Розробка принципів створення нових зносо- та жаростійких керметних покриттів з механічно легованих порошків для захисту поверхні легких сплавів» (№ ДР №0112U000623, 2013-2016); «Дослідження фізико-хімічних процесів формування та властивостей композиційних жаростійких покриттів на основі інтерметалідів Fe-Al» (*№ ДР* №0113U002031, 2013-2015). «Дослідити процеси формування газотермічних і магнетронних мікронанокомпозитних покриттів з підвищеними функціональними властивостями» (№ ДР №0110U002754, 2009–2012).

Мета роботи та задачі досліджень.

Мета роботи – встановлення закономірностей протікання структурнофазових перетворень в складових композиційних порошків та металопорошкових дротів систем «метал-метал» та «метал - безкиснева тугоплавка сполука» в процесі їх отримання або обробки в плазмових струменях і на їх основі створення наукових і технологічних засад отримання функціональних інтерметалідних та металокерамічних гранульних матеріалів і захисних покриттів з заданими характеристиками твердості, жаро-, зносо- та корозійної стійкості.

Для досягнення поставленої мети визначені наступні наукові та практичні завдання дослідження:

– визначити механізми, термодинамічні, кінетичні аспекти взаємодії компонентів при механохімічному синтезі металокерамічних та інтерметалідних порошків, а також при їх обробці в високотемпературних струменях в умовах ПДН;

– на основі математичного моделювання виконати прогнозування та експериментально дослідити процеси сфероїдизації дисперсних-крапель частинок при ПДР металокерамічних та інтерметалідних порошків та порошкових дротів, розробити технологічні основи управління гранулометричним складом отриманих сферичних гранульних матеріалів та мікроструктурою нанесених покриттів. визначити основні технологічні фактори ПДН, що впливають на структуру,
 фазовий склад і властивості покриттів із порошків та металопорошкових дротів із металокерамічними складовими;

 провести матеріалознавчий аналіз багатокомпонентних систем з участю заліза і алюмінію, розробити вміст порошків та металопорошкових дротів для отримання гранульних жаростійких матеріалів та покриттів інтерметалідного типу в умовах ПДН;

 – дослідити процеси формування покриттів з порошків і металопорошкових дротів на основі інтерметалідних систем, в залежності від характеристик вихідних матеріалів та методів і режимів ПДН, розробити підходи до управління структурою та властивостями отриманих гранул та покриттів;

– розробити практичні технології та обладнання для отримання методами ПДР гранульних матеріалів і нанесення захисних покриттів з підвищеними значеннями твердості, жаро-, зносо-, корозійної стійкості, здійснити їх апробацію для виготовлення методами 3D-друку об'ємних тривимірних виробів та для підвищення довговічності відповідальних вузлів і конструкцій, що працюють в умовах підвищених температурних навантажень, високотемпературної корозії та зношування.

Об'єкт дослідження – металокерамічні та інтерметалідні гранульні дисперсні матеріали і функціональні покриття, отримані за допомогою плазмово-дугової технології, процеси отримання методом плазмово-дугового розпилення металокерамічних та інтерметалідних гранул і покриттів.

Предмет дослідження – закономірності впливу ПДР, технологічних режимів на структуру та фазові перетворення в металокерамічних та інтерметалідних порошках, металопорошкових дротах та формування покриттів.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань використовували теоретичні та експериментальні методи дослідження. Порошкові матеріали отримували механохімічним синтезом. Плазмово-дугова сфероїдизація дисперсних і дротових матеріалів та напилення покриттів проводились за допомогою універсальної установки. Дослідження властивостей порошків та покриттів здійснювали з застосуванням стандартних методик металографічних, рентгенофазних, дюрометричних і диференціально-термічних (ДТА) досліджень. Отримані експериментальні дані обробляли з використанням статистичних методів.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Запропоновано новий підхід термодинамічних розрахунків у поєднані з напівемпіричною моделлю Міедема, що включає одночасну оцінку хімічного, пружного та структурного внеску в ентальпію утворення безперервного ряду твердих розчинів та переходу до аморфного стану для бінарних систем. З використанням даного підходу вперше здійснено прогнозування фазового складу і умов міжфазної взаємодії компонентів в порошкових сумішах Fe-Al, Ti-Al та TiAl-B₄C, TiAl-BN, TiAl-SiC, TiAl- Si₃N₄, як в процесі механохімічного синтезу при отриманні інтерметалідних або композиційних порошків, так і при їх нагріванні в високотемпературному плазмовому струмені.

2. Вперше запропоновано критерій визначення критичного розміру кристалітів $K_{\kappa p}$, що утворюються при обробці мікрометричних компонентів порошкових сумішей Fe+Ti+Al чи Fe+TiAl в процесі механохімічного синтезу. Досягнення певних значень даного критерію забезпечує формування заданого фазового складу синтезованих продуктів, а саме при: $K_{\kappa p} = 30...70$ нм - твердих розчинів Fe(Al) та Fe(Ti); $K_{\kappa p} < 30$ нм - інтерметалідної фази (Fe,Ti)₃Al.

3. Вперше показано можливість управління та підвищення параметра ступеню деформації розплавлених частинок інтерметалідних порошків системи Fe-Al при їх взаємодії з поверхнею основи в процесі плазмово-дугового напилення, шляхом легування порошків Mg i Ti при їх отриманні в процесі механохімічного синтезу.

4. Вперше встановлено факт утворення вторинної нанокристалічної процесі надшвидкого охолодження наноструктурованих структури В металокерамічних (TiAl-B₄C, TiAl-BN, TiAl-SiC, TiAl-Si₃N₄) та інтерметалідних (Fe-Al) порошків, отриманих механохімічним синтезом, при їх сфероїдизації в плазмових струменях та при плазмово-дуговому напиленні покриттів. При цьому в такої обробки середній розмір кристалітів сфероїдизованих процесі v наноструктурованих гранулах і напилених покриттях в середньому збільшується у 2-3 рази, в порівнянні із вихідними порошками.

5. Вперше визначені технологічні фактори (тепловміст, швидкість плазмового струменя, відносна тривалість процесу перебування в ньому частинок) процесу плазмово-дугового напилення покриттів із металокерамічних порошків системи «TiAl - безкисневі тугоплавкі сполуки», що були отримані методом механохімічного синтезу. На їх основі здійснено вибір оптимальних інтервалів технологічних режимів, які забезпечують формування покриттів з комплексом заданих характеристик (нанокристалічна структура, пористість <1...4%, мікротвердість >5,5 ГПа, підвищена зносостійкість тощо).

6. Отримало подальший розвиток уявлення про закономірності металургійної взаємодії між сталевою оболонкою і порошковими керамічними наповнювачами із безкисневих тугоплавких сполук (WC, B₄C, Cr₃C₂) та протікання структурно-фазових перетворень в металопорошкових дротах систем Fe-WC, Fe-B₄C, Fe-Cr₃C₂ Fe-Al-Cr₃C₂ в процесі їх нагріву і розпилення плазмовими струменями по схемі «дріт-анод». Підтверджена можливість отримання сферичних гранул і функціональних покриттів із складнолегованих сплавів систем Fe-W-C, Fe-Cr-C, Fe-B-C, Fe-Al-B-C.

7. Отримало подальший розвиток уявлення про закономірності плазмово-дуговому інтерметалідних фаз розпиленні утворення при струмопровідних металопорошкових дротів. Встановлено залежності зміни технологічних параметрів основних плазмово-дугового розпилення струмопровідного металопорошкового дроту системи Fe-Al (сили струму, швидкості подачі дроту, витрати плазмоутворюючого та супутнього газу), які дозволяють управляти фазовим складом отриманих інтерметалідних сферичних гранул та напилених покриттів (від Fe₃Al до FeAl).

Практичне значення одержаних результатів. На підставі проведених досліджень розроблено технологічні процеси отримання порошків інтерметалідних та металокерамічних порошків систем Fe–Al та TiAl–HTC методом механохімічного синтезу, що включають операції термодинамічні розрахунки з метою вибору складу вихідних порошкових сумішей, підготовка шихти, її обробка у високоенергетичному планетарному шаровому млині та конгломерування отриманих порошків, що забезпечує формування наноструктурних порошків із розмірами кристалітів 4–11,7 нм та технологічними властивостями, які дозволяють

їх використання в якості вихідних матеріалів для ПДР з метою отримання багатофункціональних покриттів та сферичних гранул для 3D друку.

Розроблено оптимальний хімічний склад композиційних металопорошкових дротів систем Fe-Al з порошковими наповнювачами на основі алюмінію та дротів із сталевою оболонкою з сердечником із керамічних B_4C , Cr_3C_2 , WC з нанорозмірними модифікаторами із тугоплавких сполук.

Створено новий плазмотрон із мідним пустотілим електродом для ПДН покриттів із композиційних інтерметалідних та металокерамічних порошків та отримання із них сферичних гранул для 3D друку. Такий плазмотрон забезпечує більш широкі можливості регулювання швидкості високотемпературного плазмового струменя при надзвукових режимах його витікання, універсальність у використанні різних типів плазмоутворюючих газів в широких межах регулювання ентальпії плазми для забезпечення розплавлення тугоплавких компонентів порошків з їх подальшим надшвидким охолодженням розплавлених часток для формуванням аморфної або нанокристалічної структури.

Розроблено установку нового покоління для плазмово-дугового нанесення покриттів і розпилення струмопровідних дротових матеріалів, особливістю якої є застосування плазмотрону із підвищеним струмовим навантаженням, із оптимізованими геометричними параметрами газорозрядної камери, сопла та систем обдуву плазмового струменю супутнім потоком газу, що дозволило підвищити ефективність нагріву металопорошкового дроту діаметром до 2,4 мм з наповнювачами із порошків тугоплавких сполук безкисневої кераміки, збільшити продуктивність процесу розпилення від 12 до 18 кг/год та отримувати високоякісні покриття з пористістю менше 1 %.

Розроблено дослідно-промислове обладнання для плазмово-дугової сфероїдизації інтерметалідних і металокерамічних порошків неправильної форми та розпилення металопорошкових дротів із керамічними порошковими наповнювачами з камерою з захисною атмосферою із газовою протитечією, яка дозволяє отримувати гранули в інтервалі 10–160 мкм з коефіцієнтом сферичності >0,86.

На прикладі сферичних гранул, отриманих за допомогою такого обладнання із металопорошкового дроту з інтегральним хімічним складом, який відповідає

інтерметаліду Fe₃Al, підтверджено перспективність їх використання в якості матеріалів для 3D друку об'ємних зразків методами адитивного лазерного наплавлення (Direct Energy Deposition – DED) і селективного лазерного плавлення SLM (Selective Laser Melting).

Розроблені рекомендації для промислового використання двох технологій ПДН покриттів із металопорошкових дротів Fe–Al для захисту труб пароперегрівачів сміттєєпалювального обладнання від високотемпературної корозії та газоабразивного (зольного) зношування.

Результати роботи впроваджені на підприємстві ТОВ «НВЦ «ПЛАЗЕР» (Україна) при організації промислового виробництва плазмово-дугової установки «PLAZER 50–PL–W», яка використовується в технологічних процесах отримання із дротових композиційних матеріалів (КМ) сферичних дрібнодисперсних гранул та нанесення захисних та спеціальних покриттів.

Достовірність результатів роботи. Рівень достовірності та обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, які сформульовані у дисертації, забезпечується використанням сучасних методів досліджень, обчислювальної i забезпечення, акредитованим техніки програмного випробувальним кількістю лабораторних статистично значимою зразків, устаткуванням, відповідністю аналітичних та експериментальних досліджень.

Особистий внесок автора. В дисертаційній роботі постановка i обгрунтування завдання досліджень, обрання наукових підходів і методів, аналіз і узагальнення отриманих експериментальних даних, формулювання наукової новизни, висновків і рекомендацій здійснено безпосередньо автором. Наукові і практичні положення, що винесені на захист дисертаційної роботи, отримані автором самостійно або в співавторстві у відповідності до наведеного списку опублікованих наукових праць. Основні результати роботи одержано здобувачем самостійно. У роботах, які було опубліковано у співавторстві, здобувачем виконано наступне: у [2, 4, 9, 12, 25, 29, 33-35, 40] - ідея та обґрунтування концепції експериментів, аналіз експериментальних даних, аналіз і узагальнення літературних даних, підготовка рукописів публікацій; у [7, 8, 17, 26-28, 32, 36] аналіз літературних даних, формулювання висновків, підготовка рукописів статей; у [15, 16, 24, 39] – матеріалознавчий аналіз, обґрунтування вибору складу порошкової шихті, проведення і узагальнення експериментальних даних, підготовка рукописів публікацій; у [1, 6, 10, 11, 14, 21-23, 30, 31, 43, 44] - аналіз і узагальнення впливу режимів напилення на властивості отриманих матеріалів, підготовка рукописів статей; у [3, 5, 13, 18, 19, 20, 37, 38, 41, 42] - підготовка та проведення експериментальних робіт з отримання порошків для ПДН та сферичних гранул, аналіз одержаних результатів, підготовка рукописів публікацій.

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати роботи представлені та обговорені на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях, зокрема на: Міжнародних конференціях «Зварювання та Споріднені Технології – Сьогодення і Майбутнє» (2013, 2018 рр., Київ, Україна); 6th International Conference «HighMathTech». (October 28–30, 2019, Kyiv, Ukraine); Міжнародній науковій конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 9» (18–19 грудня 2019, Київ, Україна); XI міжнародній науковопрактичній конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (26-27 травня 2021, Чернігів, Україна); 21-й міжнародній науковопрактичній конференції «Якість, стандартизація, контроль: теорія та практика» (06-10 вересня 2021, Одеса, Україна); Міжнародній науковопрактичній конференції «European Academy of Science and Research» (January 16, 2022, Hamburg, Germany); VII International scientific and practical conference «Science, innovations and education: problems and prospects» (February 9–11, 2022, Tokyo, Japan); Науковї конференції «Зварювання та технічна діагностика для відновлення економіки України» (17 листопада 2022, Київ, Україна); Науковотехнічній конференції «Сучасні напрями розвитку адитивних технологій» (27 листопада 2023, Київ, Україна); 8th International Materials Science Conference HighMatTech-2023 (October 2-6, 2023 Kyiv, Ukraine); International Samsonov Conference «Materials Science of Refractory Compounds» (May, 2014, 2018, Kyiv, Ukraine); 5th International Conference on Materials Design and Applications (July 4-5, 2024, Porto, Portugal); Міжнародній конференції «Зварювання та споріднені технології» (WRT 2024) (7-10 жовтня 2024, Яремче, Україна).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 44 наукових праць: 22 статті у наукових журналах (15 – у журналах, що входять до переліку наукових фахових видань МОН України; 5 – у видання, що входять до наукометричних баз
даних Scopus або Web of Science; 2 – в іноземних наукових фахових виданнях); 20 публікації у матеріалах міжнародних науково-технологічних конференціях, 2 патенти на винахід.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел з 371 найменувань на 40 сторінках. Загальний обсяг роботи становить 484 сторінок, дисертаційна робота викладена на 338 сторінках друкованого тексту, у тому числі 189 рисунків, 70 таблиці, та 331 сторінка основного тексту, 13 додатків.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ ДОСВІД РОЗРОБЛЕННЯ МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ТА ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ ТА ОТРИМАННЯ ОБ'ЄМНИХ ВИРОБІВ

1.1 Досвід розроблення металокерамічних та інтерметалідних порошкових матеріалів, нові перспективи їх застосування для отримання покриттів та об'ємних виробів

Особливість порошкової металургії – можливість створення композиційних матеріалів із сумішей порошків без стадій плавлення та лиття – відкриває великі перспективи для розробки нових матеріалів з різноманітним комплексом властивостей. Ці властивості можуть бути характерними як для металевих, так і для неметалевих компонентів, а також виникати внаслідок взаємодії гетерогенних високодисперсних систем в результаті чого ці матеріали знаходять широке застосування, зокрема, як вихідні матеріали для нанесення багатофункціональних покриттів методами газотермічного напилення (ГТН) на деталі, що працюють в умовах підвищеного зносу, агресивних середовищах, високих температур тощо.

В останні роки в сфері отримання покриттів з використанням порошкових матеріалів відбулися значні зміни, пов'язані з розробкою фундаментальних теоретичних основ і нових технологій, що створили передумови для розширення асортименту та сфери їх застосування.

Існуючі методи отримання порошків для ГТН можна розділити на механічні та фізико-хімічні [1]. Властивості отримуваних порошків залежать від вихідної сировини – це хімічний склад, розмір і форма частинок, стан їх поверхні тощо. Порошки одного й того ж самого складу, але отримані різними методами, можуть мати суттєво різні властивості.

Методами порошкової металургії створено значну групу нових композиційних матеріалів (КМ), до яких належать дисперсно-зміцненні та металокерамічні порошки, які широко застосовуються в різних конструкціях, що працюють в умовах підвищеного зносу, агресивних середовищ, високих температур тощо [2].

Прикладом дисперсно-зміцнених матеріалів є спечені алюмінієві порошки, які складаються з алюмінієвої основи з рівномірно розподіленими в ній частинками оксиду Al₂O₃. Об'ємна частка глинозему може варіюватися в межах 5–18%.

До металокерамічних порошків відносяться композиційні матеріали, основою яких можуть бути одна або кілька тугоплавких, жаростійких, твердих та абразивостійких керамічних фаз (карбіди, нітриди, бориди, алмаз, графіт та ін.), в якості металевої зв'язки застосовують сплави на основі нікелю, кобальту та хрому, а для виготовлення виробів на основі алмазу – сплави на основі міді. При виготовленні виробів матеріалів, армованих волокнами вольфраму, молібдену, берилію, сталі, бору, вуглецю, карбіду кремнію, в якості металевої основи використовують алюміній, магній, титан, нікель та кобальт [2]. В останні роки активно розробляються конструкційні матеріали на основі алюмінідів титану. Зростання інтересу до алюмінідів титану (TiAl, Ti₃Al) обумовлено їх унікальним поєднанням фізико-хімічних властивостей, таких як висока температура плавлення, мала щільність, високі модулі пружності, зростаюча межа плинності (для TiAl) при підвищенні температури, а також стійкість до окиснення і жароміцність.

Основні технологічні операції отримання металокерамічних порошків для ГТН полягають в приготуванні порошкової суміші заданого хімічного та гранулометричного складу, її змішування, спікання з подальшим подрібненням і розсівом. Останнім часом для отримання композиційних порошків широко застосовується технологія агломерації (розпилювальне сушіння) частинок < 5 мкм з подальшим їх спіканням. Отримані таким чином частинки характеризуються формою близькою до сферичної [3].

Інтерметалідні сплави на основі алюмінідів перехідних металів (Ni, Fe, Ti) мають ряд фізичних, механічних і корозійних властивостей, що вирізняють їх серед інших Ni-, Fe- та Ti-сплавів. Основними характеристиками таких сплавів є високі температури плавлення, висока теплопровідність, мала питома вага та високе

співвідношення міцності до щільності. Вони також демонструють стійкість до окиснення за високих температур (до 1000 °С і вище), навіть в агресивних середовищах, що містять сірку [4–9]. Особливу увагу серед цих інтерметалідів привернули алюмініди заліза, які почали розглядати як альтернативу жароміцним нікелевим сплавам. Конкурентоспроможність цих сплавів зумовлена доступністю та економічністю заліза як основного компонента.

На сьогодні для отримання інтерметалідних порошків Fe–Al широко використовується метод розпилення струменем аргону розплавів. Недоліком цього методу є труднощі, пов'язані з процесом виплавки сплавів, що мають різницю в температурах плавлення та високу екзотермічність реакції між Fe i Al. Це обмежило варіанти складів розпилених Fe–Al порошків, а високі витрати на виробництво призвели до їх високої ціни, що ускладнило практичне використання газотермічних покриттів, виготовлених на їх основі.

В Інституті технології сплавів і композитів Сілезького університету в Катовицях (Польща), освоєно отримання порошків інтерметалідів Fe–Al за допомогою явища саморуйнування відливок сплаву FeAl, що містять вуглець – «Peryferal cast iron» (наприклад, Fe–40Al–C, Fe–36Al–1,5C). Взаємодія з вологою викликає реакцію Al₄C₃+H₂O, в результаті якої утворюються Al(OH)₃ та CH₄. Це призводить до появи напружень у відливці, що викликає її руйнування на порошок з розміром частинок 100–300 мкм. Таким чином, отримуються порошки FeAl₄₀, FeAl₄₅, FeAl₅₀. Однак, недоліком є забруднення продукту оксидними сполуками (вміст O становить 3–15%) [10].

Простішим і менш витратним способом отримання порошків інтерметалідів є самопоширюваний високотемпературний синтез (CBC), який базується на екзотермічному ефекті, що виникає під час синтезу алюмінідів заліза в суміші вихідних компонентів (Fe та Al). Таким методом, у Сілезькому технологічному університеті в Польщі були отримані порошки Fe_xAl_y [11].

Сучасним методом отримання порошків з широким спектром складів є механохімічний синтез (МХС) [12]. Використання цієї технології дозволяє не лише розширити склади розроблюваних композицій, а й впливати на розмір зерна

отримуваних структур, що сприяє формуванню наноструктурних матеріалів. До класу матеріалів порошків, що можна отримати цим способом, входять і багато інтерметалідів, таких як NiAl, Ni₃Al, Fe₃Al та FeAl [13–17].

однією Шe перевагою технології MXC є можливість розробки композиційних металокерамічних матеріалів, а в даному випадку – композиційних порошків (КП) на основі інтерметалідів, зокрема алюмінідів титану. Такі інтерметаліди характеризуються низькою щільністю (3,9–4,2 г/см³), стійкістю до окиснення, високою питомою міцністю, низькою чутливістю до структурного укрупнення, гарним опором до повзучості [18–21]. Комбінація високої питомої міцності алюмінідів титану із зносостійкістю та високотемпературною стійкістю до окиснення керамічних включень дозволить суттєво розширити області практичного застосування металокерамічних КМ. На сьогодні в якості керамічних наповнювачів широко застосовуються такі тугоплавкі сполуки, як B₄C, BN, SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, Ti₅Si₃ [17–22].

Металокерамічні матеріали на основі алюмініду титану Ti_3Al з додаванням карбіду бору характеризуються підвищеними значеннями жаростійкості та зносостійкості [23], а додавання TiB_2 і Ti_5Si_3 призводить до збільшення модуля пружності, високотемпературної міцності на розтяг і пластичності [24]. Збільшення зносостійкості відбувається і при використанні в якості керамічних добавок – Si_3N_4 [22]. В роботі [25] зазначається, що силіциди титану, головним чином Ti_5Si_3 , покращують опір повзучості та стійкості до окиснення алюмінідів титану. Однак для збільшення в'язкості руйнування алюмінідів титану через крихкість силіцидів титану їх розмір повинен бути якомога дрібнішим.

Інтерметаліди алюмінідів заліза та металокерамічні матеріали на основі TiAl знаходять широке застосування в різних галузях промисловості: авіаційній, газовій та нафтопереробній, хімічній, а також в атомному та транспортному машинобудуванні. Проте низька пластичність за кімнатної температури та недостатня тріщиностійкість, обмежена стійкість до повзучості в умовах помірних температур, недостатня стійкість до окиснення, складнощі в отриманні готової продукції обмежують їхнє більш широке використання [5, 6, 26]. Застосування цих

матеріалів у якості захисних покриттів на поверхні деталей дозволяє значно розширити області їх застосування, а також підвищити експлуатаційні характеристики обладнання. Лідерами в області нанесення захисних покриттів у світі ϵ : Praxair Surface Technologies, TWI Ltd., TST Engineered Coating Solutions, Metallisation Ltd., Air Products & Chemicals, Flame Spray Coating Co., Oerlikon Metco, A&A Coatings, Curtis–Wright Corporation, Plasma–Tec, Inc. and White Engineering Surfaces та ін.

Дослідження у галузі газотермічного напилення інтерметалідних Fe–Alпокриттів пов'язанні з вивченням структури та властивостей покриттів [10, 27, 28]. Формування щільних інтерметалідних покриттів Fe₃Al і FeAl при високошвидкісному газополуменевому напилюванні (HVOF) сприяє підвищенню корозійної і зносостійкості [29]. В роботах [30–33] встановлений зв'язок між режимом HVOF напилення на властивості покриттів. Збільшення швидкості руху частинок завдяки підвищенню тиску в камері згоряння призводить до зниження частки нерозплавлених частинок від 31 до 6 ат.%, пористості від 7 до <0,5%, значення модуля пружності (E) зростає від 70 до 150 ГПа.

1.2 Аналіз сучасного стану розроблення нанокомпозитних матеріалів і покриттів з них

Наноматеріали – це речовини та композити речовин з нанометричними характеристичними розмірами (від 1 до 100 нм), що надають матеріалам сукупність механічних, хімічних, електрофізичних, оптичних, теплофізичних та інших властивостей, які визначаються проявом наномасштабних чинників [34]. Характер змін основних фізичних властивостей матеріалів при переході в область нанорозмірності представлений у табл. 1.1. Таблиця 1.1 – Зміна властивостей матеріалів при зменшенні розміру зерна [35]

Властивості матеріалів	Опис ефекту
Термічні	Зниження температури фазових переходів, у тому числі температури плавлення
Кінетичні	Аномально високі значення коефіцієнтів дифузії; різке зниження теплопровідності після досягнення деякого критичного розміру зерна
Електричні	Вищі електропровідність кераміки та опір металів; зростання діелектричної проникності із зменшенням зерна до деякого критичного розміру
Магнітні	Зростання коерцитивної сили із зменшенням зерна до певного критичного значення; суперпарамагнітна поведінка при розмірах зерна, менших за критичний
Оптичні	Збільшення поглинаючої здатності в ультрафіолетовій ділянці спектру зі зменшенням зерна; «блакитний зсув» спектру люмінесценції оксиду цинку, розмір зерна стає порівнянним із довжиною хвилі де Бройля.
Механічні	Підвищення межі плинності, твердості, в'язкості руйнування, зносостійкості; прояв надпластичності при високих температурах

До найважливіших причин прояву особливих властивостей наночастинок і наноструктурних матеріалів можна віднести [34]:

– у нанооб'єктах кількість приповерхневих або зернограничних атомів можливо порівняти з кількістю атомів, що знаходяться в об'ємі. Властивості атомів на поверхні відрізняються від властивостей атомів усередині об'єму речовини, внаслідок чого, із зростанням розміру частинок, змінюється важливе співвідношення (поверхня/об'єм) у цих умовах;

 – особливості будови приповерхневих (приграничних) областей породжують специфічні умови для зародження нових фаз і фазових переходів, утворення точкових дефектів, дислокаційних петель, двійників тощо;

 для нанооб'єктів сили лінійного та поверхневого натягу проявляються набагато сильніше, ніж для макрооб'єктів, тому що при віддаленні від поверхні в об'ємі твердого тіла ці сили значно слабшають; у нанооб'єктах велике значення набувають розмірні ефекти, зумовлені розсіюванням, рекомбінацією і відбиттям на границях об'єктів (йдеться про рух мікрочастинок);

– схильність ансамблів наночастинок і наноструктурних утворень до самоорганізації й самоскладання, що обумовлена їх високою рухливістю і міжмолекулярною взаємодією, причому роль останньої невпинно зростає зі зменшенням розмірів.

Наноматеріали за кількісною ознакою можна поділити на дві групи [34]:

– Наноструктуровані матеріали – матеріали, в яких усі морфологічні структурні елементи є нанорозмірними.

– Композиційні наноматеріали (нанокомпозити) – кількісний вміст наноелементів становить лише деяку частку. Водночас, групи поділяються на підгрупи за формою або структурою одного з наноелементів.

На сьогодні найпоширенішими є такі види нанорозмірних наповнювачів для композитних наноматеріалів [36]:

1. Вуглецеві нанотрубки та нановолокна, які включають одношарові та багатошарові нанотрубки; прості та графітизовані нановолокна та віскери, нанотрубки зі щепленими шарами та функціональними групами. В основному використовуються нанотрубки і нановолокна діаметром 1–20 нм, а також короткі, легко дисперговані в різних середовищах нанотрубки та нановолокна довжиною 0,5–2 мкм та діаметром 20–50 нм.

2. Металеві, оксидні та гідроксидні нанотрубки. Найбільш поширеними видами подібних нанонаповнювачів є B₄C, BN, LaF₃, SiC, TiS₂, MoS₂, ZrS₂. Довжина нанотрубок цього типу становить від 3 до 30 мкм, зовнішній діаметр – від 25 до 100 нм, внутрішній діаметр – від 10 до 80 нм. Також використовуються нанотрубки оксидів та гідроксидів металів (Y₂O₃, MgO, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, BaTiO₃, SrTiO₃), що мають довжину від 0,2 до 20 мкм, зовнішній діаметр – від 40 до 200 нм, внутрішній діаметр – від 15 до 150 нм.

3. Короткі нановолокна та наностержні, які можуть бути металевими (Ag, Bi, In), напівпровідниковими (Si, GaP, InP), нітридними (Si₃N₄) та оксидними (TiO₂).

4. Наночастинки сферичної чи нерегулярної форми. Матеріал частинок може бути різним: метали і сплави (Ag, Au, Pt, Pd, Al, Cr, Cu, W, Mo, Ni, Fe, Cu-Zn, Fe-Ni, W-Cu), кремній, алмаз та графіт, нітриди (AlN, BN, CrN, Si₃N₄, TiN, ZrN), карбіди (B₄C, Mo₂C, SiC, TiC), бориди (TiB₂, NbB₂). Розмір часток варіюється в межах від 15–30 до 400–600 нм.

В основу створення нанокомпозитів покладено поєднання в одному матеріалі кращих властивостей складових його компонентів, спрямованих на покращення його фізико-механічних, хімічних, магнітних, високотемпературних властивостей, стабілізацію наноструктури під час отримання нанокомпозиту, а також у процесі його експлуатації. Порівняння механічних властивостей традиційних конструкційних матеріалів і перспективних нанокомпозитів представлено на рис. 1.1. Більшість розроблених до цього часу нанокомпозитів € мікронанокомпозитами, що складаються з мікроструктурної матриці, укріпленої нанорозмірною фазою [35].

Теоретичний аналіз і експериментальні дослідження показали, як розмірність наноструктурних матеріалів впливає на їхню структуру, термодинамічні характеристики, фазову рівновагу, кінетику процесів, на механічні та фізичні властивості [35–39].



Рисунок 1.1 – Області механічних властивостей сучасних матеріалів і перспективних нанокомпозитів (заштриховано) [34]

Розвиток робіт в галузі наноструктурних матеріалів призвів до активізації розробок покриттів, що містять нанорозмірні фази та мають нанокомпозитну структуру, що забезпечує підвищені функціональні властивості. На рис. 1.2 представлена пропонована класифікація технологій інженерії поверхні, що забезпечують вирішення таких завдань.



Рисунок 1.2 – Класифікаційна схема наноорієнтованих технологій обробки поверхні [40]

Провідні інструментальні фірми (ISCAR, "Sandvik Coromant", "Sumitomo Electric" та ін.) пропонують нанесення на ріжучий інструмент покриттів систем TiN, Ti(C,N), TiAlN з нітридом бору методом вакуумного напилення, при цьому стійкість інструментів з покриттям збільшується в середньому на 30–40% [41]. Швейцарською фірмою PLATIT отримано наноструктурні композиційні покриття (nc-AlTiN/a-Si₃N) з твердістю 41 ГПа [42]. Експериментально підтверджено, що при точінні загартованої сталі 100Сr6 (61 HRC) з покриттям PLATIT (v=140 м/хв, s=0,12 мм/об, t=0,25 мм) дозволили збільшити зносостійкість інструменту в 1,6 рази.

Використання технології магнетронного напилення дозволяє отримувати металокерамічні багатофазні наноструктурні плівки TiAlBN та TiAlSiN товщиною до 4 мкм і розміром зерна 0,1–6 нм. Високі значення мікротвердості (32–40 ГПа),

модуля пружності (340–367 МПа), ударної в'язкості, адгезії, зносостійкості дозволяє збільшити термін експлуатації різального інструменту (свердлів) приблизно в 14 разів [43–46].

Експериментальні дослідження процесу газотермічного напилення та властивостей одержуваних наноструктурних покриттів із порошків WC–Co, Al₂O₃– TiO₂, ZrO₂ показали їхню перевагу в твердості, ряду механічних властивостей та стійкості до зношування порівняно з покриттями, напиленими з використанням звичайних мікронних порошків [47–51].

Аналіз досвіду газотермічного напилення покриттів з композиційною структурою, що містить нанорозмірну фазу, свідчить про наявність кількох способів формування такої структури:

– використання для напилення порошків з конгломератною структурою частинок, що містять суміш фаз різної кристалічності, включно з нанорозмірною;

– застосування для напилення суспензій порошків, що містять нанорозмірний компонент;

– формування нанорозмірних включень у структурі покриття шляхом розпаду аморфної фази під час термообробки напиленого шару.

У першому випадку широко використовуються мультимодальні порошки, які є конгломератами суміші порошків різного розміру – зазвичай, це порошки мікронного та нанорозмірного діапазону, що застосовуються для газотермічного напилення. Патент на отримання газотермічним методом твердих покриттів з використанням мікронанокомпозитних порошків був виданий В.Н. Kear i G. Scandan [52].

Було встановлено, що покриття з мультимодальних порошків, що містять WC-Co, Al₂O₃, Al₂O₃-TiO₂, мають підвищену стійкість до зношування, переважаючи за цими показниками покриття як зі звичайних порошків, так і з нанокристалічних [52–59]. Співвідношення мікро- та наноструктурних компонентів у мультимодальних порошках WC-Co становить 70:30, при цьому зносостійкість збільшується в 1,2–2 рази [52]. Подібна бімодальна структура газотермічного покриття з порошку Al₂O₃-TiO₂ була отримана шляхом попередньої

термообробки порошку з конгломератів нанопорошків Al₂O₃ і TiO₂, пропускаючи їх через плазмовий струмінь з частковим збільшенням розміру частинок до 0,5– З мкм [49, 60]. Механізм формування покриттів з таких порошків залежно від питомої потужності плазмового струменя представлено на рис. 1.3.



Рисунок 1.3 – Схематичне зображення механізму формування покриттів з мультимодальних порошків [60]

Міцність зчеплення бімодальних покриттів Al₂O₃-TiO₂ в 2 рази вища, ніж у звичайних, а зносостійкість збільшується в 2–4 рази з підвищенням в'язкості руйнування [49]. Ці покриття знайшли широке практичне застосування для захисту від зношування деталей суден ВМС США [49].

Другим способом отримання порошків з мікронанокомпозитною структурою є технологія механічного легування порошків. Вона відрізняється широкими можливостями щодо складів композицій та високою продуктивності, що дозволяє випускати порошки в обсягах, достатніх для масштабної практичної реалізації розроблених технологій газотермічного напилення мікронанокомпозитних покриттів [61].

Метод газотермічного напилення покриттів, що містять нанокристалічні фази, з використанням продуктів розмолу порошків мікронного розміру в високоенергетичних млинах був розглянутий Е.J. Lavernia у його патенті [62]. Відомі приклади успішного застосування механічно легованих порошків Cr₃C₂–NiCr, Інконель 718, Fe–Al, WC–Co для газотермічного напилення [48, 63].

У підсумку слід відзначити, що при використанні цього способу отримання газотермічних покриттів з мікронанокомпозитною структурою ключовим моментом є збереження частинок нанорозмірного компонента всередині частково розплавленої конгломератної композиційної частини. Очевидно, що для реалізації цього моменту необхідно виконання принаймні двох умов. По-перше, температура плавлення нанорозмірного компонента повинна перевищувати температуру плавлення матриці [64]. По-друге, час перебування частинки в зоні нагріву має бути мінімізований, щоб уникнути розвитку процесів міжфазної взаємодії матриці з нановключеннями та росту зерна [64]. Тобто доцільно використовувати високошвидкісні методи газотермічного напилення (детонація, HVOF та ін.).

Одним із нових методів газотермічного напилення, що розвиваються останнім часом, є нанесення покриттів з використанням суспензій і розчинів, що виключає проблеми, пов'язані з подачею порошків, які не придатні для пневмотранспортування.

У зв'язку з цим були розроблені методи напилення покриттів з нанорозмірних порошків, які не мають текучості, або з продуктів розкладу рідких прекурсорів [65]. Накоплений досвід у цій галузі показує можливість формування керамічних покриттів з TiO₂, $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ як з нанорозмірною, так і з наномікророзмірною структурою [65]. Поєднання високошвидкісного газополуменевого напилення покриттів з використанням звичайних порошків з подачею в камеру згоряння суспензії або розчину дозволяє формувати мікронаноструктурні покриття, такі як Al₂O₃–WC [66].

Отримання мікронанокомпозитних газотермічних покриттів з використанням ефекту розпаду нестабільних фаз (аморфних, перенасичених твердих розчинів) у структурі шару відноситься до категорії двоступеневих процесів. На першій стадії проводиться газотермічне напилення покриття в умовах, що забезпечують максимально можливу аморфізацію структури шару. Друга стадія полягає в термообробці виробу з покриттям з контролем процесу розпаду аморфної фази та виділення нанорозмірної кристалічної фази. В якості матеріалу для напилення покриття використовують аморфізуючі металеві сплави на основі заліза та нікелю [51, 67, 68], оксиди (Al_2O_3 - Y_2O_3 [69, 70, 71], Al_2O_3 - ZrO_2 -SiO₂ [51, 72]), WC-Co [73–76] та ін.

Слід зазначити, що практично у всіх експериментальних роботах з дослідження газотермічного напилення покриттів, що містять наноструктурну фазу, висновок про її наявність у структурі покриттів здійснювався на основі непрямих показників. Таким показником в основному обиралася зміна твердості покриття, а також, у ряді випадків, зміна його зносостійкості. Відсутність прямих доказів наявності нанорозмірних елементів у покритті, ймовірно, пов'язана з трудомісткістю методик дослідження тонкої структури напиленого шару, а також з їх локальністю при високій гетерогенності мікроструктури газотермічних покриттів.

1.3 Характеристика технологій для нанесення покриттів методами газотермічного напилення

Газотермічне напилення – це процес нанесення покриття за допомогою нагрівання, диспергування та переносу активних часток напилюваного газовим потоком матеріалу з формуванням на підкладці контактного шару.

Сутність процесів газотермічного нанесення покриттів полягає в утворенні направленого потоку дисперсних частинок напилюваного матеріалу, що забезпечує перенесення їх на поверхню оброблюваного виробу та формування шару покриття. Покриття створюється за рахунок адгезії, що виникає при зіткненні частинок на поверхні основи. Напилюваними частинками є порошки, або отримані розплавленням і газовим дробленням вихідного матеріалу – дроти, стрижні, пластифіковані маси та ін. Для розгону частинок застосовують різні високотемпературні газові середовища. Нагрівання напилюваного матеріалу проводять для підвищення пластичності та адгезійної здатності частинок [77].

Газотермічні покриття наносять з метою захисту поверхні від зношування та високої температури, а також широко використовують для відновлення порушеної (в процесі виробництва або експлуатації) геометрії виробу.

Згідно прийнятої класифікації ГТН поділяють на основні способи: електродугову металізацію, газополуменевий, плазмовий та детонаційний. Інші способи є різновидами вказаних, наприклад, застосування надзвукової швидкості транспортуючих газів, напилення в вакуумі, використання ультразвуку тощо. Спільною рисою способів ГТН є чутливість до складу середовища, в якому формується покриття [78–82].

Більшість способів газотермічного напилення є універсальними, оскільки дозволяють наносити широкий спектр матеріалів. Матеріали для напилення можуть мати різну форму (порошки, дріт, стрижні) [83]. Класифікація технологій газотермічного напилення за формою напилюваного матеріалу представлена на рис. 1.4.



Рисунок 1.4 – Класифікація способів газотермічного напилення за формою напилюваного матеріалу

Методи ГТН класифікуються за такими критеріями: за видами енергії; за джерелами тепла; за видами розпилюваного матеріалу; за типом захисту; за рівнем механізації та автоматизації; за періодичністю потоку частинок. За видом енергії розрізняють методи, що використовують електричну енергію, та методи, в яких теплова енергія утворюється внаслідок згоряння горючих газів.

Для нагріву розпилюваного матеріалу використовують різні джерела тепла: дугу, плазму, високочастотні розряди та газове полум'я. Відповідно до цього, методи напилення називають: електродугова металізація, плазмове напилення, високочастотна металізація, газополуменеве напилення та детонаційно-газове напилення. Перші три методи належать до газоелектричних, а інші – до газополуменевих.

1.3.1 Газополуменеве напилення

Газополуменеве напилення – це газотермічне напилення, при якому для напилення використовується струмінь продуктів горіння суміші газів, які спалюються за допомогою пальника.

У цьому методі нанесення покриттів використовується тепло, що виділяється під час згоряння ацетилену, пропан-бутану, водню, метану та природного газу в суміші з киснем або стисненим повітрям (рис. 1.5) [83]. Температура продуктів згоряння може досягати 3000°С, що робить ацетилен-оксидне полум'я найбільш ефективним. Коли газ виходить у необмежений простір, заповнений повітрям або іншим газом, він формує струмінь, що називається факелом. Периферійні ділянки факела задіюють повітря або інший газ з середовища. При збільшенні об'єму рухомої маси та зниженні швидкості переріз струменя постійно зростає, утворюючи розширювальний конус. Кут розкриття струменя дорівнює 25°.

Переваги газополуменевого напилення покриттів: можливість отримання покриттів з більшості матеріалів, які плавляться при температурах до 3000°С; висока продуктивність процесу при високому коефіцієнті використання матеріалу; низький рівень шуму та світлового випромінювання; простота обслуговування, низька вартість і мобільність обладнання.



Рисунок 1.5 – Схема процесу газополуменевого напилення покриттів з порошкових матеріалів: 1 – газове полум'я; 2 – подача порошку; 3 – подача стисненого повітря; 4–підведення горючої суміші газів

Недоліки: обмеження напилюваних матеріалів за температурою плавлення; недостатня міцність зчеплення покриттів з основою; висока пористість покриттів, що ускладнює їх використання в корозійних середовищах без додаткової обробки; низький коефіцієнт використання енергії газополуменевого струменя для нагріву порошкового матеріалу.

1.3.2 Детонаційне напилення

Детонаційне напилення (ДН) – газотермічне напилення, при якому для нанесення покриттів використовується струмінь продуктів детонації. Швидкість поширення детонаційної хвилі становить приблизно 4000 м/с, а температура досягає 5500°С. Це забезпечує швидкість частинок 500–1000 м/с.

Пристрій для ДН являє собою канал круглого або прямокутного перерізу, закритий з одного торця (рис. 1.6) [83]. У канал через спеціальні механізми подається горючий газ і порошок. Для запалювання використовуються запали 3, розташовані поблизу закритого торця.



Рисунок 1.6 – Схема ДН: 1–подача азоту; 2 – подача горючої суміші; 3 – блок ініціювання вибуху; 4 – подача порошку

ДН має широкі можливості для отримання різноманітних покриттів. Цей метод вирізняється високою міцністю зчеплення, низькою пористістю та можливістю отримувати багатошарові покриття без затримок на перезаправлення матеріалу. Найважливішою перевагою детонаційного напилення є високі адгезійні та когезійні властивості.

Цей метод також сприяє отриманню аморфних та аморфнокристалічних покриттів, що корисно для відновлення зношених деталей рухомого складу.

Проте цей метод має ряд недоліків, серед яких: високий рівень шуму (до 140 дБ), дороге та складне обладнання, а наявність кисню в газовій суміші може спричиняти окислювальні процеси. Формування покриттів відбувається за рахунок продуктів детонації, де на нагрів та прискорення порошкових частинок впливає їх взаємодія з цими продуктами [84].

1.3.3 Електродугове напилення

Електродугове напилення (ЕДН) – газотермічне напилення, при якому нагрівання металу у вигляді дроту, або стрижня відбувається електричною дугою, а диспергування – струменем стиснутого повітря. При ЕДН до дротів подається напруга від джерела постійного зварювального струму, що викликає електричну дугу (рис. 1.7) [83]. Стиснене повітря подається через сопло 2, переносить розплавлений метал у вигляді дрібних крапель до поверхні виробу, який зазвичай розташовується на відстані 20 см. Часто поряд зі стисненим повітрям використовують аргон для запобігання окисненню напилюваного матеріалу та покращення якості покриття.



Рисунок 1.7 – Схема ЕДН: 1 – дріт; 2 – сопло для подачі стисненого повітря; 3 – частинки

Недоліками цього процесу є: можливість перегріву та окиснення напилюваного матеріалу; утворення покриттів з великою кількістю оксидів і високою пористістю; низька міцність зчеплення покриттів з підкладкою за певних умов експлуатації; значні втрати розпилюваного матеріалу через великий конус розпилення.

1.3.4 Плазмово-дугове напилення

Плазмово-дугові процеси можна розділити на три основних типи залежно від використання плазми:

- 1) як джерела теплової енергії (у тому числі променевої);
- 2) як джерела заряджених часток (електронів, іонів та ін.);
- 3) як джерела механічної енергії.

До першого типу відносять з'єднання матеріалів (зварювання, пайка), обробку поверхні матеріалів і виробів (наплавлення, напилення, формування, різання, стругання, полірування, насичення поверхневого шару металу, наприклад азотування, обробка каменю, буріння гірських порід тощо), покращення фізикохімічних властивостей матеріалів (переплав, зонна плавка, вирощування монокристалів [85], плазмово-дугове рафінування металів), одержання якісних матеріалів (плавка, отримання сферичних і ультрадисперсних порошків) і процеси, пов'язані з використанням плазми як джерела потужного випромінювання.

Другий тип включає плазмохімічні процеси з використанням рівноважної і нерівноважної плазми, такі, як одержання ацетилену, окислів азоту, плазмовий електроліз, плазмохімічне отримання ультрадисперсних порошків, наприклад, нітридів, оксидів, відновлення металів з руд.

До третього типу відносять процеси, які використовують рушійну силу електричного розряду, що створюється плазмовими прискорювачами, рушіями [86]. Вони використовуються для імітації аеродинамічних полів навколо ракет, що входять в атмосферу планети, а також як двигуни в космічному просторі разом з легкими сонячними і ядерними джерелами [86].

Проте, у ряді випадків технологічні процеси відбуваються із використанням не тільки теплової або хімічної енергії плазми. Тому їх краще характеризувати по впливу плазмового потоку на оброблюваний матеріал (твердий, рідкий, дисперсний і газоподібний) [86].

Використання методу ПДН є одним із найпоширеніших методів газотермічного нанесення. Цей метод активно розвивається у сфері створення захисних покриттів і займає важливе місце серед промислових технологій. Він вирізняється високою універсальністю, продуктивністю, легкістю автоматизації, високою швидкістю протікання фізичних процесів тощо. Як правило більшість установок плазмового напилення призначена для напилення покриттів з порошків і, рідше, дротів. При застосуванні плазмово-дугового процесу для напилення багатофункціональних покриттів відбувається дугове плавлення матеріалу (порошок, дріт) з утворенням крапель рідкого металу [87]. Утворення дуги в пальнику плазмотрона виникає між електродом (катод) та соплом (анод) і рідше навпаки. Плазмоутворюючий газ, проходячи крізь дугу, іонізується і витікає з сопла плазмотрона з високою температурою (до 15000 °C) і швидкістю. Швидкість розплавлених частинок при цьому може досягати 400 м/с [78, 88]. Продуктивність таких установок становить 10 кг/год.

Для ПДН плавким дротом аргонову дугу, яка горить між вольфрамовим катодом і дротом, обдувають інтенсивним супутнім повітряним потоком. Потік аргону, що обдуває дугу, подається крізь плазмоутворююче сопло з невеликими витратами. У проміжок між плазмоутворюючим і захисним соплами подається повітря зі значними витратами [89]. Особливостями такого процесу є те, що плавлення і розпилення матеріалу дроту відбувається в захисній атмосфері аргону, а дроблення розплаву і розгін дисперсних частинок – у ПС, обтиснутому супутнім потоком повітря, що витікає з кільцевого зазору між соплами плазмотрона. В результаті забезпечуються мінімальні втрати на випаровування матеріалу дроту і оптимальний фракційний склад розпиленої дисперсної фази, досягнення частинками напилюваного матеріалу надзвукової швидкості в момент зустрічі з основою, висока об'ємна концентрація напилюваних частинок і мінімальний кут розкриття плазмового потоку [90]. Проте виникає загроза насичення розплавленого матеріалу дроту киснем і азотом повітря через введення його у зону дії електричної дуги, яке може викликати збурення захисного потоку повітря і проникнення повітря у високотемпературну дугу. Також на розплавлені краплі металу впливають умови захисту напилюваного струменю плазми на робочій відстані між плазмотроном і поверхнею, що напилюють [91]. Внаслідок цього хімічний склад осаджуваного покриття може значно відрізнятися від складу дроту, що подається в дугу. Для усунення цього явища необхідно створити надійний захист не лише зони плавлення дроту, а й всього струменю плазми [92].

Основними перевагами ПДН є можливість нанесення покриттів з найширшим спектром матеріалів, малий термічний вплив на основу деталі, отримання шаруватої структури з наперед заданими властивостями, отримання покриттів без обмежень за температурою плавлення, можливість використання різних газів (аргон, гелій, водень, азот, аміак, природний газ, водяна пара) для утворення струменя дугової плазми, висока продуктивність процесу для плазмотронів з електричною потужністю 30–40 кВт.

Недоліками методу є складнощі в збереженні початкового складу плазмового струменя під час нанесення покриття в атмосферних умовах. При віддаленні від

плазмотрона, незалежно від сили робочого струму, вміст повітря в струмені зростає. Дослідження показали, що на відстані близько 50 мм його вміст досягає 55–65 %, а на відстані 50–100 мм – понад 90 %. Це призводить до виникнення в напилених покриттях різноманітних хімічних і структурних змін [80].

1.4 Критичний огляд технологій 3D-друку металевих та композиційних об'ємних виробів та вимоги до вихідних матеріалів

Тенденції розвитку сучасної промисловості в передових країнах світу показали, що подальший розвиток аерокосмічної, суднобудівної, енергетичної, хімічної та біомедичної галузей неможливий без розроблення та виготовлення нових спеціальних матеріалів із заданими властивостями та технологій їх обробки, насамперед адитивними технологіями (АТ) [92–99].

Адитивні технології — це метод виготовлення виробів різної форми за комп'ютерними моделями шляхом пошарового нарощування матеріалів [94–101]. АТ класифікують за:

- типом конструктивних матеріалів (рідкі, сипучі, полімерні, металеві порошки тощо);

- ключовою технологією (лазерні, нелазерні);

 методами подачі енергії для фіксації шару будівництва (за допомогою теплового впливу, опромінення ультрафіолетовим або видимим світлом, за допомогою зв'язуючого складу тощо);

- методами формування шару (фотополімеризація, сплавлення, склеювання).

Серед найбільш застосовуваних технологій АТ можна відзначити технологію «Bed Deposition», до якої відносяться процеси селективного та прямого лазерного плавлення і спікання (SLM – Selective Laser Melting, SLS – Selective Laser Sintering, DMLS), електронно-променевого плавлення (EBM – Electron Beam Melting), технологію «Direct Energy Deposition» – прямий енергетичний метод наплавлення, до якої відносяться процеси лазерного наплавлення (DMD – Direct Metal Deposition

та LENS – Laser Engineered Net Shaping) і холодного газодинамічного напилення (CS – Cold Spraying), та технологію виготовлення точних заготовок з мінімальним припуском на механічну обробку за допомогою методів компактування у гранульній металургії – гарячого ізостатичного пресування (HIP – Hot Isostatic Pressing) та ін. [102–109].

Наразі, перспективними є процеси селективного прямого лазерного плавлення (SLM) та електронно-променевого плавлення (EBM). Наприклад, процеси SLM широко використовуються для створення високоміцних об'ємних металевих виробів [103, 110–126]. Цей метод дозволяє отримувати вироби шляхом сплавлення порошків різних металів і сплавів за допомогою лазерного випромінювання. Серед його переваг – висока деталізація елементів, щільність до 99% та точність близько ±5 мкм.

Всі ці методи у якості витратного матеріалу для формування адитивних шарів та гранульних композицій в основному використовують спеціалізовані сферичні гранули, до яких висуваються суворі вимоги, а саме: вони повинні мати високу ступінь сферичності без сателітів та інших дефектів [127, 128], їх гранулометричний склад для процесів SLM та DMLS має бути в діапазоні 15–63 мкм, CS 15–45 мкм, SLS 15–80 мкм, EBM 45–106 мкм, для LENS та DMD 45–150 мкм, а для технології HIP – фракції 106–250 мкм. Крім того, такі гранули повинні мати мінімальну пористість і стабільний хімічний та фазовий склад.

Металевий порошок є ключовою сировиною для 3D-друку металевих деталей, а його властивості – одним із найважливіших чинників, що впливають на якість виробів, виготовлених за допомогою цього процесу [129–134].

Понад 90% усіх порошків, які застосовуються в адитивних технологіях, одержують методами диспергування (розпиленням) розплаву [101, 133, 134].

До основних технологій отримання сферичних гранул для адитивного виробництва можна віднести: газове розпилення (GA – Gas Atomization), плазмове розпилення (PA – Plasma Atomization), відцентрове плазмове розпилення заготовки (PREP – Plasma Rotating Electrode Process), індукційне плавлення електроду з розпиленням газом (EIGA – Electrode Induction Gas Atomization), газове розпилення

вільнопадаючого струменя (FFGA – Free Fall Gas Atomization), газове розпилення обмеженого струменя (CCGA – Close–Coupled Gas Atomization) та індукційна плазмова сфероїдизація (IPS – Induction plasma spheroidization) [135, 136].

1.4.1 Газове розпилення

На сьогодні газове розпилення є найпоширенішим методом виготовлення сферичних гранул із різних металів та сплавів для АТ [137–145]. У процесі газового розпилення вихідна сировина плавиться під інертним газовим шаром або у вакуумі. Під дією газу розплавлений сплав проходить через сопло, де високошвидкісне повітря, газ азоту, гелію або аргону розбивають розплавлений метал, розпилюючи його на дрібні краплі або частинки порошку. Ці краплі охолоджуються, падаючи в розпилювальну башту. Їх розміри можна визначити за допомогою співвідношення [137]:

$$D_p = \frac{We \cdot \sigma}{\rho \cdot U^2},\tag{1.1}$$

де *D*_p – середній розмір частинок, мкм; σ – сила поверхневого натягу, H/м²; ρ – густина рідини, кг/м³; *U*² – відносна швидкість між газом та частинкою, м/с; We – критерій Вебера.

Вони мають переважно сферичну форму з невеликою кількістю асиметричних частинок. Схема газового розпилювача проілюстрована на рис. 1.8.

Вихідною сировиною для цього процесу можуть бути як звичайні, так і леговані матеріали, наприклад, зливки, прутки або ревертований матеріал. Порошок, отриманий за допомогою газового розпилення, має сферичну форму та сипучість.



Рисунок 1.8 – Схема установки розпилення газом [138]

1.4.2 Індукційне плавлення електроду з розпиленням газом

Для того щоб уникнути контакту рідкого металу з тиглем, як у технології вакуумного плавлення, використовують процес індукційного плавлення електроду з розпиленням газом (рис.1.9).

Попередньо сплавлений стержень, що повільно обертається, подається в конічну індукційну котушку. Його кінець нагрівається і розплавлений титан потрапляє в головку, де розпилюється інертним газом під високим тиском [147]. Діаметр вихідного стержня становить від 25 мм до 70 мм, а швидкість подачі – 40– 60 мм/хв.

Цим методом одержують метали з високою реакційною здатністю – Ті, Zr, Hf, Gd та Cr, та сплави на їх основі, наприклад TiAl, FeGd. За рахунок індукційного нагріву розплавляється попередньо одержаний пруток. Краплі металу попадають у систему форсунок і розпилюються інертним газом. Обладнання для індукційного плавлення електроду з розпиленням газом дозволяє протягом однієї плавки розпилювати від одного до десятків кілограмів металу.



Рисунок 1.9 – Схема процесу індукційного плавлення електроду з розпиленням газом [146, 147]

1.4.3 Плазмове розпилення

Для одержання високоякісного сферичного порошку сплавів на основі Мо, Ті, Ni, Ta, та Co-Cr використовують технологію плазмового розпилення [148–153].

Процес отримання сферичних порошків при ПДР струмопровідних дротів/прутків можна поділити на такі стадії (рис. 1.10): І стадія – плавлення дроту/прутка та формування рідкого прошарку на його торці; ІІ стадія – зрив та диспергування розплаву у ПС; ІІ стадія – сфероїдизація розплавлених частинок, їх твердіння та охолодження.

На I стадії відбувається плавлення дроту/прутка шляхом нагрівання його торця електричною дугою та теплом, що виділяється під час протікання струму через провідник. Це призводить до формування прошарку рідкого металу, що стікає у краплю на торці дроту/прутка. Для II стадії характерне зривання та диспергування розплаву з торця дроту/прутка. При цьому розміри прошарку значною мірою визначають тип механізму подальшого утворення крапель. На III стадії дрібнодисперсні краплі (10~300 мкм), що утворюються в процесі розпилення,

сфероїдизуються під впливом сили поверхневого натягу, кристалізуються в процесі вільного падіння всередині камери розпилення та осідають на дні бункера для збору частинок.



Рисунок 1.10 – Технологічна схема процесу РА порошків [154]

В роботі [155] показано, що цей процес може мати до 8 регульованих технологічних та конструктивних параметрів, завдяки яким можна регулювати гранулометричний склад гранул. При цьому розмір гранул можна розрахувати, використовуючи наступне рівняння:

$$D_{p} = \frac{3.35 \cdot d_{c}^{2}}{Q(1+0.00367 \cdot T)} \cdot \sqrt{\frac{d_{op} \cdot \sigma}{\rho}}, \qquad (1.2)$$

де Q – витрата плазмоутворюючого газу, м³/с; d_c – діаметр сопла плазмотрона, м; T – середньомасова температура плазмового струменя на перерізі сопла, °K; $d_{\partial p}$ – діаметр дроту, м; ρ – густина рідини, кг/м³; σ – сила поверхневого натягу.

Так, наприклад, змінюючи об'єм подачі плазмоутворюючого газу, можна коригувати кінетичну енергію плазмового струменя, що призводить до більшого або меншого дроблення крапель розплаву. Змінюючи силу струму, що подається на плазмотрон, можна регулювати швидкість розплавлення розпилюваного електроду і об'єм рідини, що утворюється на його торці; та ін. При цьому також необхідно враховувати, що збільшення діаметра розпилюваного електроду, з одного боку, призводить до підвищення продуктивності процесу, а з іншого – до

зниження кількості дрібної фракції гранул <80 мкм, так як при використанні дротів та прутків великих діаметрів збільшується маса розплаву, що надходить до зони розпилення, зменшується інтенсивність дроблення первинних крапель. Дослідники [148, 156] показали, що використання системи, яка складається із трьох плазмотронів з сумарною потужністю 83 кВт і витратою плазмоутворюючого газу 18–22 м³/год, дозволяє отримувати сферичні гранули із титанового дроту марки Ті Grade2 діаметром 1,6 мм в широкому діапазоні від 10 до 300 мкм, із середнім діаметром $d_{50} = 189$ мкм, та вмістом кисню O₂ менше 550 ррт. При цьому гранули характеризуються мінімальною кількість дефектних частинок, яка в обох випадках не перевищує 1% мас., а їх пористість – не більше 0,08 % об. Проте слід зазначити, що максимальна продуктивність процесу для титанових сплавів у загальному випадку не перевищує 1,5 кг/год.

За цим методом отримують порошки з частинками потрібного розміру та вузьким гранулометричним розподілом.

Недоліками методу є необхідність попереднього отримання прутків діаметром 1–5 мм та низька продуктивність. Також процес плазмового розпилення має обмежене застосування для виробництва порошків сплавів титану з алюмінієм через підвищене випаровування алюмінію при температурі плазми.

1.4.4 Відцентрове плазмове розпилення електроду

Технологія відцентрового плазмового розпилення електроду полягає в наступному: електрод сплаву, що розпилюється, обертається навколо горизонтальної осі, а його вільний торець розплавляють за допомогою плазмотрона (рис. 1.11).



Рисунок 1.11 – Схема відцентрового плазмового розпилення електроду [157]

Краплі розплавленого металу зриваються з електроду, що обертається, і кристалізуються у вільному падінні до зіткнення зі стінками камери розпилення. У камері, де обертається електрод і відбувається розпилення, повинно бути захисне від окиснення середовище – атмосфера гелію. Плавлення та розпилення відбуваються в камері з нержавіючої сталі діаметром 2,4 м, у якій підтримується тиск гелію. Пускові електроди – це попередньо леговані стрижні діаметром 64 мм, які обертаються зі швидкістю до 15 000 об/хв.

Відомо, що найбільший вплив на гранулометричний склад гранул у процесі відцентрового плазмового розпилення електроду має швидкість обертання заготовки [158], де розміри розпилюваних гранул можуть бути розраховані з виразу:

$$D_{p} = \frac{K}{\omega} \cdot \sqrt{\frac{\sigma}{\rho \cdot D}}, \qquad (1.3)$$

де $D_{\rm p}$ – середній розмір частинок, мкм; σ – сила поверхневого натягу, Н/м²; ρ – густина рідини, кг/м³; ω – швидкість обертання заготовки, об/хв.; D – діаметр заготовки, м; K – поправочний коефіцієнт.

Процес розпилення здійснюється при надвисоких швидкостях обертання електроду (до 9000–25000 об/хв.), що дозволяє регулювати гранулометричний склад у широкому діапазоні від 50 до 500 мкм. У роботі [159] показано, що підвищення швидкості обертання заготовки від 9000 до 23000 об/хв при відцентровому плазмовому розпиленні електроду з титанового сплаву Ti–6Al–4V

діаметром 55 мм і потужності плазмотрона 75 кВт дозволяє зменшити середній діаметр гранул від $d_{50} = 320$ мкм до $d_{50} = 127$ мкм. Проте при цьому існують значні труднощі з отриманням дрібної фракції <75 мкм, частка якої не перевищує 10 % мас., яка широко застосовується у галузі адитивних технологій. Тобто, основним обмеженням є те, що доступна застосовувана швидкість обертання не підходить для формування гранул малих розмірів, що свідчить про нагальну потребу в розроблені та виготовленні обладнання з більшою швидкістю обертання електроду.

Фірма ТОВ «Сферомет» розробила установку та технологію отримання сферичних порошків металів та сплавів методом відцентрового плазмового розпилення електроду з гарнісажного тигля, що обертається із регульованою швидкістю [160]. У цій установці реалізується крапельний метод отримання порошків. Розплавлення твердого вихідного матеріалу в пристрої здійснюється плазмою безпосередньо в тиглі. Проте для прямого нагріву твердої шихти потрібна значна потужність, що призводить до збільшення витрат на проведення процесу та зниження продуктивності. Крім того, пряме нагрівання через шихту не дозволяє повністю позбутися утворення на краю тигля застиглої маси розплаву. При утворенні застиглої маси розплаву процес розпилення значно гальмується, а частинки отриманого порошку мають неоднорідний склад, мікроструктуру та форму, що призводить до зниження якості порошку та його механічних властивостей. Крім того, в результаті взаємодії розплаву з матеріалом тигля (графітом) спостерігається ерозія останнього, що вимагає постійного контролю стану та регулярної заміни тигля, необхідне забезпечення якісного і стабільного підведення електричного струму до тигля, що швидко обертається, величина якого впливає на розігрів розплаву.

За цією технологією отримують високоякісні порошки з реактивних металів та сплавів з частинками, практично без дефектів. У такий спосіб одержано сферичні гранули Ті, FeAl та TiAl [161] та BT20 [162].

В Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України розроблено технологію та обладнання для отримання наплавних порошків у вигляді литих сплавів карбіду вольфраму методом термовідцентрового розпилення. За допомогою цього методу отримано зернистий карбід вольфраму у вигляді сферичних частинок заданого діаметру [163, 164]. Проте в процесі виготовлення зернистих порошків карбіду вольфраму, крім сферичних частинок правильної форми, утворюються частинки несферичної та витягнутої форм, які негативно впливають на якість наплавлення композиційних шарів.

Для отримання порошків тугоплавких матеріалів методом відцентрового плазмового розпилення електроду в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України було розроблено установку ВДУ–3М, принцип дії якої представлений на рис. 1.12.



Рисунок 1.12 – Схема установки відцентрового плазмового розпилення електроду [165] (1 – електрод для розпилення; 2 – плазмотрон; 3 – продукт розпилення)

Підготовлений електрод зі сплаву карбіду вольфраму діаметром 25 мм і довжиною від 180 мм до 200 мм, встановлювався в тримачі в камері установки ВГУ–3М, після чого камеру заповнювали інертним газовим середовищем з суміші гелію та аргону. Потім розплавляли торець обертаючого злитка-заготівки за допомогою плазми. Після утворення рідкої фази під дією відцентрових сил краплі розплаву відриваючись від краю рідкої ванни на торці злитка кристалізувалися у вільному падінні у вигляді частинок сферичної форми. Швидкість охолодження порошків варіювалася в діапазоні 103–106 °С/с залежно від швидкості обертання електрода, яка також визначала фракційний склад розпиленого порошку. Діапазон

швидкості обертання електрода змінювався в широких межах від 5 тис. об/хв до 20 тис. об/хв.

Частинки порошку мають сферичну форму, гладку поверхню та відмінні характеристики плинності та щільності. Розподіл порошку за розмірами залежить від сплаву, діаметра електрода та швидкості обертання.

1.4.5 Індукційна плазмова сфероїдизація

Один із альтернативних шляхів одержання порошків – механічні методи (розмелювання, механічне легування) [166–175] з наступною сфероїдизацією. Порошки, одержувані шляхом розмелювання, не застосовують для АТ, оскільки їх частинки мають уламкову, неправильну форму. Для надання сферичної форми порошкам проводиться сфероїдизація – перетворення вихідного порошкового матеріалу нерівновісної форми з метою отримання частинок з формою близькою до сферичної. Існує кілька методів сфероїдизації порошків, один із яких є індукційна плазмова сфероїдизація.

Схему цього процесу, розроблену Tekna Plasma Systems Inc, показано на рис. 1.13. Сутність методу полягає в тому, що вихідний несферичний порошок подається в індукційну плазму, де він плавиться і відразу твердне, утворюючи сферичні частинки порошку [176].

Висока температура, що досягає в струмені плазми 10000 °С, дозволяє розплавляти та випаровувати навіть тугоплавкі сполуки. Контролюючи такі параметри, як швидкість подачі, траєкторія руху порошку, витрата плазмоутворюючого газу та потужність плазмового потоку, можна отримати частинки сполук заданого складу зі сферичною формою [177–181].



Рисунок 1.13 – Схема процесу індукційної плазмової сфероїдизації [176]

В роботі [182] представлені результати експериментальних досліджень з обробки у потоці термічної плазми порошкових сплавів на основі системи Nb–Si, одержаних за допомогою механічного легування порошків Nb, Si, Al, Ti та Cr. У дослідженні [183] представлено ефективний метод виготовлення дрібнозернистого сферичного порошку вольфраму, що складається з двох етапів. Перший етап включав обробку вольфрамового порошку в струминному млині, що забезпечило його деагломерацію, зокрема повну дисперсію та ефективну розподілення порошку вольфраму з майже сферичною морфологією. На другому етапі був виготовлений дрібнозернистий сферичний порошок вольфраму з більш вузьким розподілом частинок за розміром за допомогою процесу індукційної плазмової сфероїдизації.

Аналіз структурних, технологічних та техніко-економічних характеристик сферичних гранул та існуючих технологій їх отримання показав наступне. Наявність великої кількості сателітів та часток неправильної форми, більш низький коефіцієнт сферичності для технології газового розпилення призводить до відмінностей в деяких технологічних характеристиках гранул порівняно з плазмовим розпиленням та відцентровим плазмовим розпиленням заготовки. Зазначені дефекти створюють умови, за яких за методом газового розпилення гранули «чіпляються» одна за одну при взаємному переміщенні (подачі порошку), що значно погіршує показники текучості (особливо для дрібнодисперсної фракції <63 мкм) і призводить до формування дефектів у наплавлених шарах [184–187]. Наразі обсяги виробництва сферичних гранул за технологією плазмового розпилення через її низьку продуктивність не задовольняють потреби адитивного виробництва виробів, що призводить до підвищення вартості порошків та затримок у їх постачанні. Тому цей метод доцільно використовувати лише у лабораторних умовах для виготовлення невеликих пробних партій порошку.

Отже, можна зробити висновок, що значний потенціал для подальшого розвитку та практичного застосування в отриманні сферичних гранул має технологія плазмового розпилення, одним із різновидів якої є процес плазмоводугового розпилення струмопровідних дротових матеріалів [155]. Цей процес характеризується вищими показниками продуктивності [33], які можуть досягати 12–16 кг/год, а також простотою та мобільністю обладнання, що дозволяє використовувати широкий асортимент стандартних витратних матеріалів із суцільних та порошкових дротів і прутків. Він також має велику кількість технологічних та конструктивних параметрів, що дають змогу регулювати гранулометричний склад у діапазоні від 15 до 315 мкм, при цьому частка фракції менше 100 мкм може досягати до 90 мас.%.

1.5 Мета і завдання дослідження

Розроблення новітніх матеріалів і методів їх застосування на сьогодні є однією з основних задач розвитку промисловості. Наразі плазмово-дугові методи знаходять широке застосування як для отримання багатофункціональних покриттів так і сферичних гранул для їх подальшого використання в адитивних технологіях, зокрема для 3D-друку металевих виробів. Використання в якості вихідних матеріалів порошків, які отримано методом МХС та ПД дозволить значно розширити існуючу номенклатуру покриттів і гранул. Проте процеси формування

металокерамічних та інтерметалідних покриттів при ПДН з використанням цих матеріалів досліджено недостатньо, а процеси формування сферичних гранул при ПДР практично не вивчені.

Для розв'язання проблеми, яка розглядається сформульовано мету роботи і завдання дослідження.

Мета роботи – встановлення закономірностей протікання структурнофазових перетворень в складових композиційних порошків та металопорошкових дротів систем «метал-метал» та «метал - безкиснева тугоплавка сполука» в процесі їх отримання або обробки в плазмових струменях і на їх основі створення наукових і технологічних засад отримання функціональних інтерметалідних та металокерамічних гранульних матеріалів і захисних покриттів з заданими характеристиками твердості, жаро-, зносо- та корозійної стійкості.

Для досягнення поставленої мети визначені наступні наукові та практичні завдання дослідження:

 визначити механізми, термодинамічні, кінетичні аспекти взаємодії компонентів при механохімічному синтезі металокерамічних та інтерметалідних порошків, а також при їх обробці в високотемпературних струменях в умовах ПДН;

– на основі математичного моделювання виконати прогнозування та експериментально дослідити процеси сфероїдизації дисперсних-крапель частинок при ПДР металокерамічних та інтерметалідних порошків та порошкових дротів, розробити технологічні основи управління гранулометричним складом отриманих сферичних гранульних матеріалів та мікроструктурою нанесених покриттів.

 визначити основні технологічні фактори ПДН, що впливають на структуру, фазовий склад і властивості покриттів із порошків та металопорошкових дротів із металокерамічними складовими;

– провести матеріалознавчий аналіз багатокомпонентних систем з участю заліза і алюмінію, розробити вміст порошків та металопорошкових дротів для отримання гранульних жаростійких матеріалів та покриттів інтерметалідного типу в умовах ПДН; дослідити процеси формування покриттів з порошків і металопорошкових дротів на основі інтерметалідних систем, залежно від характеристик вихідних матеріалів та методів і режимів ПДН, розробити підходи до управління структурою та властивостями отриманих гранул та покриттів;

– розробити практичні технології та обладнання для отримання методами ПДР гранульних матеріалів і нанесення захисних покриттів з підвищеними значеннями твердості, жаро-, зносо-, корозійної стійкості, здійснити їх апробацію для виготовлення методами 3D-друку об'ємних тривимірних виробів та для підвищення довговічності відповідальних вузлів і конструкцій, що працюють в умовах підвищених температурних навантажень, високотемпературної корозії та зношування.

Висновки до розділу 1

1. Основні перспективи розвитку аерокосмічної, енергетичної, хімічної та інших галузей промисловості пов'язані зі створенням матеріалів у вигляді порошків, які можуть бути використанні в адитивних технологіях і для газотермічного напилення багатофункціональних покриттів. Комплекс унікальних властивостей металокерамічних i інтерметалідних матеріалів дозволяє використовувати їх в умовах підвищеного зносу, дії агресивних середовищах і високих температур та ін. Використання в якості металевої матриці алюмініду титану дозволяє поєднати в металокерамічних матеріалах високу питому міцності матриці із зносостійкістю та високотемпературною стійкістю до окислення керамічних включень. Серед інтерметалідних матеріалів особлива увага приділяється алюмінідам заліза, які розглядаються в якості заміни дорогих жароміцних нікелевих сплавів.

2. До існуючих методів отримання металокерамічних порошків відносяться методи змішування і спікання, а інтерметалдіні порошки отримують методами розпилення, високотемпературним синтезом, що самопоширюється, а також саморуйнуванням злитків. Проте дані методи отримання порошків є

72
відносно дорогими, а в деяких випадках можливе значне окислення порошку. Використання технології механохімічного синтезу дозволяє отримувати наноструктурні металокерамічні і інтерметалідні порошки широкого спектру складів, які в подальшому можуть бути використанні в технології газотермічного напилення наноструктурних покриттів, а також в адитивних технологіях з метою отримання об'ємних деталей методом 3D друку. Перехід матеріалів до наноструктурного стану дозволяє покращити механічні, хімічні, електрофізичні, оптичні, теплофізичні та інші властивості у порівняні з традиційним станом.

3. Сучасні методи газотермічного напилення відрізняються джерелами тепла, які використовуються для нагріву напилюваного матеріалу. Технологія плазмово–дугового напилення в результаті іонізації газу дозволяє формувати плазмовий струмінь з температурою до 15000 °C, який витікає з сопла плазмотрону з високою швидкістю, що дозволяє розпилювати матеріали не зважаючи на температуру їх плавлення, забезпечувати швидкість розплавленим частинкам до 400 м/с та має високу продуктивність процесу розпилення (до 10 кг/год). При цьому недостатньо вивчено процеси формування металокерамічних і інтерметалідних покриттів при використанні у якісті вихідних матеріалів порошків, які отримані методом механохімічного синтезу та металопорошкових дротів.

Ключовим фактором при отриманні об'ємних металевих виробів з 4. металокерамічною інтерметалідною ЧИ структурою методами адитивних технологій є використання у якості витратних матеріалів сферичних гранул з високим ступенем сферичності. Значний потенціал отримання сферичних гранул має технологія плазмово-дугового розпилення, яка характеризується високим показникам продуктивності до 12-16 кг/год, дозволяє використовувати широкий асортимент стандартних витратних матеріалів із суцільних та порошкових дротів, прутків, порошкових матеріалів. Проте процес отримання сферодизованих гранул методом плазмово-дугового розпилення потребує детального вивчення процесів сфероїдизації дисперсних крапель-частинок.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ І МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

З метою встановлення взаємозв'язку між впливом вихідних матеріалів, які використовуються при ПДР, на властивості отриманих гранул (коефіцієнт сферичності, фазовий і гранулометричний склад) і покриттів (фазовий склад, мікротвердість, пористість, корозійна і термостійкість, триботехнічні властивості) з металокерамічною та інтерметалідною структурою було застосовано комплексний підхід дослідження з використанням сучасних методик та обладнання.

2.1 Характеристики вихідних матеріалів

2.1.1 Порошкові матеріали

Для отримання інтерметалідних порошків системи Fe-Al використовували вихідні порошки простих елементів: залізо (ПЖР), алюміній (ПА-4) та алюмінієві сплави (TiAl, Al-5Mg) (рис. 2.1). Порошок Fe містить домішки 0,04 C, 0,04Si, 0,13 Mn, 0,02 S, 0,02 P i 0,032 мас. % O; порошок Al – 0,10 Fe, 0,1Si i 0.01 мас. % Cu. Форма часток Fe та Al в основному сферична. Порошок TiAl марки ПВТ65Ю35 з вмістом алюмінію 32,5 мас.% має неправильну форму.

Для отримання металокерамічних порошків для ПДР в якості металевої матриці використовували порошки сплавів TiAl (рис. 2.1*в*, табл. 2.1), а тугоплавких включень – B₄C, h-BN, SiC, Si₃N₄ (рис. 2.2).

Характеристики вихідних матеріалів представлені в табл. 2.1 та табл. 2.2.

Дослідження зовнішнього вигляду частинок вихідних порошків показують, що за формою їх можна розподілити на: наближену до сферичної (Fe та Al); пластинчасту (B₄C та SiC); голчасту (нітрид кремнію); лускату (h-BN).



Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд вихідних порошків: a – Fe; δ – Al; s – TiAl

Таблиця 2.1 – Характеристики вихідних матеріалів

Порошок	Середній розмір порошку <i>d</i> 4, мкм	Мікротвердість, ГПа	Густина, г/см ³
Fe	120	1,3±0,3	7,49
Al	50	$0,8{\pm}0,05$	1,31
TiAl	<20	4,4±1,4	0,88
Al–5Mg	50	4,9±0,5	1,27





Рисунок 2.2 – Зовнішній вигляд вихідних порошків неметалевих тугоплавких

сполук

Порошок	Фазовий склад, мас.%	Середній розмір порошку <i>d</i> _ч , мкм	Мікротвердість, МПа	Густина, г/см ³
B ₄ C	B_4C	45	49,1	1,68
h-BN	BN	4	_	0,40
SiC	SiC	3	22,2	0,85
Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄	4	45,3	0,70

Таблиця 2.2 – Характеристики вихідних матеріалів для отримання керметних порошків

Методом рентгеноструктурного фазового аналізу (РСФА) (рис. 2.3) було встановлено, що для порошків алюмінію, алюміній-магнієвого сплаву та неметалевих тугоплавких сполук характерна однофазна структура з незначною зміною параметрів кристалічної ґратки у випадку алюміній-магнієвого сплаву, що свідчить про наявність твердого розчину на основі алюмінію. У порошку TiAl виявлено двофазну структуру – γ -TiAl та α_2 -Ti₃Al.

РСФА вихідних порошків неметалевих тугоплавких сполук (таб. 2.3) показав, що у всіх порошках є кисень, а наявність вуглецю в порошках BN і Si₃N₄, може бути пов'язане з процесом їх виробництва.

Вихідний	Вміст елементів, мас.%						
порошок	Ti	Al	В	Si	C	Ν	0
TiAl	62.5	37.5	_	—	_	—	_
B ₄ C	_	_	74.61± 2.96	_	24.94± 2.86	_	0.46±0.24
BN	_	_	30.88± 1.83	_	10.14± 3.67	57.14± 2.54	1.85±0.68
SiC	_	_	_	76.27± 2.06	21.05± 2.25	_	2.69±1.48
Si ₃ N ₄	—	_	_	51.25± 3.08	1.72±0. 27	45.90± 2.99	1.14±0.31

Таблиця 2.3 – Хімічний склад вихідних порошків



Рисунок 2.3 – Рентгенограми вихідних порошків: a – TiAl; δ – B₄C; e – BN; e – SiC; ∂ – Si₃N₄

2.1.2 Металопорошкові дроти

Для отримання металопорошкового дроту (ПД) в якості металевої оболонки використовувалась стальна стрічка (AISI 1008) товщиною 0,3 мм і хімічним складом: 99,2% Fe, 0,45% Cr, 0.2% Al, 0.2 % Mn. Мікротвердість сталевої оболонки становить 1,55±0,7 ГПа.

В якості наповнювачів для ПДН інтерметалідних покриттів використовували порошок алюмінію марки ПА–4 (рис. 2.1 δ), а для отримання металокерамічних покриттів використовували керамічні порошки: WC; WC-Co; B₄C та порошкові суміші керамічних порошків WC або B₄C з додаванням тугоплавких наномодифікаторів ZrO₂ або NbC (рис. 2.4). Вміст наномодифікаторів до керамічного наповнювача ПД становить 0,5 мас.%.



Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд та рентгенограми керамічних наповнювачів (a - b) та наномодифікаторів (c, d) для ПД: a - WC; $\delta - WC$ -Co; $b - B_4C$; c - NbC; $\partial - ZrO_2$

Порошок карбіду вольфраму (WC) являє собою конгломерати 40–80 мкм, що складаються з дрібних частинок розміром 2–5 мкм (рис. 2.4 *a*). Мікротвердість частинок становить 18,54–24,00 ГПа. За результатами РСФА порошок складається з карбіду вольфраму та невеликої кількості (~ 1%) карбіду W_2C . Порошок WC-Co являє собою конгломерат розміром 10–25 мкм, мікротвердість 6,13–18,54 ГПа (рис. 2.4 *a*) та містить карбіди: WC, W_2C , Co_3W_3C (рис. 2.4 *б*). Наявність подвійного карбіду Co₃W₃C свідчить про те, що порошок після конгломерування піддавався спіканню.

Порошок карбіду бору (B₄C) складається з частинок неправильної форми розміром 40–100 мкм (рис. 2.4 *в*). Мікротвердість частинок порошку становить 21,40–35,0 ГПа. За результатами РСФА основною фазою порошку є B₄C з параметрами гратки: a = 5,6078 Å c = 12,0897 Å і невеликою кількістю вуглецю з параметрами гексагональної ґратки: a = 2,4658 Å, c = 6,7849 Å.

Нанорозмірний порошок NbC був отримано метод МХС в високоенергетичному планетарному млині. За результатами рентгенівського аналізу період ґратки становить *a* = 0,447 нм, а ОКР 20–25 нм (рис. 2.4 *г*); хімічного аналізу за вмістом вуглецю отриманий порошок відповідає хімічній формулі NbC_{0,98}, кількість заліза (за результатами намелу) не перевищує 1,7 мас. %. Дослідження морфології показало, що порошок являє собою суміш нанорозмірних індивідуальних частинок і їх конгломератів. Оцінка розміру частинок методом фотонно-кореляційної спектроскопії показала, що їх середній розмір – ≤120 нм.

Розмір нанопорошку діоксиду цирконію (ZrO₂) не перевищує 100 нм (рис. 2.4 ∂). Для ZrO₂ характерна наявність трьох модифікаціях: моноклінна (m-ZrO₂), тетрагональна (t-ZrO₂) і кубічна (c-ZrO₂) [188, 189]. Фаза m-ZrO₂ термодинамічно стабільна до 1100°C, фаза t-ZrO₂ існує в діапазоні температур 1100–2370 °C, а кубічна фаза – при температурі вище 2370 °C [190]. Фазовий склад порошку складається з 92,2 мас.% ZrO₂ (m) та 7,8 мас.% ZrO₂ (t).

Характеристики ПД, наведено в табл. 2.4. Мікроструктура ПД системи Fe-Al (*d*=2,0 мм) наведено на рис. 2.5 *a*, а дроту Fe-WC (*d*=2,2 мм) наведено на рис. 2.5 *б*.

Таблиця 2.4 – Характеристики металокерамічних ПД

Матеріал	Коефіцієнт заповнення порошкового дроту, мас. %	Розмір часток наповнювача (зерна), мкм	Фазовий склад наповнювача, мас.%
Al	16	40–63	84 Fe+16 Al
100%WC	43	40–80	43 WC+57 Fe
100% WC-Co	35	10–25	95,78 WC+3,37 W ₂ C+0,84 Co ₃ W ₃ C
$100\%B_4C$	9	40–100	92,3 B ₄ C+7,7 C
99,5 WC+0,5 ZrO ₂	42,5	20–60	42,3 WC+0,2 ZrO ₂ +57,5 Fe
99,5 WC+0,5 NbC	42	20–60	41,8 WC+0,2 NbC+58 Fe
99,5 B ₄ C +0,5 ZrO ₂	9	20–60	8,95 B ₄ C+0,05 ZrO ₂ +91 Fe



Рисунок 2.5 – Структура порошкового дроту: *a* – Fe-Al; *б* – Fe-WC (1 – металева оболонка; 2 – порошок наповнювача)

2.2 Устаткування для отримання порошків методом механохімічного синтезу

На процес формування однорідних порошкових частинок КМ заданого хімічного складу при МХС важливу роль відіграють кілька факторів (рис. 2.6).



Рисунок 2.6 – Фактори МХС, які впливають на властивості порошку [191, 192].

Устаткування для МХС поділяється за типами механореакторів на високоенергетичне (планетарний млин, вібромлин, атритор) та низькоенергетичне (кульовий млин). Порівняльні характеристики механореакторів представлені в табл. 2.5.

Для отримання порошків інтерметалідних систем Fe-Al та металокерамічних систем TiAl-HTC методом MXC використовували планетарний млин «Активатор– 2SL» (рис. 2.7), який призначений для тонкого помелу твердих речовин та проведення механохімічних реакцій. Для вивчення фазових перетворень у процесі MXC швидкість обертання барабанів при отриманні інтерметалідних порошків становила 1500 об/хв, а для металокерамічних порошків –900 об/хв.

Час обробки суміші порошків вибирали таким чином, щоб досягти утворення однорідних за складом металокерамічних композиційних частинок або проходження синтезу інтерметалідних порошків системи Fe–Al.

Таблиця 2.5 – Характеристики механореакторів, що використовуються в процесі МХС [193]

	Атритор	Вібромлин	Планетарний млин	Кульовий млин
Швидкість кульок, м/с	4,5–5,1	≤3,9	0,24–11,24	<5
Кінетична енергія, 10 ⁻³ Дж/удар	<10	120	0,4–884	0–190
Частота ударів, Гц	>1000	15–200	4,5–100	0–2,4
Потужність (Вт/г/куля або стрижень	<0,001	0,005–0,24	0–1,604	0–0,1



Рисунок 2.7 – Планетарний млин «Активатор–2SL»

В якості розмельних тіл використовували кулі Ø10 мм. Кулі та барабани планетарного млина виготовлені зі сталі марки ШХ15 (табл. 2.6). Співвідношення маси куль до маси порошкової суміші становило 10:1.

Таблиця 2.6 – Характеристика розмельних барабанів і тіл

Матеріал розмельних тіл і барабанів	Твердість	Хімічний склад (мас. %)	
100Cr6	62–65 HRC	1%C, 1.5%Cr, Fe – зал.	

В процесі МХС внаслідок «холодного» зварювання частинок порошку між собою відбувається їх укрупнення та приварювання оброблюваної суміші до розмельних тіл та стінок робочої камери, що призводить до зниження продуктивності та ефективності процесу [194].

Для забезпечення багаторазового повторення процесів холодного зварювання з утворенням агломератів та їх подальшого подрібнення в порошкову суміш додають поверхнево-активні речовини (ПАР), які сприяють виникненню на поверхні частинок ефекту Ребіндера [195]. Внаслідок адсорбції на поверхню порошкових частинок ПАР зменшує вільну поверхневу (міжфазну) енергію тіла, що призводить до зниження міцності та підвищення крихкості твердих тіл та полегшує їх руйнування (диспергування), а також перешкоджає протіканню процесів наварювання частинок на розмельні тіла та стінки робочої камери.

В якості ПАР використовувалася олеїнова кислота (табл. 2.7). Концентрацію олеїнової кислоти встановлювали експериментально. Ефективна кількість ПАР залежала від порошкової шихти та становила від 0,6 до 1 мас.%.

Таблиця 2.7 – Характеристика олеїнової кислоти

ПАР	Хімічна	Густина,	Температура
	формула	г/см ³	кипіння, °С
Олеїнова кислота	$C_{18}H_{34}O_2$	8,95	360

2.3 Лабораторне устаткування для плазмово-дугового напилення з метою сфероїдизації порошків та нанесення покриттів

Експериментальне дослідження процесів сфероїдизації та нанесення покриттів за допомогою високотемпературного плазмового струменю виконували на дослідницькому обладнанні IE3 ім. Є.О. Патона НАН України – УПУ-8М і ТОВ «Науково-виробничий центр «ПЛАЗЕР» – PLAZER 30-PL-W.

Установка УПУ-8М складається з джерела живлення ВПН-630, газового пульта, бака з водою для автономного охолодження плазмотрона та порошкового дозатора. В якості плазмоутворюючого газу використовували газову суміш аргоназот, транспортування порошку від дозатора до високотемпературного плазмового струменя здійснювалося азотом. Характеристику установки УПУ-8М наведено в табл. 2.8.

Таблиця 2.8 – Технічні характеристики установок «УПУ-8М» та «PLAZER 30-PL-W»

Παραγοτη	Значення		
Параметр	УПУ–8М	PLAZER 30-PL-W	
Споживана потужність, кВт не більше	40	180	
Напруга живильної мережі трифазного змінного струму частотою 50 Гц	380	380^{+19}_{-38}	
Напруга холостого ходу, В	140±10	160	
Діапазон регулювання робочої напруги, В	25-100	30-80	
Діапазон регулювання робочого струму, А	100-700	100–250	
Витрати повітря, нм ³ /год	_	50 (при 0.6 МПа)	
Витрати аргону, нм ³ /год	1,5 (при 0,8 МПа)	2 (при 0.1 МПа)	
Витрати азоту, нм ³ /год	0,3 (при 0,8 МПа)	_	
Охолодження плазмотрона	Водяне	Водяне, повітряне	
Швидкість подачі дроту, м/хв	_	5–15	
Діапазон регулювання щвидкості подачі дроту, м/хв.	_	2–24	

Спеціалізована система керування установки PLAZER 30-PL-W (рис. 2.8) містить вимірювальну, пуско-регулюючу, сигнальну апаратуру, сенсорну панель, програмований логічний контролер (ПЛК) і відповідне програмне забезпечення [196]. Програмне забезпечення забезпечує керування, налаштування, індикацію та аварійну сигналізацію режимів роботи установки. ПЛК виконує функцію виконавчого обчислювального пристрою, який на основі отриманих даних від системи моніторингу коригує параметри процесу розпилення та алгоритм роботи обладнання, змінюючи силу струму, витрати газів, швидкість подачі дроту тощо.



Рисунок 2.8 – Зовнішній вигляд установки PLAZER 30-PL-W, де: 1 – трансформаторне джерело живлення основної дуги; 2 – тиристорний електропривід; 3 – трансформаторне джерело живлення чергової дуги; 4 – шафа керування та газопідготовки; 5 – мобільний пульт оператора з сенсорною панеллю

Технічні характеристика установки PLAZER 30-PL-W наведено в табл. 2.8.

В якості генераторів плазми для розпилення порошків використовували плазмотрони з режимами дозвукового витікання плазмового струменя «F4-MB» (Sulzer Metco, Швейцарія) (рис. 2.9 *a*) та надзвукового витікання плазмового струменя – «PLAZER 180-PL-S» (TOB «Науково-виробничий центр «ПЛАЗЕР», Україна) (рис. 2.9 *б*) [197].



Рисунок 2.9 – Плазмотрони для сфероїдизації і напилення покриттів із порошків: *a* – F4-MB; *б* – PLAZER 180-PL-S

Плазмотрон PLAZER 180-PL-S розроблений за триелектродною схемою і містить водоохолоджуваний плівковий катод з активною гафнієвою вставкою, нейтральну одиночну міжелектродну вставку і вихідне сопло-анод. Температурне поле надійно фіксує середню довжину дуги між торцевим катодом та порожнім анодом. Дуговий канал розрахований таким чином, що вниз потоком плазми в каналі сопла анода наростає товщина приграничного шару. При надкритичному перепаді тиску (у каналі сопла по відношенню до атмосферного) на відстані ~ 0,5 його діаметра до зрізу сопла формується штучний критичний перетин за допомогою «скидання» приграничного шару. У такому режимі плазмотрон генерує недорозширений надзвуковий струмінь з числом Маха 1,3–1,5 (рис. 2.10). Напилюваний порошок може подаватися або на зріз сопла плазмотрона, або в канал в області критичного перерізу.

Для розпилення металопорошкових дротів використовували метод високошвидкісного плазмово-дугового напилення (ВПДН) з використанням плазмотрону PLAZER 30 (рис. 2.11), який реалізує процеси плавлення і розпилення струмопровідного дроту-аноду, що вводиться у зону високошвидкісного плазмового струменя [198]. В якості плазмоутворюючих газів використовується аргон або стиснене повітря, а для обтискання плазмового струменя – стиснене повітря. У плазмотроні дуга проходить між катодом і струмопровідним дротом,

який безперервно подається в дугу за зрізом сопла плазмотрона. Високошвидкісний потік супутнього газу (повітря), що виходить із кільцевого зазору між соплами плазмотрона, забезпечує стиснення і прискорення плазмового струменя, а також захист розпилюваного матеріалу від окиснення.



Рисунок 2.10 – Надзвуковий плазмовий струмінь плазмотрону PLAZER 180-PL-S (*a*) та плазмовий струмінь заповнений розплавленими частинками порошку (б)



Рисунок 2.11 – Плазмотрон PLAZER 30 та зовнішній вигляд плазмового струменя для сфероїдизації і напилення покриттів із композиційних (металопорошкових) дротів: *a* – зовнішній вигляд; *б* – схема плазмотрона; *в* – плазмовий струмінь

Плазмово-дугове розпилення струмопровідних ПД в контрольованому середовищі проводили на дослідно-промисловій установці, розробленій в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України (рис. 2.12), де для здійснення управління та контролю швидкісними та температурними характеристиками гранул використовується зустрічний потік газу [199].



Рисунок 2.12 – Схема (а) та зовнішній вигляд (б) дослідно-промислового обладнання та візуалізація (в) процесу плазмово-дугової сфероїдизації струмопровідних провідних матеріалів з камерою із захисною атмосферою

Процес отримання гранул ведеться у наступній послідовності. Камера, де відбувається розпилення дроту, заповнюється інертним газом (аргоном) для створення всередині контрольованої атмосфери. Дріт, який попередньо пройшов термічну обробку за допомогою механізму подавання подається на зріз сопла плазмотрона в камеру через систему герметичних кабельних вводів, де він нагрівається до температури плавлення і розпилюється плазмовим струменем. Краплі розплаву, що відірвалися з торця дроту, переміщуються в інертному середовищі, утворюють гранули, які потім потрапляють в приймальний бункер. Продувка повітря, відведення відпрацьованих газів та збирання дрібних частинок здійснюється через отвір у нижній частині камери, з'єднаного послідовно із системою циклонів та вентилятором.

Для запобігання злипання частинок на дні збірника передбачено подачу зустрічного потоку холодного газу, що дозволяє значно зменшити габарити обладнання (висота камери зменшується до 3 м), керувати хімічним складом і структурою частинок, що розпилюються, в широких межах. Камера оснащена розвиненими пристроями контролю робочого середовища – датчиками температури, тиску та газовим аналізатором.

Газова система призначена для заповнення інертним середовищем порожнин камери, подачі в плазмотрон плазмоутворюючого та супутнього газу, а також створення зустрічного потоку холодного газу. Система керування установки побудована з урахуванням програмованого логічного контролера з НМІ панеллю (Операторська панель).

У якості зустрічного газу використовувався Ar з початковою температурою 25°C та витратами 4,0–10,0 м³/год. Сопло для формування зустрічного потоку являє собою циліндр діаметром 80 мм з системою отворів 1 мм на виході з нього, що забезпечує ламінарне витікання газу в робочу камеру установки та сприяє збільшенню площі взаємодії зустрічного потоку газу і розпилюваних часток.

Технологічні параметри процесу сфероїдизації були наступні: сила струму становила 180–270 А, робоча напруга дуги – 70 ± 10 В, витрата плазмоутворюючого газу – 2 м³/год, витрата супутнього потоку – 30 м³/год, швидкість подачі ПД – 11,5±1,5 м/хв, відстань між катодом і анодом становила 10 мм, зазор між соплом та кільцевим електродом – 2 мм, довжина заглиблення катоду – 1мм. Плазмоутворюючим, супутним та зустрічним газом був аргон вищого ґатунку, згідно з ISO 14175–2008. Визначення прийнятних режимів розпилення здійснювали при досягненні плазмовим струменем мінімального кута розкриття та стабільності процесу.

2.4 Методика математичного планування експерименту

Для вибору режимів плазмового напилення покриттів із порошків, отриманих методом МХС, використовували матрицю дробового факторного плану експерименту [200]. Параметри напилення були визначені таким чином, щоб гранули мали максимальний коефіцієнт сферичності, а покриття забезпечувало щільне прилягання до основи з мінімальною пористістю і без погано прогрітих чи неправильно сферичних частинок у структурі.

Вивчення фізико-хімічних процесів, що відбуваються при ПДР порошків, отриманих методом МХС та ПД, проводили шляхом аналізу впливу параметрів напилення на форму, розміри та мікротвердість гранул, які проходять через високотемпературний плазмовий струмінь, а також на структуру, фазовий склад і мікротвердість покриттів.

2.5 Методики дослідження технологічних властивостей порошків

Гранулометричний склад порошків, отриманих методом МХС, визначали мікроскопічним методом за мікрофотографіями частинок. Вимірювання розмірів частинок проводили за допомогою програми обробки зображення Image-Pro Plus. За результатами вимірювання розмірів частинок на основі аналізу декількох фотографій (загальна кількість частинок – 800 шт.) визначали максимальний, мінімальний та середній розміри частинок, процентний вміст частинок у визначених інтервалах розмірів та будували гістограми кількісного розподілу частинок за розмірами.

Насипну щільність та текучість порошків визначали відповідно до стандартів ДСТУ ISO 3923–2:2016 та ДСТУ ISO 4490. 2.6 Методики дослідження процесу отримання гранул методом плазмово-дугового розпилення

З метою встановлення теплоємності процесу розпилення порошків та ПД проводили уловлення розплавлених високотемпературним плазмовим струменем гранул з подальшим їх надшвидким охолодженням у воді (рис. 2.13).



Рисунок 2.13 – Схема досліду розпилення металопорошкових дротів (а) та порошків (б)

Розпилення матеріалів (порошок, ПД) проводили на відстані 500 мм від торця плазмотрона до дзеркала води в калориметрі. Час розпилення становив 60 с, для кожного матеріалу виконувалось по 3 досліди. Температуру води вимірювали за допомогою ртутного термометру з точністю до 0,1 °C. Перепад температури води (Δ T) від початкової до кінцевої коливався від 20 до 41 °C, що дозволяло уникнути закипання води і тим самим виключити можливість зміни об'єму води.

Теплоємність частинок, що потрапили разом з плазмовим потоком в калориметр визначали за наступним рівнянням [201]:

$$H - H_0 = \left(M_{\tilde{o}} \cdot c_{\tilde{o}} + M_s \cdot c_s \right) \cdot \Delta T, \qquad (2.1)$$

де H – ентальпія металу при розглянутій температурі, кДж; H_0 – ентальпія металу при кімнатній температурі, кДж; $Q_k = (m_B \cdot c_B + m_5 \cdot c_5) \cdot \Delta T$, — кількість теплоти, яка прийшла в калориметр, кДж; $c_5 = 0,461$ кДж/кг·°С – теплоємність матеріалу банки (сталі) при t = 20°C; $m_B = 3,0$ кг – вага води в банці; $c_5 = 4,190$ кДж/кг·°С – теплоємність води; ΔT – зміна температури в калориметрі за термометром в °C.

Дослідження гранулометричного складу гранул проводили після їх висушування у сушильній шафі за температури 150 °С та подальшого просіювання. Гранулометричний склад лабораторних партій одержаних порошків визначали методом ситового аналізу згідно методики ISO 2591 1:1988 на лабораторному віброгрохоті «Analizzette 3 Spartan» (Німеччина) з комплектом сит 25–500 мкм, маса проби становила не менше 100 г порошку.

Коефіцієнт сферичності отриманих гранул S_4 проводили за методикою наведеною на рис. 2.14 з використанням програмного забезпечення SolidWorks. Розрахунок S_4 проводили за формулою 2.2 [202]:

$$S_{q} = \frac{D_{e}}{D_{o}} \tag{2.2}$$

Результат представлений як значення від 0 до 1 – чим менше значення, тим більше неправильну форму має частинка. Це пов'язано з тим, що неправильна форма частинки призводить до збільшення її периметра.



Рисунок 2.14 – Методика визначення коефіцієнту сферичності гранул (S_ч): D_e – еквівалентний діаметр частинки; D_o – описуючий діаметр; S_ч – площа частинки

2.7 Дослідження покриттів, отриманих методами плазмово-дугового напилення

2.7.1 Методика дослідження мікроструктури та фазового складу покриттів

Досліджували мікроструктуру та фазовий склад частинок порошків залежно від часу МХС та подальшої термообробки.

Методом металографічного аналізу досліджували мікроструктуру частинок порошків та напилених покриттів. Дослідження проводили за допомогою металографічного мікроскопа «Неофот-32», оснащеного приставкою для цифрової зйомки. Цифрове зображення оброблялося програмою «Photoshop». Визначення пористості покриттів проводили за допомогою програмного забезпечення «Іmage-Pro Plus».

Розрізання зразків з покриттям проводили на установці «Isomet» фірми Buhler за допомогою алмазовмісних дисків (Diamond Cut-Off Blade 11–4808E). Частинки досліджуваних порошків і зразків з покриттям заливали у Протакрил-М. Для первинного вирівнювання зразка шліфування здійснювалося на шліфувальнополірувальному верстаті Montasupal фірми Row Rathenow з використанням наждачного паперу с розміром зерна 28–40 мкм (P400). Подальше шліфування проводилося на шліфувально-полірувальному верстаті Metasinex фірми Row Rathenow з використанням алмазних кругів з розміром зерна 20–28 мкм та 14– 20 мкм. Фінішне полірування шліфів проводили на вовняному сукні з використанням алмазної суспензії «DiaDoublo» (зернистість 3 мкм). Алмазні суспензії DiaDoublo – це готова суміш алмазної суспензії та лубриканту, що дозволяє автоматично отримувати необхідну кількість алмазів і підвищити ефективність процесу підготовки зразків.

Реактиви для виявлення мікроструктури зразків були підібрані згідно з особистими розробленнями та рекомендаціями роботи [203].

Для вивчення особливостей структурно-фазових перетворень під час нагріву порошків та ПД системи Fe-Al проводили ДТА на установці q–1500D. Установка

складається з камери з піччю, пристрою для регулювання швидкості нагріву, термопари, реєструючого приладу та термостату. Вимір температури відбувався за допомогою вольфрам-ренієвих термопар. Зразки порошків масою 0,3–0,4 г поміщали в керамічний тигель з Al₂O₃. Швидкість нагріву становила 80 °C/хв. В якості еталону використовували залізо. На основі аналізу кривих ДТА визначали знак і температурну область термічних перетворень, величину теплових ефектів, інтенсивність протікання і температури плавлення продуктів реакції.

Рентгеноспектральний мікроаналіз (РСМА) вихідних порошків, порошківпродуктів МХС та порошків, пропущених через плазмовий струмінь, проводили за допомогою растрової електронної мікроскопії на скануючому електронному мікроскопі JSM–6390LV (JEOL, Японія) з приставкою енергодисперсійного (ЕРС) аналізу INCA Energy (Oxford Instruments, Великобританія), в режимі вторинних електронів, в низькому (10⁻⁴ Па) вакуумі, з прискорюючою напругою 20 кВ.

Вміст елементів, що входять до складу КП, кисню та домішок (Fe) було визначено шляхом сканування 5–7 ділянок розміром 50×50 мкм та усереднення результатів по всій площі. Аналіз складу структурних складових проводився локально за допомогою електронного зонда розміром 15 мкм.

Рентгеноструктурний фазовий аналіз виконували за допомогою дифрактометра Ultima-IV (Rigaku, Японія) у СиК_а-випроміненні з графітовим монохроматором. Ідентифікацію фаз проводили за допомогою міжнародної бази даних ICDD PDF-2 або PDF-4 шляхом комп'ютерної обробки отриманих цифрових Оцінку області когерентного розсіювання (OKP) проводили даних. 3 використанням програми гармонічного аналізу PDXL, що входить до складу рентгенівської установки Rigaku.

Розмір кристалітів в досліджуваних матеріалах оцінювали за допомогою формули Дебая-Шеррера [204]:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta},\tag{2.3}$$

де *d* – середній розмір областей когерентного розсіювання (доменів, кристалітів), який може бути меншим або рівним розміру зерна; *K* – безрозмірний коефіцієнт

форми частинок (постійна Шеррера); λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; β – ширина рефлексу на піввисоті (у радіанах та в одиницях 2θ); θ – кут дифракції (брегівський кут).

2.7.2 Методика визначення мікротвердості покриттів

Мікродюрометричний аналіз зразків проводили на мікротвердомірі ПМТ-3 при навантаженнях 25 г (для порошків) і 50 г (для покриттів). На кожному зразку проводили 30–50 вимірювань з подальшою статистичною обробкою та побудовою варіаційних кривих, що дозволяють визначити найімовірніші значення [205].

2.7.3 Мікроіндентування

Мікроіндентування проводили на установці «Мікрон-гамма» при кімнатній температурі (навантаження в межах до F=2 H) алмазною пірамідкою Берковича з кутом заточування 65°, з автоматичним навантаженням і розвантаженням протягом 30 с. Одночасно проводився запис діаграм навантаження, витримки та розвантаження в координатах F-h. Точність визначення сили F становила 10^{-3} H, глибини занурення h індентора ±2,5 нм. Значення показників діаграми F, h_{max} , h_{san} , h_c , h_s фіксувалися за даними двох тисяч точок на діаграмі індентування, обчислення таких характеристик матеріалу як твердість HIT, контактний модуль пружності E^* , проводили відповідно до стандарту ISO 14577–1:2002(E). Для оцінки структурного стану матеріалу покриття використовували значення нормованої твердості (H/E^*) та характеристики пружної деформації матеріалу покриття (ε_{es}) [206, 207].

Покриття наносили на поверхню зразків діаметром 10 мм і товщиною 3 мм. Товщина покриттів становила 400–600 мкм. Після процесу напилення поверхня покриттів піддавалася шліфуванню та поліруванню.

Метою дослідження покриттів методом мікроіндентування є:

– визначення структурного стану покриттів залежно від методу напилення (ПДН, ВПДН), отриманих із МХС-порошків;

– визначення (виходячи з даних про механічні властивості покриттів) значень критеріїв, що оцінюють поведінку покриттів в умовах процесів зношування (H_{IT}/E^* , H_{IT}^{-3}/E^*2 , H_{IT}^{-2}/E^*).

2.7.4 Методика визначення трибологічних характеристик покриттів

2.7.4.1 Газоабразивна зносостійкість

Випробування зносостійкості покриттів в умовах газоабразивного зношування під впливом струменя корунду дисперсністю 850–1000 мкм проводили при 20 і 550 °C.

Оцінку зносостійкості покриттів проводили на основі зносу, наведеного до кілограма абразиву.

Кут впливу газоабразивного струменя на покриття (кут атаки) вибирали відповідно до умов експлуатації реальних деталей і становив 10°.

Кількість подачі абразиву при випробуванні визначає величину зношування, і одночасно не залежить від часу через нерівномірність подачі.

Стенд для випробування зразків на газоабразивну зносостійкість при кімнатній температурі (рис. 2.15) складається зі стабілізатора тиску (3), що дає змогу встановлювати та підтримувати тиск стисненого повітря від 2 до 5 атм., пристрою (2) для фіксації дробоструминного пістолета (4) і платформи для зразка (6) що дозволяє змінювати кут атаки газоабразивного струменя.



Рисунок 2.15 – Стенд для випробувань на газоабразивну зносостійкість покриттів за кімнатної температури

Дробоструминний пістолет закріплювався у спеціальній оправці. Відстань осі пістолета від зрізу сопла до поверхні покриття для всіх зразків встановлювалося однаковим. Зразки встановлювалися на платформі під кутом атаки 10°.

Для проведення випробування вибрано такі параметри: тиск стисненого повітря 0,5 МПа, діаметр сопла 8 мм; швидкість газоабразивного потоку (розрахована) – 200 м/с.

Як абразивний матеріал використовувався електрокорунд марки 14 А зернистістю 22 F з основним діапазоном розміру частинок 850–1000 мкм і мікротвердістю 18,6–19,6 ГПа. Для кожного тестування використовували свіжий абразивний матеріал. Відстань від зрізу сопла до поверхні зразка становила 50 мм, кут нахилу (кут атаки) дорівнює 10°. Стенд розміщений в камері дробоструминної установки на магнітній плиті 1.

Для оцінки величини газоабразивного зношування різних покриттів на основі FeAl були використані зразки з розмірами 50×50×3,5 мм. Товщина напиленого шару покриття до шліфування становила 700±100 мкм, після шліфування – 500 ± 50 мкм.

Лінійний знос покриття визначався за формулою:

$$I_{\scriptscriptstyle H} = \frac{\Delta i}{m},\tag{2.4}$$

де *I_н* – інтенсивність зносу, мкм/кг; *∆і* – лінійне зношення покриття, мкм; *m* – витрати абразиву для випробувань, кг (*m*=0,365).

Для вимірювання лінійного зношування зразків з покриттям використовувався індикатор, представлений на рис. 2.16. Прилад складається із закріпленого індикатора годинного типу 1 і механізму кріплення зразків 2, 3 і 4, який розташований під індикатором. Зразки встановлювалися на три опорні точки, при цьому їхнє розташування щодо індикатора було однаковим. Вимірювання величини зношування проводили в точці перетину осі струменя з поверхнею покриття.



Рисунок 2.16 – Пристрій для вимірювання лінійного зношування зразків з покриттям: 1 – індикатор годинного типу; 2 – пружний притиск; 3 – опорні гвинти; 4 – система притиску та фіксації зразка; 5 – зразок; 6 – кріпильні гвинти

За результатами вимірювання зразків до та після випробувань визначають середнє арифметичне значення величини зносу та величину відхилення. Якщо вона перевищує 15% середньої величини зносу всіх випробуваних зразків, то випробування повторюють.

Газоабразивне зношування при температурі 550–600 °С проводили шляхом вимірювання величини зношування поверхні покриття під впливом струменя продуктів горіння, наповненого частинками абразиву.

абразивних Для нагрівання струменя та частинок застосовувався газополуменевий пальник установки УГПТ-П (Барнаул). Випробування проводили на стенді для газоабразивних випробувань (рис. 2.15). Нагрівання зразка здійснювали полум'ям пальника до температури 550-600 °C. Після досягнення необхідної температури газополуменевий струмінь зразка заповнювали частинками абразиву, подача яких здійснювалася за допомогою газу (*P*=0,15 МПа).

Температуру зразка з покриттям вимірювали за допомогою термопари хромель-копель (ТХК), розташованої на зворотному боці зразка. Попередньо термопару відкалібрували за допомогою другої термопари ТХК, встановленої поблизу точки перетину осі струменя з площиною.

Підготовка та обробка результатів випробувань аналогічні до процесу випробувань покриттів на газоабразивне зношування при кімнатній температурі.

В якості абразиву використовували електрокорунд марки 14 А з розміром частинок 150–180 мкм. Для кожного випробування застосовували свіжий абразивний матеріал масою 600 г. Відстань від зрізу сопла до поверхні зразка становила 50 мм, кут нахилу (кут атаки) дорівнював 10°. Стенд був розміщений в камері дробоструминної установки на магнітній плиті 1..

2.7.4.2 Ерозійна зносостійкість

Дослідження стійкості покриттів до газоабразивного зносу проводили на відцентровому прискорювачі твердих частинок моделі ЦУК-ЗМ. Показником зносостійкості була інтенсивність зношування, виміряна в міліграмах на кілограм (середня втрата маси зразків на 1 кг абразиву, що потрапив на зразок). Для проведення досліджень покриття напилювали на сталеві зразки розміром $20 \times 15 \times 4$ мм, товщина покриттів становила 500 мкм. Як абразив використовували кварцовий пісок з розміром частинок 0,2–0,4 мм, що відповідає реальним розмірам частинок у газовому потоці газоперекачувального обладнання [208] та частинкам, які зношують лопатки авіаційних газотурбінних двигунів (ГТД) [209, 210]. Дослідження проводили при фіксованих кутах атаки абразиву (α) 30° та 60°, що відповідає кутам атаки частинок до поверхні лопаток відцентрових коліс компресорів та лопаток авіаційних ГТД.

2.7.4.3 Абразивна зносостійкість

Для випробування матеріалів на газоабразивне зношування та зносостійкість при терті об абразивні частинки, що нежорстко закріплені, розроблено міжнародні стандарти ASTM G76–95 та ASTM G65–94 відповідно.

Випробування зразків з покриттями на стійкість до абразивного зношування при терті об нежорстко закріплені частинки проводили за допомогою установки Брінеля-Хаворта [211]. Схему установки показано на рис. 2.17.



Рисунок 2.17 – Схема установки для випробування стійкості матеріалів при абразивному зношуванні (установка Бринеля-Хаворта): 1 – бункер для абразиву; 2 – прогумований ролик, що обертається; 3 – досліджуваний зразок; 4 – абразив; 5 – бункер для відпрацьованого абразиву; 6 – важіль регулювання зусиль притиснення ролика до поверхні тертя з абразивом; 7 – фіксатори зразка; 8 – навантаження Р

Для випробувань використовують електрокорунд зернистістю F 22 з основною фракцією 850–1000 мкм згідно з ГОСТ P52381–2005. Для кожного випробування застосовують свіжий абразивний матеріал масою 365 г. Абразив потрапляє на поверхні, що труться, через воронку з каліброваним отвором.

Обертання ролика відбувається у напрямку, вказаному на рис. 2.17, з частотою $n=635 \text{ xB}^{-1}$ (об/хв). Абразив безперервно подається в зону тертя і його повторне використання.

Після завершення випробувань установку зупиняють, знімають навантаження, звільняють зразок та видаляють частинки абразиву з його поверхні.

У разі, коли зношування зразка з покриттям становить менше 20 мкм, встановлюють новий зразок і проводять випробування з подвоєною кількістю абразиву (730 г). Під час встановлення та знімання зразків не допускається пошкодження їх поверхонь.

Для кожного покриття виконували випробування на трьох зразках. При обробці результатів визначали та порівнювали середньоарифметичне значення втрати маси.

2.7.4.4 Зносостійкість покриттів в умовах тертя-ковзання

Оцінку зносостійкості в умовах тертя-ковзання без мастила проводили на установці, виготовленій на базі машини тертя типу УМТ-1 за схемою "валчастковий вкладиш".

Умови випробування:

- 1. Площа контакту 1,72 см²;
- 2. Навантаження на зразок 1,9 МПа;
- 2. Швидкість ковзання 2,7 м/с;
- 3. Час випробувань 5 хв;

4. Матеріал контртіла (ролика) – сталь марки ШХ–15 з твердістю 60–64 НRC, зовнішній діаметр ролика 90±0,1 мм, ширина 24±0,1мм;

5. Шлях тертя – 810 м.

Умови випробування були обрані з урахуванням реальних умов експлуатації бандажних полиць робочих лопаток турбін ВМД.

Зносостійкість зразків визначали за втратою їхньої маси на 1 км шляху тертя (*I*_{пр}, г/км).

При випробуванні на тертя ковзання оцінювали зносостійкість та граничні значення робочого діапазону покриттів, отриманих ПДН. Перед основними випробуваннями покриття припрацьовували на наждачному папері до отримання характерного дзеркального блиску по всій поверхні (*R*a 2–2,5).

До та після випробувань кожного зразка проводили його зважування на аналітичних вагах Mechaniki Zaktady Precyzyjney (Польща) з точністю 0,0001 г.

2.7.5 Методика дослідження жаростійкості

Числовою характеристикою жаростійкості при використанні вагового методу є співвідношення збільшення маси зразка після тривалого нагрівання в печі в кисневмісному середовищі або на повітрі при постійній температурі до сумарної площі поверхні (ГОСТ 6130–71 «Метали. Методи визначення жаростійкості»). Обмеження цього методу полягають у його застосуванні для покриттів, у яких спостерігається часткове випаровування оксиду, що утворюється. У таких

випадках слід використовувати метод безпосереднього виміру глибини корозії або комбінацію обох методів контролю. Величину питомого приросту ваги визначають як відношення збільшення маси зразка до його початкової маси.

Оцінку жаростійкості покриттів, відокремлених від основи, проводили на дериватографі марки Q-1500 D на повітрі при швидкості нагрівання 10 °C/хв до температури 1000°C. Відокремлене та подрібнене покриття засипали в попередньо прожарений тигель з ZrO₂, площа поперечного перерізу якого становила $1 \cdot 10^{-4}$ м², і безперервно зважували протягом всього термічного циклу з точністю $5 \cdot 10^{-4}$ г.

Дослідження жаростійкості зразків з покриттями проводили при нагріванні в печі муфельного типу СНОЛ 1.6.2,5.1/11–42 в повітряному середовищі при температурі 700 °C з витримкою 5 годин. Температура в печі регулювалася автоматично та контролювалася приладом типу 4530, ПП-S-1300°C з точністю ± 5 °C. Приріст зразків визначали на аналітичних вагах ВЛР-20 з точністю 10^{-5} г. Покриття наносили на зразки з нержавіючої сталі у формі "жолудя", діаметром ~10 мм, із загальною площею поверхні ~5 см². Зразки розміщували в печі на спеціальній підставці з нержавіючої сталі з отворами для зразків, що забезпечувало доступ повітря до поверхні покриття.

2.7.6 Методика корозійного дослідження покриттів

Для дослідження корозійної стійкості покриттів використано потенціостатичний метод прискорених випробувань, розроблений в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України. Дослідження проводили на потенціостаті П-5827М з використанням притискної комірки (рис 2.18) при швидкості розгорнення 0,2 мВ/с [212].



Рисунок 2.18 – Притискна комірка для корозійно-електрохімічних випробувань зразків з покриттям: 1 – досліджуваний зразок, 2 – циліндр, 3 – втулка, 4 – рухома металева пластина, 5 – шпильки, 6 – гайки, 7 – пластинна основа, 8 – гумова втулка, 9 – струмопідведення

Стаціонарні потенціали вимірювали відносно хлор-срібного електрода, заповненого розчином хлористого калію, а допоміжним електродом була платина. Силу струму для кожного значення потенціалу вимірювали після 3-х хвилинної витримки за допомогою мілівольт-міліамперметра М–2020, а потім розраховували густину струму, використовуючи встановлену площу покриття, що кородує. Підготовку зразків до корозійних випробувань проводили згідно з ISO/TC 107/SC 7. Після зняття кожної кривої зразок виймали з комірки, зачищали, знежирювали і знову поміщали в комірку для зняття другої кривої. Криві знімали три рази на одному зразку. Середньостатистична відносна похибка вимірювань не перевищувала 1,5%.

Перед зняттям поляризаційної кривої зразки з покриттям витримували в досліджуваних електролітах протягом 30–60 хвилин для досягнення стабільного значення стаціонарного потенціалу, який заміряли за відсутності поляризації. Потенціали вимірювали відносно хлор-срібного електрода порівняння та перераховували у водневу шкалу потенціалів за формулою:

$$E_{\text{H.B.e.}} = E - E_{\text{e.cp.}},\tag{2.5}$$

де $E_{e.cp.} = 0,22$ В.

За експериментальними даними будували катодну та анодну поляризаційні криві в координатах $E_c=\phi(lgi_c)$, де E_c – потенціал, В; i_c – густина струму, А/см². За поляризаційними кривими графічним методом визначали швидкість корозії (i_c) та потенціал корозії (E_c) щодо екстраполяції тафелевих нахилів на катодних та анодних кривих до їх взаємного перетину [213, 214]. Використовуючи значення струмів корозії, визначених з поляризаційних кривих, було розраховано ваговий та глибинний показник корозії покриттів за формулами [213]:

$$K_B = \frac{i \cdot A \cdot 1000}{n \cdot F},\tag{2.6}$$

де $K_{\rm B}$ – ваговий показник корозії (г/м² год); A – атомна вага металу, n –валентність іона металу, що перейшов у розчин, i – густина струму (А/см²), F – число Фарадея, 26,8 А•год/моль.

$$K_{\Pi} = K_B \frac{8,76}{\rho},$$
 (2.7)

де K_{π} – глибинний показник корозії, (мм/рік), K_{B} – ваговий показник корозії (г/м²год); ρ – густина металу, г/см³. 8,76 – переказний коефіцієнт, для переходу від вагового показника корозії до розрахунку на 1 годину до глибинного показника до 1 року, розрахований з кількості годин на рік (24 год•365 = 8760 год) та поділений на 1000.

Для порівняльної характеристики корозійної стійкості було використано десятибальну шкалу оцінювання (ГОСТ 13819–69), засновану на використанні глибинного показника корозії за яким було надано бал стійкості та групу стійкості для зразків з покриттями. Термін служби покриття розраховували за формулою:

$$\tau = \frac{\delta \cdot \tau_{\min}}{K_{\Pi}},\tag{2.8}$$

де τ – розрахований термін служби захисного покриття, рік; τ_{min} – мінімально прогнозований термін служби захисного покриття, рік (1 рік); δ – товщина покриття, 500 мкм, *K*_п – глибинний показник корозії (мм/рік).

Висновки до розділу 2

1. В якості вихідних матеріалів для отримання композиційних інтерметалідних порошків системи "Fe–Al" було обрано порошки як простих елементів (Fe та Al), так і порошки сплавів алюміній-магній (AMr5) та TiAl (65Ti– 35Al). З метою отримання металокерамічних порошків в якості металевої матриці було обрано порошок алюмініду титану – TiAl, а в якості керамічних наповнювачів – неметалеві тугоплавкі сполуки, зокрема B₄C, BN, SiC, Si₃N₄. Встановлено, що для усіх вихідних порошків, окрім алюмініду титану, характерна однофазна структура. Порошок TiAl має двофазну структуру, що складається з фаз γ -TiAl та α_2 -Ti₃Al. У сплаві AMr5 виявлено утворення твердого розчину на основі алюмінію.

2. Для отримання металопорошкового дроту в якості металевої оболонки використовували стрічку із сталі марки AISI 1008 товщиною 0,3 мм, яка складається з зерен фериту та невеликих прошарків перліту. В якості наповнювачів використовували порошки алюмінію (ПА–4), карбіду вольфраму, карбіду вольфраму з кобальтом, карбіду бору та нанопорошки тугоплавких сполук – NbC та ZrO₂.

3. Для отримання композиційних порошків для плазмо-дугового розпилення застосовували технологію механохімічного синтезу за допомогою високоенергетичного планетарного шарового млина.

4. Для плазмово-дугового розпилення порошкових матеріалів з метою отримання сферичних гранул, а також для формування захисного покриття на поверхні деталі використовували плазмотрони з дозвуковим та надзвуковим режимами витікання плазмового струменю. Для плазмо-дугового розпилення металопорошкових дротів використовували плазмотрон, в якому дріт виконує функцію аноду, а розпилення здійснюється за допомогою високошвидкісного аргонового плазмового струменя.

5. Для вибору оптимального режиму напилення застосовували методику математичного планування експерименту, що включала визначення параметрів, які

відповідають вимогам до гранул (коефіцієнт сферичності) та покриттів (фазовий склад, мікротвердість, пористість).

6. Для дослідження хімічного складу та структури КП, а також гранул та покриттів, отриманих методом плазмово-дугового розпилення, використовували комплексну методику, яка включала дослідження технологічних властивостей порошків і гранул (гранулометричний склад, текучість, насипна щільність, коефіцієнт сферичності), рентгенофазовий аналіз, скануюча електронна мікроскопія (CEM) з рентгеноспектральним аналізатором, ДТА. Для дослідження мікроструктури використовували метод металографічного аналізу з оптичною мікроскопією, а також мікродюрометричний аналіз. Розмір кристалітів в досліджуваних матеріалах оцінювали за допомогою формули Дебая-Шеррера.

7. Властивості металокерамічних та інтерметалідних покриттів досліджували за допомогою методик мікроіндетування, триботехнічних та корозійних випробувань.

РОЗДІЛ З

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ТА ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ ПОРОШКІВ МЕТОДОМ МЕХАНОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ

3.1 Матеріалознавчий аналіз діаграм фазової рівноваги багатокомпонентних металокерамічних та інтерметалідних систем

3.1.1 Багатокомпонентні інтерметалідні системи на основі алюмініду заліза

Вивчення фізико-хімічних властивостей при виборі складу сплавів є одним із основних факторів при розробці сплавів, що відповідали б сучасним вимогам промисловості. Існує зв'язок між властивостями розплавів та твердих сплавів, на основі яких будується діаграма стану та її графічне зображення.

Одним із актуальних напрямів підвищення експлуатаційних властивостей виробів є створення нових КМ на основі інтерметалідів [3, 4, 215–218].

Особливу увагу приділяють алюмінідам на основі заліза, які є альтернативою жаростійким нікелевим сплавам. Їх конкурентоспроможність забезпечується доступністю та дешевизною основного компонента – заліза [4].

У системі Fe-Al утворюється широкий діапазон твердого розчину α -Fe, упорядкована область α_2 (FeAl) і п'ять стабільних фаз: Fe₃Al, ϵ , FeAl₂, Fe₂Al₅ і FeAl₃, кожна з яких має діапазон гомогенності (рис. 3.1) [219–222].

Розчинність заліза в алюмінії незначна і при температурі 652 °С і вмісті ~1,8% заліза утворюється евтектика Al+FeAl₃. При затвердінні в структурі сплавів алюмінію з залізом з'являються кристали з'єднання FeAl₃ (74,5–76,6 ат.% Al). Подальше збільшення вмісту заліза в сплаві спричиняє появу хімічних сполук: Fe₂Al₅ (70–73 ат. % Al), FeAl₂ (67,59 ат. % Al), FeAl (45,2 ат. %), Fe₃Al (26,5 ат.% Al). При високих температурах і вмісті алюмінію ~ 60 ат.% утворюється високотемпературна ε -фаза (Fe₅Al₈) (ε), яка при охолодженні нижче 1095 °C за

рахунок евтоектоїдного перетворення переходить у фази B2 FeAl та триклінну FeAl₂ (Fe₅Al₈↔FeAl+FeAl₂). Область розчинності алюмінію в α-Fe залежить від температури і може сягати близько 45 ат.%, а в γ -Fe – ≤1,3 ат.%. Розчинення алюмінію в α-Fe призводить до утворення невпорядкованого твердого розчину (Fe,Al) – A2 з ОЦК ґраткою [219–222].



Рисунок 3.1 – Діаграма стану системи Fe-Al [219]

Наявність заліза в алюмінії призводить до підвищення твердості та міцності сплаву, а також різкому зниженню його пластичності. Залізо-алюмінієві сплави із вмістом заліза 8–10 % мають незначну пластичність, а ще більш збагачені залізом – дуже крихкі [223]. При цьому властивості інтерметалідних фаз системи алюмінійзалізо досить різняться. Значення мікротвердості в залежності від фази змінюється від FeAl₃; FeAl₂; Fe₂Al₅ (від 9,60 до 11,50 ГПа відповідно). Для фази FeAl значення мікротвердості становить 6 ГПа, а для фази Fe₃Al – 2,7 ГПа [224].

Твердість залізо-алюмінієвих сплавів значною мірою характеризується їх зносостійкістю та опором абразивному зносу. Підвищення твердості зумовлене наявністю карбідних включень, інтерметалідних упорядкованих фаз і пересиченням α-Fe алюмінієм та вуглецем. Збільшення вмісту алюмінію збільшує ступінь пересичення α-Fe та призводить до утворення інтерметалідних фаз з вищими показниками твердості.
Однак недоліками алюмінідів заліза є їх низька пластичність й опір удару при кімнатній температурі, недостатній опір повзучості в області помірних температур [3, 4]. Одним зі способів покращення механічних і фізико-хімічних характеристик Fe–Al-інтерметалідів є введення в їх склад легуючих компонентів потрійних з'єднань, а також перехід цих матеріалів в наноструктурний стан [225–227].

Літературний огляд [225, 228–247] показав, що існують відомості по потрійним системах Fe–Al з такими елементами як Ba, Be, B, Cd, Y, Ca, Co, Ni, Si, Mg, La, Li, Mn, Cu, Ni, Mo, Nd, Sm, Ag, Sc, Ti, P, Cr, Ce, Zn i Er. Серед багатокомпонентних систем можна виділити: Al-Fe-Co-Ni, Al-Fe-Co-Cu, Al-Fe-Si-Mg, Al-Fe-Si-Mg-Mn, Al-Fe-Si-Mg-Cu, Al-Fe-Si-Mn, Al-Fe-Mg-Mn, Al-Fe-Mg-Mn-Cu, Al-Fe-Mg-Cu, Al-Fe-Cu-Ni.

Проте, незважаючи на значну кількість робіт щодо дослідження деяких систем, жодна з потрійних систем з Fe та Al не була вивчена повністю, тобто в діапазоні концентрацій від 0 до 100 % для кожного елемента.

Згідно літературним даним [225, 248–252] покращення властивостей залізоалюмінієвих сплавів при високих температурах може бути отримано в результаті таких механізмів, як формування твердого розчину Fe-Al-X з підвищеною твердістю, зміцнення сплаву Fe-Al дисперсними виділеннями або створення впорядкованої структури в сполуці Fe-Al-X.

Найбільший інтерес як легуючий елемент викликає титан, оскільки його застосування дозволяє реалізувати кілька механізмів зміцнення інтерметаліду заліза, зокрема упорядкування структури, зміцнення дисперсними включеннями та формування когерентних мікроструктур. Титан характеризується високою розчинністю в твердому стані в фазах Fe-Al, що сприяє стабілізації структури Fe₃Al порівняно зі структурою FeAl при високих температурах.

3.1.2 Багатокомпонентні системи за участю алюмініду титану та неметалевих тугоплавких сполук

В останні роки активно ведуться розробки зі створення нових КМ на основі алюмініду титану, які характеризуються підвищеними захисними властивостями в умовах корозії та зносу.

Особливістю діаграми стану системи Ті-Аl (рис. 3.2) є утворення, окрім областей твердих розчинів на основі α-Ті, β-Ті, цілого спектру інтерметалідних сполук: дві інтерметалідні сполуки з широкими областями гомогенності – Ti₃Al (а₂фаза), TiAl (у-фаза); дві – з вузькими областями гомогенності – TiAl₂ та TiAl₃; метастабільні фази в області складів Ti₅Al₃, Ti₉Al₂₃ і Ti₅Al₁₁ [253–256]. Кінцевою отриманні багатокомпонентних інтерметалідних сплавів, метою при ЯК відзначають багато дослідників, є стабільні інтерметалідні сполуки Ті₃Аl, TiAl, TiAl₂ i TiAl₃ [255]. Решта вище згаданих фаз не розглядається через їх розпад при або первинному структуроутворенні, зникнення на етапі вторинного структуроутворення, що має найбільше значення для багатокомпонентних систем, які містять тугоплавкі добавки.



Рисунок 3.2 – Діаграма стану системи Ті-Аl [256]

Фаза TiAl₂ має дві модифікації. Високотемпературна модифікація фази TiAl₂ (δ) утворюється за перитектичною реакцією при температурі вище 1400 °C, а при температурі нижче 1000 °С розпадається за евтектоїдною реакцією на суміш фаз TiAl₂ і TiAl₃ [256].

За результатами ДТА й електронно-мікроскопічного аналізів сполука ТіА1 утворюється при упорядкуванні твердого розчину α-Ті в інтервалі температур 850– 1180 °C. Дослідження хімічної поведінки сплаву ТіАl вказує на залежність хімічних властивостей від вмісту алюмінію. Сплав Ті-Аl (36 мас.%Al) має високу міцність, низьку густину, високий опір до окиснення при високих температурах [257–264].

Область з концентрацією алюмінію 14–22 мас.% відповідає Ті₃АІ – фазі з гексагональною решіткою типу D019. Сполука Ті₃АІ практично не має області гомогенності та починає утворюватися за реакцією β-Ті \rightarrow Ti₃AI при температурі 1170 °С. В результаті перитектичної реакції між γ-фазою та збагаченою алюмінієм рідиною при 1335 °С та при вмісті алюмінію більше 46 мас.% в системі утворюється хімічна сполука TiAl₃. Її механічні властивості при кімнатній температурі залежать від хімічної чистоти сплаву, типу та параметрів мікроструктури, величини та форми зерен і змінюються в широких межах [265]: $\sigma_{\rm B}$ =220 МПа – 600 МПа, $\delta = 0 - 0,5$ %. Модулі пружності становлять: Е≈140 ГПа; G≈ 52,5 ГПа.

Жаростійкість алюмінідів титану не дуже висока – окиснення починається при температурі 800–1000 °С. Це пов'язано з утворенням окисної плівки TiO₂, а не плівки Al₂O₃. Тому мета легування інтерметаліду Ti₃Al також полягає і в збільшенні стійкості окисненню.

При створенні сплавів на основі алюмінідів титану важливо систематизувати знання та визначити загальні закономірності впливу третього елемента на структурно-фазові стани в потрійних системах Al-Ti-X [266].

Механічні властивості алюмініду Ті₃Аl можуть бути покращені легуванням Hf, Mo, Nb, Ta, V, W, Zr та деякими іншими елементами [267–272]. Найкращі результати досягаються при легуванні ніобієм, що робить систему Ti-Al-Nb основною для розробки нових сплавів [273–279]. Ніобій знижує температуру переходу сплавів у β-область, а легування β-фази ніобієм перетворює

неупорядкований твердий розчин в упорядкований стан з кубічною граткою *B2* [280].

Підвищення міцності, жорсткості, опору повзучості та в'язкості руйнування досягається шляхом створення КМ на основі інтерметалідних матриць армованих керамічними частинками, такими як B₄C, TiB₂, TiC, SiC [281–288].

Дані матеріалознавчого аналізу діаграм фазової рівноваги інтерметаліду TiAl з неметалевими тугоплавкими сполуками, а саме B₄C, BN, SiC, Si₃N₄, практично відсутні. Крім того, всі відомості про фазові рівноваги, як правило, представлені у вигляді ізотермічних розрізів системи лише для однієї температури.

Для отримання КМ Ti-Al-X, де X це B₄C, BN, SiC i Si₃N₄, використовують методи порошкової металургії, а саме гаряче ізостатичне пресування, реакційне та імпульсне плазмове спікання, саморозповсюджуючий високотемпературний синтез у поєднанні з механічним легуванням.

Велика увага приділяється реакційному спіканню порошкових сумішей інтерметалідів титану та карбіду бору, внаслідок чого формуються керамічні армуючі фази TiB₂, TiC, Al₂Ti₄C₂, Al₃BC. Згідно з даними [18, 281, 288], пористість отриманих композитів не перевищує 5%, а модуль пружності та межа міцності зростали зі збільшенням вмісту карбіду бору у вихідних зразках від 185 до 400 ГПа та від 330 до 1090 МПа відповідно.

3.2 Термодинамічна оцінка міжфазної взаємодії компонентів в металокерамічних та інтерметалідних системах

В процесі розробки складу КП особливу увагу приділяють оцінці ймовірного перебігу фазових перетворень в реакціях. Це можна визначити на основі термодинамічної оцінки величини зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу ΔG_T^0 (енергії Гіббса). Розрахунок зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу виконується за формулою:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0, \tag{3.1}$$

де ΔH_T^0 – зміна ентальпії, ΔS_T^0 – зміна ентропії у процесі хімічної реакції.

Для розрахунків термодинамічних характеристик (ΔH і ΔS) використовуються довідкові дані, що відповідають стандартним умовам [289, 290].

Для перерахунку зазначених величин на температуру >298 К необхідно враховувати температурну залежність речовин у реакції.

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298,15}^0 + \int_{298,15}^T \Delta C_p dT, \qquad (3.2)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298,15}^0 + \int_{298,15}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$
(3.3)

У разі фазових перетворень в температурному інтервалі при розрахунках потрібно враховувати теплоту відповідних перетворень, а також зміну температурної залежності теплоємності речовин, які зазнали цих перетворень:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298,15}^0 + \int_{298,15}^{T_f} \Delta C_p(T_{298,15}, T_f) dT + \int_{T_f}^{T_2} \Delta C_p(T_f, T_2) dT, \quad (3.4)$$

де $\Delta C_p(T_{298,15},T_f)$ – зміна теплоємності в інтервалі температур від $T_{298,15}$ до температури фазового переходу; $\Delta C_p(T_f,T_2)$ – зміна теплоємності в інтервалі температур від температури фазового переходу до кінцевої температури та T_f – температура фазового переходу.

Залежність теплоємності представляють у вигляді степеневого ряду:

$$\Delta C_{p} = \Delta a_{0} + \Delta a_{1} \cdot 10^{-3} \cdot T + \Delta a_{-2} \cdot 10^{5} \cdot T^{-2}.$$
(3.5)

Зміна значень термодинамічних функцій (ΔH , ΔS , ΔC_p) реакції розраховують за рівнянням:

$$\Delta Y_{p}^{0} = \sum_{i=1}^{i} m_{i} \cdot \Delta Y_{i, \text{ прод.}}^{0} - \sum_{j=1}^{j} m_{j} \cdot \Delta Y_{j, \text{ вих.}}^{0}, \qquad (3.6)$$

де *m_i*, *m_j* – мольні значення для продуктів (*i*) і вихідних компонентів (*j*) реакції, *Y* – значення термодинамічних функцій.

Зазначається, що процес утворення інтерметалідних і керамічних (карбідних, боридних, нітридних, силіцидних та ін.) сполук в основному є екзотермічним і проходить в режимі самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС) [291]. Важливим параметром для самопідтримки процесу СВС в реакції є

адіабатична температура горіння T_{aq} . Цей параметр враховує температуру, до якої нагрівається продукт внаслідок виділення тепла при взаємодії вихідних компонентів реакції:

$$\Delta H_{peaky.} = \int_{298}^{T_{ab.}} C_p dT.. \tag{3.7}$$

Значення T_{ad} реакції дозволяє встановити фазовий стан продуктів згоряння і передбачити можливість досягнення потрібного ефекту. Для самопідтримки процесу СВС в реакціях T_{ad} має бути ≥ 1800 К або $\Delta H_{298}^0 / C_{p298} \geq 2000$ К Залежність $\Delta H_{298}^0 / C_{p298}$ від T_{ad} представлено на рис. 3.3.



Рисунок 3.3 – Зв'язок між $\Delta H_{298}/C_{p298}$ й адіабатичною температурою [292]

Температурну залежність зміни енергії Гіббса для систем Fe-Al та Ti-Al представлено на рис. 3.4. Найбільш термодинамічно стабільними в температурному діапазоні 298–1500 К є інтерметалідні сполуки Fe₂Al₅ і TiAl₃. Утворення інтерметалідного з'єднання Fe₃Al за нормальних умов можливе лише до ~820 K.



Рисунок 3.4 – Температурна залежність зміни енергії Гіббса в системах: *a* – Fe-Al; *б* – Ti-Al (1 – TiAl; 2 – TiAl₃)

Розрахунок термодинамічних параметрів у багатокомпонентних системах зводиться до розгляду в системі окремих реакцій та вибору тих, перебіг яких є найімовірнішим.

У системах за участю TiAl та неметалічних тугоплавких сполук (B₄C, BN, SiC та Si₃N₄) розглядали такі типи реакцій:

 утворення суміші, що складається з карбідних та боридних фаз титану або алюмінію;

 утворення суміші, що складається з боридних та нітридних фаз титану або алюмінію;

– утворення суміші, що складається з карбідних фаз титану або алюмінію та силіцидних фаз титану;

 утворення суміші, що складається з нітридних фаз титану або алюмінію та силіцидних фаз титану;

– утворення суміші, що складається з тугоплавких сполук на основі карбідів, боридів, силіцидів та нітридів титану або алюмінію та виділенням вільного елемента (бору, вуглецю, кремнію, азоту).

Результати термодинамічних розрахунків подано на рис. 3.5 і рис. 3.6.



Рисунок 3.5 – Температурні залежності зміни енергії Гіббса в реакціях Ті з неметалевими тугоплавкими сполуками:

 $a - B_4C$: $(1 - Ti + B_4C = 2TiB_2 + TiC; 2 - 2Ti + B_4C = 2TiB_2 + C; 3 - Ti + B_4C = TiC + 4B)$;

$$\delta$$
 – BN: (1 –3/2Ti+BN=1/2TiB₂+TiN; 2 – Ti+BN=TiN+B;

 $3 - 1/2Ti + BN = 1/2TiB_2 + 1/2N_2);$

e - SiC: (1 - 8/3Ti+SiC=TiC+ $1/3Ti_5Si_3$; 2 - 2Ti+SiC=TiC+TiSi;

$$3 - 3/2Ti + SiC = TiC + 1/2TiSi_2$$
; $4 - 5/3Ti + SiC = 1/3Ti_5Si_3 + C$; $5 - Ti + SiC = TiC + Si$;

 $6 - Ti + SiC = TiSi + C; 7 - 1/2Ti + SiC = 1/2TiSi_2 + C);$

 $2 - Si_3N_4$: $(1 - 9Ti + Si_3N_4 = Ti_5Si_3 + 4TiN; 2 - 7Ti + Si_3N_4 = 3TiSi + 4TiN;$

$$3 - 11/2Ti + Si_3N_4 = 3/2TiSi_2 + 4TiN; 4 - 4Ti + Si_3N_4 = 4TiN + 3Si;$$

$$5 - 5Ti + Si_3N_4 = Ti_5Si_3 + 2N_2$$
; $6 - 3Ti + Si_3N_4 = 3TiSi + 2N_2$;

$$7 - 3/2Ti + Si_3N_4 = 3/2TiSi_2 + 2N_2$$
)



Рисунок 3.6 – Температурні залежності зміни енергії Гіббса в реакціях Al з неметалевими тугоплавкими сполуками:

 $\begin{aligned} a - B_4C &(1 - 10/3Al + B_4C = 2AlB_2 + 1/3Al_4C_3; 2 - 2Al + B_4C = 2AlB_2 + C; \\ 3 - 5/3Al + B_4C = 1/3AlB_{12} + 1/3Al_4C_3; 4 - 4/3Al + B_4C = 1/3Al_4C_3 + 4B; \\ 5 - 1/3Al + B_4C = 1/3AlB_{12} + C); \\ \delta - BN &(1 - 3/2Al + BN = 1/2AlB_2 + AlN; 2 - 13/12Al + BN = 1/12AlB_{12} + AlN; \\ 3 - Al + BN = AlN + B; 4 - 1/2Al + BN = 1/2AlB_2 + 1/2N_2; \\ 5 - 1/12Al + BN = 1/12AlB_{12} + 1/6N_2); \\ \epsilon - SiC &(4/3Al + SiC = 1/3Al_4C_3 + Si); \\ \epsilon - Si_3N_4 &(4Al + Si_3N_4 = 4AlN + 3Si) \end{aligned}$

117

Термодинамічний аналіз найпростіших реакцій взаємодії в інтервалі температур 298–1500 К показав, що:

 взаємодія Ті з неметалевими тугоплавкими сполуками з утворенням сумішей, що складаються з карбіду, бориду, нітриду та силіцидів титану, можливі у всьому температурному інтервалі;

взаємодія Al з неметалевими тугоплавкими сполуками з утворенням
 сумішей, що складаються з карбіду, бориду та нітриду алюмінію, також можливі у
 всьому температурному інтервалі;

– реакції для титану, в яких відбувається виділення вільних елементів (В, Si, C, N₂), можливі або за стандартних умов, або при нагріванні вище за певну температуру. У випадку з алюмінієм термодинамічно, за стандартних умов, неможливі реакції, в результаті яких відбувається виділення вільного азоту та вуглецю. Реакції з виділенням вільного бору та кремнію можливі лише у разі утворення нітриду алюмінію.

За результатами проведених розрахунків нижче наведено найбільш ймовірні реакції взаємодії Ті та Al з неметалевими тугоплавкими сполуками (B₄C, BN, SiC i Si₃N₄):

$$3Ti+B_4C=2TiB_2+TiC, (3.8)$$

$$10/3Al + B_4C = 2AlB_2 + 1/3Al_4C_3, \tag{3.9}$$

$$3/2Ti+BN=1/2TiB_2+TiN,$$
 (3.10)

$$3/2Al+BN=1/2AlB_2+AlN,$$
 (3.11)

$$8/3Ti+SiC=TiC+1/3Ti_5Si_3,$$
 (3.12)

$$9Ti+Si_3N_4=Ti_5Si_3+4TiN,$$
 (3.13)

$$4Al+Si_3N_4=4AlN+3Si. \tag{3.14}$$

З урахуванням отриманих результатів було вибрано можливі продукти реакції взаємодії ТіАl з B₄C, BN, SiC і Si₃N₄ та проаналізовано температурну залежність енергії Гіббса в цих реакціях (рис. 3.7):

$$1 - 8TiAl + Al + Si_3N_4 = TiN + Ti_5Si_3 + 3AlN + 3TiAl_2;$$

$$(3.15)$$

$$2 - 5/2TiAl + 1/4Al + B_4C = 3/2TiB_2 + 1/4TiC + 1/2AlB_2 + 1/4Al_4C_3 + 1/4TiAl_2; \quad (3.16)$$

$$3 - 4TiAl + SiC = TiC + 1/3Ti_5Si_3 + 4/3TiAl_3;$$
 (3.17)

$$4 - 3/4\text{TiAl} + BN = 1/4\text{TiB}_2 + 1/2\text{TiN} + 1/4\text{AlB}_2 + 1/2\text{AlN}$$
(3.18)

119

Термодинамічні розрахунки показали, що реакції взаємодії TiAl з B₄C, BN, SiC та Si₃N₄ є екзотермічними та супроводжуються виділенням тепла.

Як відомо, взаємодія титану з тугоплавкими неметалевими сполуками (такими як B₄C, BN, SiC, Si₃N₄) супроводжується високим екзотермічним ефектом і адіабатичним підйомом температури (T_{ag}) на 2000 °C і більше [293, 294].



Рисунок 3.7 – Температурна залежність зміни енергії Гіббса в результаті взаємодії TiAl з неметалевими тугоплавкими сполуками (B₄C, BN, SiC i Si₃N₄): 1 - 8TiAl+Al+Si₃N₄; 2 - 5/2TiAl+1/4Al+B₄C; 3 - 4TiAl+SiC; 4 - 3/4TiAl+BN

Можливе підвищення температури в результаті проходження цих реакцій наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Вміст неметалевих тугоплавких сполук (НТС) та значення залежності $\Delta H^0_{298,15}$ в результаті проходження цих реакцій

D .	Вміст	THTC	$\Delta H_{298,15}^{0}$ K
Реакція	мас.%	об.%	$/C_{p298,15}$, K
2TiAl+B ₄ C	27	36	3878
3/4TiAl+BN	31	45	2795
4TiAl+SiC	12	14	900
9TiAl+Si ₃ N ₄	17	20	1645

Як видно, в системах 2TiAl+B₄C і 3/4TiAl+BN реакції можуть протікати в режимі CBC, тоді як для проходження реакцій 9TiAl+Si₃N₄ і 4TiAl+SiC в режимі CBC необхідно підводити додаткову енергію.

Ця методика дозволяє визначити термодинамічні параметри стандартних кристалічних структур. Для розрахунків термодинамічних параметрів твердих розчинів та аморфного стану в бінарних системах Fe-Al та Ti-Al запропоновано теоретичну оцінку на основі методу, заснованого на напівемпіричній моделі Міедему [295].

Твердий розчин – це сплав, в якому один із компонентів випадково розчинений у кристалічній структурі іншого компонента. Для розрахунків ентальпії його утворення враховується хімічна зміна ентальпії (ΔH_{xim}), пружна зміна ентальпії (ΔH_{np}) та структурна зміна ентальпії (ΔH_{crp}):

$$\Delta H_{3Miu.} = \Delta H_{xiM.} + \Delta H_{np.} + \Delta H_{cmp.}.$$
(3.19)

Хімічна зміна ентальпії для бінарних систем розраховується за формулою:

$$\Delta H_{xim.}^{AB} = f\left(C^{S}\right) \cdot \left(x_{A} \cdot \Delta H_{pos.}^{AB} + x_{B} \cdot \Delta H_{pos.}^{BA}\right), \qquad (3.20)$$

де x_A і x_B – мольні частки елементів A і B відповідно; функції f_B^A і f_A^B враховують ступінь ближнього порядку сплаву і залежать від поверхневої концентрації атомів $(C_A^S i C_B^S)$, їх молярного об'єму $(V_A i V_B)$ і емпіричного параметра – δ , який приймається рівним 0 для твердих розчинів, 5 – для аморфних сплавів і 8 – для інтерметалідних сполук.

$$f(C^{S}) = C_{A}^{S} \cdot C_{B}^{S} \cdot \left[1 + \delta \cdot \left(C_{A}^{S} \cdot C_{B}^{S}\right)\right], \qquad (3.21)$$

$$C_{A}^{S} = \frac{x_{A} \cdot V_{A}^{\frac{2}{3}}}{x_{A} \cdot V_{A}^{\frac{2}{3}} + x_{B} \cdot V_{B}^{\frac{2}{3}}}, \quad C_{B}^{S} = \frac{x_{B} \cdot V_{B}^{\frac{2}{3}}}{x_{A} \cdot V_{A}^{\frac{2}{3}} + x_{B} \cdot V_{B}^{\frac{2}{3}}}.$$
(3.22)

Ентальпія розчинення враховує розчинення атомів $A \ B \ B \ (\Delta H^{AB}_{pacmb.})$ і $B \ B \ A \ (\Delta H^{BA}_{pacmb.})$ і визначається за формулою:

$$\Delta H_{\text{posy.}}^{\text{AB}} = \frac{P \cdot V_{\text{A}}^{2}}{(n_{ws}^{-1/3})_{av}} \times \left[-(\Delta \phi^{*})^{2} + \frac{Q}{P} \cdot (\Delta n_{ws}^{1/3})^{2} - \frac{R}{P} \right],$$
(3.23)

де ϕ^* – скоректована робота виходу елементів; n_{ws} – густина електронів провідності на границі комірок Вігнера-Зейтца $(n_{ws}^{-1/3})_{av} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{(n_{ws}^A)^{1/3} + (n_{ws}^B)^{1/3}}\right)$; *P*, *Q* і *R/P* – емпіричні константи, що залежать від природи пари елементів (перехідний-

неперехідний; перехідний-перехідний; неперехідний-неперехідний) (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 –Значення емпіричних констант (*P*, *Q* і *P*/*R*) для розрахунку хімічної ентальпії

Сполука	Q	Р	R/P	
Ti–Al	115.60	10.2	1.0	
Fe–Al	113,02	12,5	1,9	

Значення для термодинамічних розрахунків із використанням моделі Міедеми наведено у табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Параметри для розрахунку ентальпії змішування

Еле- мент	Скоректова- на робота виходу елементів ф [*] , V	Моляр- ний об'єм V ^{2/3} , см ³ /моль	Густина електронів провідності $n^{1/3}$ ws, dens. un.	Температура плавлення Т _{пл.} , К	Модуль пружності <i>K</i> ·10 ⁻⁹ , Н/м ²	Модуль зсуву G·10 ⁻⁹ , H/м ²
Ti	3,80	10,58	3,51	1940	107	43,8
Al	4,20	10.00	2,70	932	75,8	26
Fe	4,93	7,09	5,55	1812	169	77,3

Для кристалічних речовин додатковий внесок у ентальпію утворення робить пружна деформація, пов'язана з невідповідністю розмірів атомів. Розрахунок вкладу енергії пружної невідповідності в ентальпію визначають за формулою:

$$\Delta H_{np.}^{AB} = x_A \cdot x_B \cdot \left(x_A \cdot \Delta E_e^{AB} + x_B \cdot \Delta E_e^{BA} \right), \tag{3.24}$$

де ΔE_e – пружний внесок в ентальпію утворення, спричинений розчиненням одного компонента в іншому, розраховується за формулою:

$$\Delta E_e^{AB} = \frac{2 \cdot K_A \cdot G_B \cdot (W_A - W_B)^2}{3 \cdot K_A \cdot W_B + 4 \cdot G_B \cdot W_A}; \ \Delta E_e^{BA} = \frac{2 \cdot K_B \cdot G_A \cdot (W_A - W_B)^2}{3 \cdot K_B \cdot W_A + 4 \cdot G_A \cdot W_B},$$
(3.25)

де G – модуль зсуву матриці, K – модуль пружності матеріалу, що розчиняється, W – зміна об'єму атомів в результаті легування. Значення G та K для вихідних елементів наведено в табл. 3.3.

Оцінку зміни об'єму атомів обчислюють за формулами:

де

$$W_{A} = \frac{V_{A} + \alpha \cdot (\varphi_{A} - \varphi_{B})}{n_{WS}^{A}}; W_{A} = \frac{V_{B} + \alpha \cdot (\varphi_{A} - \varphi_{B})}{n_{WS}^{B}}, \qquad (3.26)$$
$$\alpha = \frac{3 \cdot \left(V_{A}^{\frac{2}{3}}\right)_{cnnaey}}{4 \cdot \left(n_{WS}^{-\frac{1}{3}}\right)_{av}}.$$

Структурний внесок в ентальпію утворення відображає тенденцію кристалізації перехідних металів в одній із трьох простих кристалографічних структур (ОЦК, ГЦК та ГПУ) залежно від числа валентних електронів Z для перехідних металів. Проте така ентальпія застосовна тільки до твердих розчинів, в яких обидва елементи належать до перехідних металів і мають загальні *d*-зв'язки [296].

При розрахунках ентальпії утворення аморфного сплаву нехтують пружною та структурною ентальпіями. Це пов'язано з тим, що у таких сплавах відсутній елемент пружної невідповідності та елемент структури. Ентальпію змішування для аморфної фази розраховують за формулою Ван дер Колка [296]:

$$\Delta H_{\phi opm.}^{amop\phi.} = \Delta H_{xim.}^{AB} + \alpha \cdot 10^{-3} \cdot \left(x_A \cdot T_{nn.}^A + x_B \cdot T_{nn.}^B \right), \qquad (3.27)$$

де α – емпіричний параметр (α =3,5 Дж/моль·К). Для розрахунку ΔH_{xim} емпіричний параметр δ має дорівнювати 5 (3.21).

Розрахунок ентропії змішування (ΔS_{зміш.}) при формуванні твердого розчину з елементарних порошків проводять за формулою:

$$\Delta S_{\text{3MHM.}} = -R \sum_{i=1}^{n} x_i \ln x_i, \ \Delta S_{\text{CMHM.}} = -R \sum_{i=1}^{n} x_i \ln x_i, \tag{3.28}$$

де R – універсальна газова стала (R = 8,314 Дж/(моль·K)).

Для аморфного стану, у зв'язку з розупорядкуванням структури, зміну ентропії можна вважати сталою, рівною 3,5 Дж/(моль·К) [297].

Зміна енергії Гіббса для твердого розчину та аморфного стану у системах Fe– Al та Ti–Al представлені на рис. 3.8.



Рисунок 3.8 – Зміна енергії Гіббса в системах (1 – твердий розчин; 2 – аморфний стан): *a* – Fe-Al; *б* – Ti-Al

Для аморфного стану при певному складі енергія Гіббса має додатні значення (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – Діапазони складу, в яких ΔG утворення аморфних фаз додатне

Система	Діапазон складу, мол.%
Fe-Al	X _{Al} <0,11 i X _{Al} >0,89
Ti-Al	X _{Al} <0,05 i X _{Al} >0,91

Це вказує на відсутність рушійної сили для переходу до аморфного стану. З іншого боку присутні області в яких $\Delta G_{\text{аморф}}$.< $\Delta G_{\text{тв.р-н}}$, що може свідчити про можливість переходу сплаву в аморфний стан [298].

3.3 Дослідження структурно-фазових перетворень в металокерамічних та інтерметалідних системах в процесі механохімічного синтезу

3.3.1 Інтерметалідні порошки системи Fe-Al

Послідовність структурно-фазових перетворень в процесі МХС інтерметалідів Fe-Al досліджували на частинках порошку, відібраних із камери через певні проміжки часу [299].

Металографічний аналіз на прикладі суміші 67Fe+33Al (мас.%) показав, що на початкових етапах МХС частинки алюмінію обволікають частинки заліза (рис. 3.9 a). Зі збільшенням часу обробки, в результаті повторення процесів подрібнення і «холодного» зварювання, частинки порошків набувають шаруватої структури (рис. 3.9δ), яка з часом стає однорідною (рис. 3.9ϵ).



Рисунок 3.9 – Мікроструктура частинок порошку на різних етапах процесу МХС суміші 67Fe+33Al (мас.%) протягом: *a* – 0,5 год (98,15 ат.% Fe; 0,35 ат.% Al; 1,5 ат.% O); *б* – 1,5 год (57,68 ат.% Fe; 40,48 ат.% Al; 1,84 ат.% O); *в* – 5 год (63,17 ат.% Fe; 34,14 ат.% Al; 2,69 ат.% O)

Однорідної структури через 5 годин обробки набувають також порошки, отримані із сумішей 86Fe+14Al та 45Fe+55Al (мас.%) (рис. 3.10).



Рисунок 3.10 – Мікроструктура частинок після обробки в планетарному млині протягом 5 год порошкових сумішей (мас.%) *a* – 86Fe+14Al (76,48 ат.% Fe; 21,49 ат.% Al; 2,03 ат.% O); *б* – 45Fe+55Al (39,73 ат.% Fe; 54,32 ат.% Al; 5,95 ат.% O)

За допомогою РСФА встановлено, що на початкових етапах обробки в результаті взаємодії частинок Fe та Al між собою формується невпорядкований твердий розчин Al в α-Fe. Про це свідчить менша інтенсивність ліній відбиття алюмінію порівняно з вихідною сумішшю та більш інтенсивні й зміщені лінії заліза (рис. 3.11).



Рисунок 3.11 – Рентгенограми порошків складу 86Fe+14Al, мас. %: вихідна суміш (1) та після обробки в планетарному млині: 2 – 0,5 год; 3 – 1,5 год; 4 – 3 год; 5 – 5 год

Після обробки протягом 1,5 год усі рентгенівські лінії в продуктах синтезу розширюються, і збільшуються параметри ґратки твердого розчину алюмінію в залізі (табл. 3.5), а такожі з'являється впорядкована фаза FeAl. Після 3 годин обробки суміші на рентгенограмах, крім піків, що відповідають фазі FeAl та твердому розчину Al в α-Fe також виявлено піки, що відповідають впорядкованій фазі Fe₃Al, яка містить близько 27 ат.% Al. Після 5 год обробки синтезований продукт повністю складається з фази Fe₃Al з величиною OKP=40 нм.

Формування однофазного інтерметаліду FeAl з величиною OKP – ~10 нм і мікроспотворенням кристалічної ґратки ~1,3·10⁻² було отримано через 10 годин обробки суміші (мас.%) 67Fe+33Al (рис. 3.12 *a*),. Однофазний інтерметалід Fe₂Al₅ з суміші (мас.%) 45Fe+55Al не був отриманий навіть після 10 годин обробки. На рентгенограмі, окрім ліній, що відповідають інтерметаліду Fe₂Al₅, також присутні піки FeAl для ліній (100), (110) і (200) (рис. 3.12 *б*). Наявність піків, які відповідають фазі FeAl, може бути зумовлена забрудненням залізом зі стінки барабана і розмельних тіл.



Рисунок 3.12 – Рентгенограми порошків різного складу: *a* – 67Fe+33Al (мас.%); *б* – 45Fe+55Al (мас.%) після обробки у планетарному млині протягом 5,0 год (1) і 10 год (2)

Мікротвердість частинок порошку в результаті структурно-фазових перетворення, що відбуваються у порошкових сумішах в процесі МХС, монотонно зростає зі збільшенням часу обробки (рис. 3.13).



Рисунок 3.13 – Вплив часу обробки на мікротвердість частинок порошку для сумішей (мас.%): *1* – 86Fe+14Al; 2 – 67Fe+33Al; *3* – 45Fe+55Al

Фазовий склад і мікротвердість порошкових сумішей системи Fe-Al залежно від часу обробки наведено в табл. 3.5.

Склад суміші, мас.%	Час МХС, год	Мікротвердість, МПа при Р=10 г	Фазовий склад
	0,5	3130±800	Тв.р-н Fe(Al)
$96\Sigma_{a} + 14A1$	1,5	3650±870	Тв.р-н Fe(Al)
80Fe+14AI	3	3890±976	FeAl, Тв.р-н Fe(Al), Fe ₃ Al
	5	4600±1010	Fe ₃ Al
	0,5	1700±610	_
	1,5	2150±110	_
67Fe+33A1	3	2560±110	_
	5	2790±820	FeAl, FeAl ₂
	10	2530±740	FeAl
	0,5	840±250	_
	1,5	2250±660	_
45Fe+55Al	3	2740±760	_
	5	3900±840	FeAl, Fe ₂ Al ₅
	10	2560±800	Fe ₂ Al ₅ , FeAl

Таблиця 3.5 – Порошки системи Fe-Al

Отже, в результаті досліджень фазових і структурних перетворень при формуванні інтерметалідів у системі Fe-Al було виявлено, що для формування однофазного інтерметаліду Fe₃Al в планетарному млині необхідно 5 год. Зі збільшенням вмісту алюмінію зростає енергія, яку необхідно затратити для отримання однофазного інтерметаліду FeAl. Це призводить до забруднення оброблюваної суміші залізом, внаслідок чого однофазний інтерметалід Fe₂Al₅ отримати не вдалося. Середній розмір отриманих в процесі МХС частинок порошку через 5 годин обробки складає $d_{50}=16$ мкм.

У всіх випадках синтезу інтерметалідів методом МХС формується продукт з нанодисперсною структурою (величина ОКР 10–40 нм).

3.3.2 Інтерметалідний порошок Fe₃Al, легований титаном

Згідно з літературними даними, введення Ті як легуючого елемента в інтерметалід Fe₃Al дозволяє [300]:

- підвищити температуру переходу D0₃→B₂ і збільшити міцність;

 – збільшити межу плинності, особливо при підвищених температурах (при цьому знижується пластичність при кімнатній температурі);

– покращити трибологічні властивості матеріалу;

– зменшити час формування твердого розчину.

Для дослідження процесів формування методом МХС композиційного порошку на основі Fe₃Al, легованого титаном, використовували порошкові суміші: 59,8Fe+25,8Ti+14,4Al (мас.%) та 60,8Fe+39,2TiAl (мас.%). Характеристики вихідних матеріалів наведено в розділі 2.1.1.

Досліджуючи мікроструктуру частинок, можна відзначити, що на початкових етапах МХС порошки набувають шаруватої структури. Зі збільшенням часу обробки структура частинок стає токноламелярною, з повною гомогенізацією на заключному етапі процесу (рис. 3.14).

Аналізуючи зовнішній вигляд порошків, можна зазначити, що утворення конгломератів у процесі МХС відбувається за рахунок зварювання дрібних частинок вихідних компонентів між собою.



Рисунок 3.14 – Зовнішній вигляд та мікроструктура частинок композиційного порошку, отриманого методом МХС із сумішей (мас.%): 59,8Fe+25,8Ti+14,4Al (a, e, d, e) та 60,8Fe+39,2TiAl (b, c, e, m) протягом 0,5 год (a, b); 1,5 год (e, c); 3 год (d, e) і 5 год (e, m)

З використанням рентгеноспектрального мікроаналізу встановлено хімічний склад частинок порошків, отриманих за різної тривалості процесу МХС (табл. 3.6). Суттєвої відмінності між розрахунковим складом суміші 60,8Fe+39,2TiAl (мас.%) та фактичним хімічним складом одержаного продукту не спостерігається. Відзначається лише наявність кисню у кількості 2–5%, що пов'язано з проведенням процесу МХС в атмосфері повітря.

Таблиця 3.6 – Хімічний склад частинок композиційного порошку на різних етапах обробки суміші 60,8Fe+39,2TiAl (мас.%)

Ила обробица год	Вміст елементів, мас.%						
час обробки, год	Fe	Ti	Al	0			
Вихідний склад	60,3	26,5	12,7	0,5			
0,5 год	57,85±1,45	25,05±0,46	14,71±0,22	2,39±0,76			
1,5 год	62,03±1,51	26,13±0,30	9,24±3,65	2,60±0,42			
3 год	53,71±4,38	23,65±1,45	18,27±2,74	5,04±1,27			
5 год	55,38±3,20	24,41±0,91	14,97±0,40	5,24±0,38			

За результатами рентгенофазового аналізу, процес формування інтерметалідної фази D03 (Fe,Ti)₃Al при MXC із суміші елементних порошків (Fe, Al, Ti) відбувається в кілька етапів. На початковому етапі відбувається взаємодія алюмінію з титаном з утворенням TiAl та часткове розчинення Al в α -Fe, що призводить до зміщення ліній заліза в бік менших кутів. В подальшому лінії, що відповідають TiAl розширюються, що свідчить про їх перехід в аморфний стан. В той же час титан, який не вступив у реакцію з алюмінієм, розчиняється у твердому розчині Fe(Al), утворюючи твердий розчин (Fe,Ti)Al. В подальшому TiAl взаємодіє з твердим розчином (Fe,Ti)Al в результаті чого формується інтерметалідна фаза D₀₃ (Fe,Ti)₃Al (рис. 3.15 *a*).

При використанні порошків Fe та TiAl як вихідних матеріалів на початкових етапах МХС спостерігається розширення рентгенівських ліній, що вказує на подрібнення структури порошків. Надалі, на місці рентгенівського піку 2 Θ =38° можна відмітити появу аморфного «гало», що свідчить про часткову аморфізацію

TiAl. Зі збільшення часу МХС відбувається перекриття дифракційних ліній TiAl та Fe з утворенням твердого розчину (Fe,Ti)Al (рис. 3.15 б).



Рисунок 3.15 – Фазові перетворення в процесі МХС порошкових сумішей (мас.%): *a* – 59,8Fe+25,8Ti+14,4Al; *б* – *60,8Fe*+39,2TiAl

Схему структурно-фазових перетворень, що відбуваються в процесі МХС за використання вихідних компонентів – простих елементів Fe, Ti та Al, можна представити наступним чином:

$$Fe + Ti + Al \xrightarrow{0,5rod} Fe + Ti + TiAl \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+1,0rod(\Sigma1,5rod)} me.po34uh(Fe,Ti)Al + TiAl \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+1,5rod(\Sigma3,0rod)} me.po34uh(Fe,Ti)Al \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+2,0rod(\Sigma5,0rod)} me.po34uh(Fe,Ti)Al + (Fe,Ti)_{3}Al \qquad (3.29)$$

У випадку використання Fe та TiAl як вихідних компонентів схема структурно-фазових перетворень виглядає наступним чином:

$$Fe(OKP = 276 \text{ hm}) + \text{TiAl}(OKP = 280 \text{ hm}) \rightarrow$$

$$\xrightarrow{0,5200} Fe(OKP = 175 \text{ hm}) + \text{TiAl}(OKP = 68 \text{ hm}) \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+1,0200(\sum_{1,5200})} Fe(OKP = 68 \text{ hm}) + \text{TiAl}(OKP = 51 \text{ hm}) \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+1,5200(\sum_{3,0200})} \text{mbepduŭ po34uh Al b FeTi}(OKP = 44 \text{ hm}) \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+2,0200(\sum_{5,0200})} (Fe,Ti)_{3}Al(OKP = 30 \text{ hm}) \qquad (3.30)$$

3.3.3 Взаємодія Fe з механоактивованим TiAl

Використання технології механоактивації (МА) порошків призводить до збільшення поверхневої енергії частинок за рахунок накопичення дефектів кристалічної структури, що, в свою чергу, дозволяє підвищити ентальпію матеріалу [301].

Процес МА порошку TiAl проводили в планетарному млині «Активатор 2Sl» (швидкості обертання барабанів 1500 об/хв; $m_{куль}:m_{порошку}=10:1$; середовище – повітря; час активації – 3 год). З метою інтенсифікації процесу активації частинок у суміш додавали олеїнову кислоту (С₁₇H₃₃COOH) в кількості 0,5 мас.%.

Встановлено, що МА порошку TiAl призводить до зменшення інтенсивності дифракційних ліній та їх розширення з появою «гало», що вказує на зменшення ОКР від 280 нм до ~10 нм, а також до часткової аморфізації порошку (рис. 3.16).



Рисунок 3.16 – Рентгенограми вихідного порошку TiAl (*a*) та порошку TiAl після механічної активації (протягом 3,0 год) (*б*)

Процес МХС заліза з МА порошком TiAl проходить у кілька етапів. На початковому етапі відбувається подрібнення заліза. Формування аморфного «гало» на місці рентгенівського піку 2Θ=38° вказує на повну аморфізацію TiAl. Надалі спостерігається злиття аморфного «гало» TiAl з дифракційним максимумом Fe та взаємне перекриття дифракційних ліній TiAl та Fe. Це є результатом утворення потрійної інтерметалідної сполуки (Fe, Ti)₃Al. Водночас сильне розмиття та мала

інтенсивність піків Fe на великих кутах (2 Θ >70°) ускладнює їхню ідентифікацію. Внаслідок взаємодії Ti з Fe через 3 год обробки в діапазоні кутів 2 Θ =36–38° з'являється дифракційний пік, що вказує на формування сполуки Fe₂Ti (фаза Лавеса) (рис. 3.17).



Рисунок 3.17 – Рентгенограми МХС-порошків складу 60,8Fe+39,2TiAl (при використанні МА порошку TiAl)

Структурно-фазові перетворення в процесі МХС суміші 60,8Fe+39,2TiAl при використанні порошку інтерметаліду TiAl з ОКР 9 нм можна схематично представити наступним чином:

$$Fe(OKP = 276hm) + TiAl(OKP = 9hm) \rightarrow$$

$$\xrightarrow{0,5200} Fe(OKP = 170hm) + TiAl_{amop\phi_{H.}} \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+1,0200(\Sigma1,5200)} Fe - TiAl(OKP = 54hm) \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+1,5200(\Sigma3,0200)} (Fe,Ti)_{3}Al(OKP = 25hm) + Fe_{2}Ti_{cnidu} \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+2,0200(\Sigma5,0200)} (Fe,Ti)_{3}Al(OKP \sim 10hm) + Fe_{2}Ti(OKP \sim 15hm)$$
(3.31)

Оцінка зміни ОКР по розширенню рентгенівських ліній заліза на початкових стадіях процесу МХС і (Fe, Ti)₃Al через 5 год обробки суміші Fe+TiAl у планетарному млині показала, що використання наноструктурного інтерметаліду TiAl як вихідного порошку призводить до отримання кінцевого продукту з

розміром ОКР <15 нм. Розмір ОКР фази (Fe, Ti)₃Al при використанні порошку інтерметаліду з розміром ОКР=280 нм через 5 год обробки досягає ~30 нм.

Аналізуючи зміни фазового складу та ОКР на різних етапах обробки сумішей можна відзначити, що злиття рентгенівських піків ТіАl та Fe через 1,5 год обробки відбувається, коли розмір кристалітів стає <70 нм.

Таким чином, використання попередньо механоактивованого порошку TiAl для отримання методом МХС порошку інтерметаліду (Fe, Ti)₃Al дозволяє інтенсифікувати процес подрібнення структури, зменшуючи розмір ОКР через 1,5 год обробки в 1,3 рази (від 68 нм до 54 нм), а через 5 год обробки – втричі (від 30 нм до 10 нм).

3.3.4 Порошки системи TiAl-HTC, де HTC – B4C, BN, SiC, Si₃N₄

Послідовність структурних перетворень при МХС інтерметаліду TiAl з неметалевими тугоплавкими сполуками вивчали на частинках порошків, вилучених з реакторів через певні проміжки часу. Визначався мінімальний час обробки, необхідний для формування КП. Перед підготовкою сумішей для проведення процесу МХС вихідні порошки сушили в сушильній шафі при 150 °C протягом 8 год. Характеристику вихідних матеріалів наведено в розділі 2.1.1.

Склади сумішей були обрані на основі термодинамічної оцінки взаємодії (п. 3.2). Розрахункові значення номінального вмісту кожного елемента у вихідних сумішах представлені в табл. 3.7.

Convine	Вміст елементів, мас.%						
Суміш	Ti	Al	В	Si	С	Ν	
TiAl+B ₄ C	46,7	26,3	21,1	_	5,9	_	
TiAl+BN	44,3	25	13,4	_	_	17,3	
TiAl+SiC	56,4	31,8	_	8,3	3,5	_	
TiAl+Si ₃ N ₄	52,9	29,8	_	10,3	_	7	

Таблиця 3.7 – Розрахунковий хімічний склад сумішей ТіАl з HTC

Дослідження мікроструктурних перетворень, що відбуваються в процесі МХС проводили у суміші TiAl+SiC. На початкових етапах процесу МХС (через 1 год) відбувається дроблення та подрібнення вихідних компонентів з утворенням конгломератів із шаруватою структурою. При цьому в суміші присутні окремі частинки вихідних компонентів, а самі конгломерати характеризуються недостатньою щільністю. Зі збільшенням часу обробки до 1,5 год вихідні компоненти у суміші не виявляються, а самі частки представляють собою композиційні порошки. Подальше збільшення часу обробки до 3,0 та 5,0 год не призводить до зміни мікроструктури. Відсутність структурних перетворень під час проведення процесу МХС протягом 3,0 і 5,0 год свідчить про те, що мінімальний час обробки, необхідний для отримання КП, становить 1,5 год. Слід зазначити, що скорочення часу обробки дозволить знизити забруднення порошків продуктами намелу від розмельних тіл і стінки барабана.

Розмір частинок для сумішей порошків через 1,5 год обробки перебуває у діапазоні 0,5–35 мкм. Варто зазначити, що частинки з розміром >5 мкм є конгломератами, що складаються зі зварених між собою дрібних частинок із розмірним діапазоном 0,1–2 мкм (рис. 3.18).

Рентгеноструктурний фазовий аналіз показав, що внаслідок процесу МХС відбувається взаємодія інтерметаліду ТіАl з неметалевими тугоплавкими сполуками (рис. 3.19). Результатом такої взаємодії є утворення тугоплавких сполук алюмінію (AlB₂ та AlN) та титану (TiB₂, TiC, TiN та Ti₅Si₃), що узгоджується з термодинамічними розрахунками (п. 3.2). Крім утворення подвійних тугоплавких сполук, у сумішах інтерметаліду TiAl з B₄C та SiC було встановлено утворення потрійного карбіду – Ti₃AlC. Поява на рентгенограмах гало в межах $30^{\circ} < 20 < 50^{\circ}$ свідчить про часткову аморфізацію структури порошків при МХС.

Фазовий склад порошків, отриманих через 1,5 годин обробки, представлено в табл. 3.8.



Рисунок 3.18 – Зовнішній вигляд частинок після МХС, отриманих через 1,5 годин обробки: *a* – TiAl–B₄C; *б* –TiAl–BN; *в* – TiAl–SiC; *г* – TiAl–Si₃N₄



Рисунок 3.19 — Рентгенограми частинок КП, отриманих методом МХС: a — TiAl–B₄C; δ – TiAl–BN; e – TiAl–SiC; e – TiAl–Si₃N₄

Таблиця 3.8 – Фазовий склад КП, отриманих методом МХС

Композиційний порошок	Фазовий склад
TiAl–B ₄ C	TiAl, Ti ₃ Al, TiB ₂ , TiC, Ti ₃ AlC, A Φ
TiAl–BN	TiAl, Ti ₃ Al, TiB ₂ , AlB ₂ , AlN, TiN, BN, A Φ
TiAl–SiC	TiAl, Ti ₃ Al, SiC, TiC, Ti ₅ Si ₃ , Ti ₃ AlC, A Φ
TiAl–Si ₃ N ₄	TiAl, Ti ₃ Al, Si ₃ N ₄ , Ti ₅ Si ₃ , AlN, TiN, AΦ

За результатами РСМА було встановлено, що хімічний склад, отриманих у процесі МХС частинок КП (табл. 3.9), не відповідає розрахунковому (табл. 3.7). Це може бути пов'язано із забрудненням порошку в процесі МХС залізом (Fe) в результаті зношування розмельних тіл і стінки барабана, а також киснем (O₂) через проведення обробки порошків на повітрі. Варто зазначити, що кількість кисню в порошках після МХС збільшується в 5–10 разів, у порівнянні з вихідними матеріалами.

Порошан	Вміст елементів, мас.%							
Порошок	Ti	Al	В	Si	С	Ν	Fe	0
TiAl-B ₄ C	38,97 ± 4,35	19,86± 1,74	22,02± 3,32	_	8,59 ± 2,05	_	$4,11 \\ \pm 1,10$	6,45± 1,41
TiAl-BN	43,97 ± 5,72	19,53± 5,93	13,49± 3,00	_	3,55 ± 2,33	14,46 ± 2,57	_	21,36 ± 10,09
TiAl-SiC	51,40 ± 4,55	27,07± 3,29	_	7,72± 3,48	$6,57 \pm 2,05$	_	$1,27 \pm 0,76$	5,97± 1,94
TiAl-Si ₃ N ₄	23,86 ± 5,80	20,25± 4,98	_	$15,75 \pm 4,60$	9,91 ± 2,09	16,52 ± 6,94	0,57 ± 0,34	13,13 ± 1,67

Таблиця 3.9 – Хімічний склад КП, отриманих методом МХС протягом 1,5 год

На рис. 3.20 та табл. 3.10–3.13 наведено результати РСМА частинок КП, отриманих протягом 1,5 год. Для КП ТіАІ-В₄С можна виділити дві області – темні, які можна ідентифікувати як карбід бору (B₄C) (рис. 3.20 *a*, табл. 3.10, спектри 1, 2) та світлі, які можна представити як з'єднання ТіАІ з B₄C (рис. 3.20 *a*, табл. 3.10, спектри 3–6). При цьому варто відзначити, що світлі області покривають темні у вигляді тонкого шару. Відсутність фази B₄C на рентгенограмі (рис. 3.19) може бути пов'язано з переходом в аморфний стан. Поверхні КП ТіАІ-ВN, ТіАІ-SiC, ТіАІ-Si₃N₄ складаються з елементів вихідних компонентів, продуктів намелу та окиснення (Fe, O_2) (рис. 3.20 *б*–*г*, табл. 3.11–3.13).



Рисунок 3.20 – РСМА частинок КП, отриманих методом МХС протягом 1,5 год: a – TiAl-B₄C; δ –TiAl-BN; e – TiAl-SiC; e – TiAl-Si₃N₄

Таблиця 3.10 – Хімічний склад КП ТіАІ-В₄С (рис. 3.20 *а*), отриманих методом МХС протягом 1,5 год

Crace	Хімічний склад, мас.%								
Chekip	Ti	Al	В	C	Fe	0			
1	0,85	0,95	66,73	29,64	0,32	1,51			
2	0,94	0,48	72,48	25,19	0,23	0,68			
3	17,62	9,19	46,49	19,58	1,96	5,16			
4	17,51	7,53	47,67	20,74	2,15	4,41			
5	32,39	16,24	14,54	8,15	24,21	4,47			
6	47,03	16,14	20,08	8,53	2,10	6,13			

Спектр	Хімічний склад, мас.%							
	Ti	Al	В	Ν	Fe	С	0	
1	9,73	5,67	24,30	14,87	0,22	6,95	38,26	
2	20,21	9,09	23,04	15,97	0,34	1,80	29,56	
3	37,79	11,52	14,71	6,46	0,00	3,88	25,63	
4	23,27	10,41	20,70	7,49	0,59	11,42	26,11	
5	28,28	8,52	19,07	9,68	0,13	4,75	29,55	
6	31,57	14,35	20,49	5,85	0,00	4,76	22,97	

Таблиця 3.11 – Хімічний склад КП ТіАІ-ВN(рис. 3.20 б), отриманих методом МХС протягом 1,5 год

Таблиця 3.12 – Хімічний склад КП ТіАІ-SiC (рис. 3.20 в), отриманих методом МХС протягом 1,5 год

Спектр	Хімічний склад, мас.%							
	Ti	Al	Si	С	Fe	0		
1	40,04	19,98	16,77	8,80	3,15	11,27		
2	46,08	23,16	11,17	8,77	2,14	8,67		
3	54,14	23,36	5,61	5,67	0,96	10,26		
4	60,94	30,71	1,81	2,05	0,00	4,50		
5	59,95	34,41	0,85	2,04	0,79	1,96		
6	62,18	32,23	1,29	2,34	0,42	1,55		

Таблиця 3.13 – Хімічний склад КП ТіАІ-Si₃N₄ (рис. 3.20 г), отриманих методом МХС протягом 1,5 год

Спанта	Хімічний склад, мас.%						
Спектр	Ti	Al	Si	Ν	Fe	C	0
1	30,43	14,48	22,40	14,99	1,36	2,50	13,85
2	29,95	15,09	19,83	13,84	2,03	6,88	12,38
3	22,59	10,97	30,61	20,43	1,41	4,35	9,63
4	13,78	8,40	34,12	30,03	0,56	4,26	8,86
5	47,52	12,63	12,39	4,39	2,68	6,38	14,00
6	54,23	19,06	13,53	5,18	0,49	1,34	6,15
7	40,44	20,25	16,86	9,43	0,97	2,32	9,73
8	43,77	23,27	11,21	5,45	3,97	2,02	10,31

Слід зазначити, що в процесі МХС порошкової суміші TiAl-BN можливе проходження гідролізу BN з утворенням аміаковмісних газів, що призводить до зменшення вмісту азоту та збільшення кисню [302, 303].

3.3.5 Оцінка технологічних властивостей отриманих порошків

Для формування якісних покриттів заданої товщини методом ПДН необхідне забезпечення стабільної подачі напилюваного матеріалу в плазмовий потік. Це досягається точним дозуванням подачі порошку. Для цього до порошків висувають вимоги щодо їх фракційного складу, текучості та насипної щільності.

В металокерамічних та інтерметалідних порошках, отриманих методом МХС, відсутня текучість, яка забезпечує рівномірну подачу порошку в високотемпературний плазмовий струмінь і формування якісних покриттів методами ПДН. Характеристика металокерамічних порошків системи ТіАІ-НТС, отриманих методом МХС, наведено в табл. 3.14. Основна маса частинок (~76 мас.%) інтерметалідних порошків системи Fe–Al, отриманих через 5 год обробки, має розмір <20 мкм.

Таблиця 3.14 – Технологічні властивості порошків, одержаних методом МХС протягом 1,5 годин

Композиційний	Середній розмір частинок,	Насипна щільність,		
порошок	МКМ	г/см3		
TiAl-B ₄ C	5±3	1,10		
TiAl-BN	6±4	0,67		
TiAl-SiC	5±4	1,31		
TiAl-Si ₃ N ₄	3±2	1,26		

Для надання порошкам, отриманим методом МХС, текучості, було проведено їх конгломерування. В якості зв'язуючої речовини використовувався 3% розчин полівінілового спирту у воді (ПВС). Принципова технологічна схема конгломерування порошків представлена на рис. 3.21.



Рисунок 3.21 – Технологічна схема отримання КП для ПДР методом конгломерування

Технологічні властивості (насипна щільність, текучість) порошків, отриманих після конгломерування з розміром частинок 40–80 мкм, наведено в табл. 3.15.

Таблиця 3.15 – Технологічні властивості конгломерованих металокерамічних порошків, отриманих методом МХС.

Технологічні	Конгломерат					
властивості	TiAl-B ₄ C	TiAl-BN	TiAl-SiC	TiAl-Si ₃ N ₄		
Насипна щільність, г/см ³	1,1	0,75	1,0	0,9		
Текучість, с/г	0,55		0,52	0,45		

Характеристики механічних сумішей розрахованих на отримання інтерметалідів і продуктів МХС цих сумішей, які використовувались для ПДН наведено в табл. 3.16.

Таблиця 3.16 – Характеристики порошків, які використовувались для плазмоводугового напилення

		Властивост	гі порошків		Н _μ , МПа	
Порошок, мас.%	Метод отримання	Насипна щільність, г/см ³	Текучість, с/г	Фазовий склад		
86Fe+14Al	Мех. змішування	2,7	0,56	Fe, Al	$\begin{array}{c} Fe - 1500 {\pm} 230 \\ Al - 330 {\pm} 50 \end{array}$	
	MXC, 5 год	1,96	1,56	Fe ₃ Al	3590±1010	
67Fe+33A1	Мех. змішування	2,25	0,68	Fe, Al	$\begin{array}{c} Fe - 1500 {\pm} 230 \\ Al - 330 {\pm} 50 \end{array}$	
	МХС, 5 год	1,36	2,08	FeAl, FeAl ₂	2790±820	
45Fe+55A1	Мех. змішування	1,95	0,76	Fe, Al	$Fe - 1500 \pm 230$ Al - 330 \pm 50	
	МХС, 5 год	1,13	1,9	Al, Fe, Fe ₂ Al ₅	3890±840	
86Fe+14(Al 5Mg)	Mex. змішування	2,67	0,62	Fe, тв. p–н Mg в Al	Fe - 1500±230 AlMg - 490±80	
	МХС, 5 год	2,00	1,36	тв. р–н Mg в Fe ₃ Al	4630±950	
60,8Fe+39,2 TiAl	Mex. змішування	1,97	_	Fe, TiAl	$Fe - 1500 \pm 230$ TiAl - 4400 \pm 1400	
	МХС, 5 год	1,16	1,82	тв. р–н Al в FeTi (Fe ₁₋ _x TiAl _x)	3400±1290	

Для розробки технології нанесення плазмово-дугових покриттів різними способами були виготовлені дослідні партії порошків. Як вихідні матеріали використовували ті ж порошки, що і при розробці технології отримання КП методом МХС.

Висновки до розділу 3

1. Результати матеріалознавчого аналізу подвійних i багатокомпонентних діаграм фазової рівноваги Fe-Al, Fe-Al-Л (Л – легуючий елемент), а також титану, алюмінію, бору, вуглецю, азоту та кремнію – елементів, що входять до складу інтерметаліду ТіАl та неметалевих тугоплавких сполук (B₄C, BN, SiC та Si₃N₄) стали основою для аналізу фізико-хімічних перетворень, які відбуваються в умовах механохімічного синтезу та плазмового напилення при розробці технологій отримання композиційних інтерметалідних i металокерамічних порошків та покриттів на основі Fe-Al та TiAl-HTC тугоплавких сполук.

2. Виконано термодинамічну оцінку взаємодії в найпростіших реакціях систем Ті та Al з B₄C, BN, SiC, Si₃N₄ та, на основі проведених розрахунків, визначено перелік найбільш ймовірних реакцій у системах "TiAl-B₄C, BN, SiC, Si₃N₄" в температурному діапазоні 298–1500 К і значення адіабатичного підвищення температури для цих реакцій. Встановлено, що термічний ефект впливу у вибраних реакціях має екзотермічний характер. З використанням напівемпіричній моделі Міедему виявлено діапазони складів в системах Fe-Al та TiAl, де можливий перехід сплавів в аморфний стан.

3. Досліджено структурно-фазові перетворення, що відбуваються в умовах механохімічного синтезу порошкових сумішей (мас.%), розрахованих на формування інтерметалідів на основі алюмініду заліза (86Fe+14Al, 67Fe+33Al, 45Fe+55Al, 86Fe+14Al5Mg, 59,8Fe+25,8Ti+14,4Al та 60,8Fe+39,2TiAl) або металокерамічних порошків (73TiAl+27B₄C, 69TiAl+31BN, 88TiAl+12SiC, 83TiAl+17Si₃N₄). Встановлено, що процес синтезу інтерметалідних порошків протікає через ряд послідовних стадій: утворення композиційних частинок із
суміші вихідних порошків; формування твердих розчинів з подальшим утворенням однофазного (Fe₃Al, Fe₃AlMg, FeAl) або двофазного продукту (FeAl+Fe₂Al₅) з упорядкованими ґратками і розміром кристалітів OKP=10–40 нм. При дослідженні фазових перетворень в металокерамічних порошках встановлено, що відбуваються процеси взаємодії TiAl з B₄C, SiC, BN, Si₃N₄ з утворенням тугоплавких сполук титану (TiB₂, TiC, TiN i Ti₅Si₃, Ti₃AlC) та алюмінію (AlB₂ та AlN) з частковою аморфізацією продуктів взаємодії.

4. Вивчено вплив механоактивації на структурні перетворення під час високоенергетичної обробки в планетарному млині порошку алюмініду титану та при подальшому його використанні в механохімічному синтезі порошкової суміші (мас.%) 60,8Fe+39,2TiAl. Встановлено, що використання наноструктурного порошку як вихідного матеріалу дозволяє інтенсифікувати взаємодію компонентів між собою.

5. На підставі отриманих експериментальних даних дослідження фізикохімічних процесів, що відбуваються в умовах механохімічного синтезу при отриманні металокерамічних та інтерметілідних порошків із сумішей вихідних матеріалів, і враховуючи їх властивості (текучість), розроблено технології отримання конгломератів, що відповідають вимогам для подальшого використання в технології плазмово-дугового розпилення.

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА СФЕРОЇДИЗАЦІЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ТА ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ ПОРОШКІВ ПРИ ЇХ НАГРІВІ ТА РОЗПИЛЕННІ ПЛАЗМОВИМИ СТРУМЕНЯМИ

4.1 Аналіз теплових процесів при нагріві та розплавленні багатокомпонентних металокерамічних та інтерметалідних порошків у плазмовому потоці.

Формування покриттів при плазмовому напиленні залежить від стану частинок у процесі напилення. Для вибору режимів плазмового напилення необхідно враховувати енергетичний стан частинок у високотемпературному плазмовому струмені, який залежить від багатьох параметрів. З одного боку, це характеристики самого плазмового струменя – його швидкість і температура, в'язкість та теплопровідність газового середовища, ступінь дисоціації та іонізації молекул газу. З іншого боку, цей стан, виходячи із загальних закономірностей газодинаміки та теплообміну, визначається такими теплофізичними властивостями матеріалу частинок, як щільність, теплоємність, теплопровідність, теплота плавлення, а також геометричними факторами – розміром і формою частинок.

Метою попереднього вибору режиму плазмового напилення є встановлення базових значень параметрів роботи установки УПУ-8М, які необхідні для забезпечення формування покриття з напилюваного порошку заданого складу та розміру його частинок. До таких параметрів належать сила струму, напруга, потужність, склад і витрата плазмоутворюючого газу, витрата транспортуючого газу, дистанція напилення.

Мінімальну електричну потужність (для аргонового плазмового струменя), необхідну для розплавлення частинок дисперсного матеріалу під час їх руху в об'ємі плазмового струменя, можна оцінити за допомогою наступного виразу [304]:

$$P_{e} = I \cdot U \ge 24, 4 \frac{G_{e}^{1,5} \cdot d_{u} \cdot D^{0,5}}{\eta_{T} \cdot R_{0} \cdot \left[l_{_{GH.}} + 6 \cdot R_{0} \cdot \left(1 - \varepsilon\right)^{0,5}\right]},$$
(4.1)

де *I* – сила струму, А; *U* – напруга, В; G_{Γ} – витрати плазмоутворюючого газу, м³/год; d_{Ψ} – диаметр частинок; м; *D* – параметр важкості плавлення, кДж²/кг·м³; R_0 – радіус сопла аноду; l_{BH} – положення точки введеня порошку, м; ε – відносна відстань траекторії руху частинки від осі струї (ε =R/R₀).

Загалом вираз для попередньої інженерної оцінки режиму плазмового напилення конкретного дисперсного матеріалу може бути представлений у наступному вигляді:

$$I^{\Pi} \cdot U \ge K_P \cdot V_{\mathcal{Z}}^T \cdot d_q \cdot D^{0.5}$$
(4.2);

де K_p – постійна плазмотрона, яка залежить від складу газу; *n* і *m* – ступеневі показники при *I* та V_r , які обумовлені видом залежності $\eta_T = f(I, V_2)$.

Оскільки напруга (U) в основному визначається конструкцією плазмотрону та складом плазмоутворюючого газу (ПГ), то за наявності матеріалу певної дисперсності вибір режиму його напилення полягає у встановленні оптимальної комбінації сили струму та витрати плазмоутворюючого газу при вихідному мінімальному рівні співвідношення:

$$\frac{I^{\Pi}}{V_{\Gamma}^{T}} \ge K_{P} \cdot d_{u} \cdot D^{0.5} \cdot U^{-1}$$
(4.3)

Нижній рівень витрати газу у багатьох випадках пов'язаний з умовами роботи анода та оцінюється в межах 25–35 дм³/хв.

З метою моделювання плазмово-дугового розпилення металокерамічних (системи TiAl-HTC) та інтерметалідних (системи Fe-Al) порошків, і для оцінки різних факторів на процес нагрівання та впливу частинок руху y високотемпературному турбулентному плазмовому струмені (ΠC) використовували програмне забезпечення Computer Aided Simulation of Plasma Spraving Process CASPSP (версія 3.1), розроблене в ІЕЗ ім. Є.О. Патона (Додаток A.1) [305].

Результати параметрів математичного моделювання ПС залежно від режимів роботи плазмотрона наведено в табл. А.1.1. Метою чисельного експерименту, проведеного з використанням першого модуля CASPSP, було встановлення впливу умов роботи плазмотрона (сила струму, тип і витрати плазмоутворюючого газу) на характеристики плазмового струменя. Для моделювання плазмового струменя були обрані такі умови проведення експериментів:

– Плазмоутворюючий газ – Ar, N₂;

Сила струму – 400; 500; 600А (для Ar), 250; 350А (для N₂);

Витрати плазмоутворюючого газу – 25; 35; 50 л/хв (для Ar), 30; 35; 50 л/хв (для N₂).

Як видно з результатів комп'ютерного моделювання параметрів плазмового струменя (табл. А.1.1), використання аргону як плазмоутворюючого газу при збільшенні сили струму від 400 до 600 А і витраті плазмоутворюючого газу від 25 до 50 л/хв призводить до підвищення потужність плазмотрона від 10,5 до 19,5 кВт та швидкості плазмового струменя від 760 до 1550 м/с. На азоті, зі збільшенням сили струму від 250 до 350 А і витраті плазмоутворюючого газу від 30 до 50 л/хв, потужність плазмотрона зростає від 22 до 28,2 кВт, а швидкість плазмового струменя – від 980 до 1500 м/с.

Отже, застосування азоту як плазмоутворюючого газу також дозволяє збільшити розмір зони ефективного нагріву плазмового струменя (довжину на 32%, а ширину на 17%) порівняно з аргоновим струменем. Тому для збільшення ефективної зони нагріву доцільно використовувати аргон-азотну суміш як плазмоутворюючий газ.

Другий модуль призначений для моделювання поведінки частинок, що напилюються в ПС з попередньо обчисленими просторовими розподілами температури та швидкості (Додаток А.2) [305].

У зв'язку з відсутністю в базі даних програми характеристик для металокерамічних та інтерметалідних матеріалів систем TiAl-HTC і Fe-Al, був проведений розрахунок параметра важкості плавлення для з'єднань, утворення яких згідно з термодинамічними даними є найбільш імовірним. Для розрахунків

були обрані найбільш близькі за значенням параметри з наявних у базі даних програми.

Параметр важкості плавлення виражає відношення кількості тепла, необхідного для розплавлення одиниці об'єму частинки, до часу її перебування в зоні нагріву (мірою останнього служить щільність матеріалу, що визначає інерційність частинки по відношенню до газового струменя). Для більшості дисперсних напилюваних матеріалів цей показник є основним.

У повному вигляді, з урахуванням виправлення Б.І. Китаєва до коефіцієнта теплопередачі на внутрішній тепловий опір частинки, а також можливого внеску екзотермічних ефектів взаємодії в об'ємі вираз визначення параметра важкості плавлення має наступний вигляд [304]:

$$D = \left(i_{nn} - n_Q \cdot Q_{e\kappa_3}\right)^2 \cdot \rho_p \cdot \left(1 + 0.2 \cdot \operatorname{Bi}\right)^2$$
(4.4)

де i_{nn} – питома ентальпія розплаву при температурі плавлення (T_{nn}); n_Q – ступінь використання екзотермічного ефекту на ділянці нагрівання матеріалу до розплавлення; $Q_{3\kappa_3}$ – питомий масовий екзотермічний ефект взаємодії; ρ_p – щільність матеріалу в рідкому стані; Ві – критерій Біо (для аргонового струменя при напиленні більшості матеріалів становить <0,2).

У разі відсутності теплового ефекту взаємодії та при нагріванні в умовах Ві<0,2 параметр важкості плавлення може бути розрахований за спрощеною формулою:

$$D = c_p^2 \cdot \rho \cdot T_{n\pi}^2, \tag{4.5}$$

де $c_{p.}$ – питома теплоємність розплаву, Дж/(кг·К); ρ – щільність матеріалу, кг/м³; $T_{nn.}$ – температура плавлення матеріалу, К.

Результати розрахунків параметра важкості плавлення наведено в табл. 4.1.

Сполука	Щільність матеріалу (р), кг/м ³	Температура плавлення (<i>T</i> _{пл.}), К	Питома теплоємність розплаву $(c_p)_{.}$, $\frac{Д \mathcal{H}}{\kappa r \cdot K}$	Параметр важкості плавлення (<i>D</i> ·10 ⁻¹⁰), Дж ² /кг·м ³
Fe ₃ Al	6650	1773	1169,53	2,86
FeAl	5510	1483	881,00	0,94
Fe ₂ Al ₅	3960	1438	888,91	0,65
TiAl	3840	1733	881,59	0,9
B ₄ C	2520	2743	2460,95	11,5
BN	2100	3246	1973,91	8,62
SiC	3200	3003	1413,43	5,78
Si ₃ N ₄	3190	2173	1325,61	2,65
TiB ₂	4520	3503	1565,49	13,2
TiC	4920	3413	1218,72	9,14
TiN	5240	3203	1081,94	6,53
Ti ₅ Si ₃	4320	2120	936,56	1,7
AlB ₂	3053	1673	1797,90	1,47
Al ₄ C ₃	2360	2373	1424,76	3,42
AlN	3255	2773	1231,67	3,8

Таблиця 4.1 Теплофізичні характеристики компонентів [290, 306, 307].

Найбільш близьким за значенням параметра важкості плавлення для Fe₃Al є залізо (2,75·10¹⁰ Дж²/кг·м³); для FeAl, Fe₂Al₅ та TiAl – нікель (1,43·10¹⁰ Дж²/кг·м³). Для керамічних включень за параметрами важкості плавлення найближчим є карбід титану (6,94·10¹⁰ кДж²/кг·м³).

Тому попередній вибір режимів плазмового напилення покриттів за допомогою програми CASPSP здійснювався для заліза, нікелю та карбіду титану.

Умови експерименту:

- 1. Плазмоутворюючий газ Ar, N₂;
- 2. Сила струму 400; 500; 600А (для Ar); 250;300; 350А (для N₂);
- 3. Витрати плазмоутворюючого газу 25 л/хв (для Ar); 30 (для N₂);
- 4. Розмір частинок порошку 20, 40, 80 мкм.

Постійні параметри:

- витрата порошку 1,4 кг/год;
- умови введення частинок: Z₀=4 мм, X₀=4 мм, φ=0°;
- діаметр інжектора 2мм;
- витрата транспортуючого газу 1,8 л/хв;
- дистанція напилення 120мм.

Аналіз впливу складу плазмоутворюючого газу на нагрівання та рух частинок заліза та нікелю (табл. А.2.1–А.2.2) показав, що найбільш сприятливим є використання чистого Ar як ПГ. При вибраних параметрах випаровування частинки відсутнє при повному її розплавленні. Підвищення потужності аргонового плазмового струменя від 10,5 до 15,2 кВт шляхом збільшення сили струму (від 400 до 600 А) підвищує температуру та швидкість частинок. Застосування азоту як ПГ призводить до підвищення напруги на дузі та зростання електричної потужності плазмотрона при постійному струмі (I=const). Це інтенсифікує процес теплообміну, що призводить до швидкого перегріву поверхні та подальшим випаровуванням матеріалу, особливо якщо траєкторія руху частинок проходить поблизу осі плазмового струменя (для частинок розміром 40–60мкм) (рис. А.2.3–А.2.4). Аналіз нагріву частинок карбіду титану показав, що на дистанції напилення 120 мм частинка встигає охолонути, тому для напилення металокерамічних покриттів оптимальна дистанція повинна становити 80 мм (рис. A.2.5).

Слід також зазначити, що при використанні азоту як плазмоутворюючого газу розмір зони ефективного нагріву плазмового струменя (довжина та ширина) більший, ніж при застосування аргону. Тому доцільно застосовувати аргон-азотну

суміш як плазмоутворюючий газ для збільшення ефективної зони нагріву. Для установки УПУ-8М співвідношення Ar/N₂ (80/20) збільшує напругу до 40–45 В.

Частинки розміром менше 40 мкм не потрапляють в центральну частину плазмового струменя і не розплавляються, тоді як частинки розміром більше 80 мкм, пролітаючи через гарячу область струменя, повністю розплавляються. Однак, при силі струму менше 500 А, потрапляючи на периферію, ці частинки швидко остигають. Дистанція напилення вибиралася з урахуванням довжини активної зони плазмового струменя ПГ Аг при струмі 600 А.

Таким чином, виходячи з отриманих даних комп'ютерного моделювання плазмового напилення за умов введення частинок: $Z_0=4$ мм, $X_0=4$ мм, $\phi=0^{\circ}$, діаметрі інжектора 2мм, рекомендуються наступні параметри процесу напилення металокерамічних «TiAl-HTC» та інтерметалідних Fe-Al порошків, наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 Режими напилення металокерамічних та інтерметалідних порошків на основі комп'ютерного моделювання

	TiAl-HTC]	Fe-Al	
Плазмоутворюючий газ	Ar/N ₂	1	Ar/N ₂	
Сила струму, А	600	400	450	500
Витрата плазмоутворюючого газу, л/хв	50	25 (2	2Ar+3N	2)
Витрата порошку, кг/год	1,4		1,4	
Розмір частинок порошку, мкм	40-80	2	40-80	
Дистанція напилення, мм	120		120	

Розподіл температури, швидкості, розмір активної зони плазмового струменя відображено на рис. А. 2.1, а на рис. А. 2.2 показано траєкторію, швидкість і параметри теплового стану частинок FeAl розміром 40, 50, 60 мкм при зазначених параметрах напилення. 4.2 Сфероїдизація та фазові перетворення в багатокомпонентних металокерамічних та інтерметалідних порошках при їх нагріві та розпиленні плазмовими струменями

Основні перетворення в частинках порошку при плазмовому напиленні в результаті теплового, динамічного впливу та взаємодії з навколишнім середовищем, відбуваються під час руху в струмені плазми протягом часу, необхідного для подолання дистанції напилення. До явищ, що спостерігаються під час перебування частинок у високотемпературному плазмовому середовищі, можна віднести (рис. 4.1): 1) зміну форми частинок; 2) зміну дисперсності частинок матеріалу; 3) зовнішні приповерхневі явища, що супроводжують розпилення частинок; 4) зміну структури та агрегатного стану частинок дисперсної фази [308].

З метою визначення процесів, що відбуваються з частинками інтерметалідних порошків системи Fe-Al у ПС, що впливає на подальше формування структури покриттів, проводили дослідження розміру та структури гранул, які пройшли стадії нагріву та плавлення у високотемпературному плазмового струмені та надшвидкого охолодження у водяній ванні. Водяну ванну розташовували на відстані 120 мм від торця плазмотрона. Розпилення порошків проводили за режимами, наведеними в табл. 4.2, з різними показниками сили струму (I, A).

Для дослідження мікроструктури, мікротвердості та гранулометричного складу використовували порошки Fe₃Al, FeAl, Fe₂Al₅, Fe-AlMg, Fe-TiAl, отримані методом МХС (табл. 3.16).

На рис. 4.2 показано зовнішній вигляд гранул Fe₃Al, Fe-AlMg, Fe-TiAl після проходження через високотемпературний плазмовий струмінь при різних силах струму ($I_{n\pi}$).



Рисунок 4.1 – Схема перетворень, що можуть відбуватися з частинками дисперсної фази у процесі плазмового напилення:

1 – вихідна частинка матеріалу до попадання в плазмовий струмінь;

2-тверда частинка матеріалу у струмені плазми;

3 – механічне руйнування твердої частинки при потраплянні у високотемпературний струмінь;

4, 5 – процес плавлення частинки до утворення суцільної розплавленої оболонки;

6-зіткнення розплавлених частинок у потоці;

7-диспергування;

8 – коагуляція частинок унаслідок удару;

9 – втрата квазісферичної форми внаслідок перегріву або високошвидкісного обтікання;

10 – диспергування внаслідок явища 9;

11 – схлопування оболонки із захопленням маси газу внаслідок явища 9;

12 – диспергування порожнистої частинки (бульбашки);

13 – здування розплаву з твердого ядра;

14 – утворення дрібних розплавлених частинок із захопленим міхуром газу та твердих оплавлених частинок з поверхні внаслідок явища 13;

15 – утворення дрібних, повністю розплавлених частинок та твердих оплавлених частинок із поверхні внаслідок явища 13;

16 – повністю розплавлена частинка зі швидкістю, меншою швидкості несучого потоку газу;

17 – повністю розплавлена частинка зі швидкістю, більшої швидкості несучого потоку газу;

18 – початок вторинного затвердіння повністю розплавленої частинки у несучому потоці.



Рисунок 4.2 – Зовнішній вигляд гранул після проходження через плазмовий струмінь: $a - I_{nn} = 400$ A; $\delta - I_{nn} = 450$ A; $e - I_{nn} = 500$ A

Аналіз зовнішнього вигляду отриманих гранул показав, що більшість (~95 %) мають сферичну форму, що свідчить про їхнє повне розплавлення під час проходження через плазмовий струмінь. Трапляються і гранули неправильної форми, що може вказувати на неповне проплавлення або сплавлення кількох частинок. Кількість гранул неправильної форми становить 1–5% при розпиленні порошків Fe₃Al, FeAl, Fe₂Al₅ та 20–30% при розпиленні Fe-AlMg, Fe-TiAl.

З метою виявлення мікроструктури гранул після проходження стадій плавлення і надшвидкого охолодження проводили травлення металографічних шліфів. Для гранул Fe₃Al, FeAl, Fe₂Al₅ і Fe-AlMg використовували 10% спиртовий розчин азотної кислоти, а для порошку Fe-TiAl – розчин HF+HCl+HNO₃+вода (рис. 4.3). Травлення проводилося для порошків, розпилених на режимі 3 (табл. 4.1).



Рисунок 4.3 – Мікроструктура гранул після проходження плазмового струменю при *I*=500 A: a – Fe₃Al; δ – FeAl; e – Fe₂Al₅; r – Fe-AlMg; ∂ – Fe-TiAl

б

Після травлення на частинках гранул Fe₃Al, FeAl, Fe₂Al₅ і Fe-AlMg спостерігаються куполоподібні сполуки суцільної та порожнистої структури, які розташовані по краях частинок (вказані стрілками на рис. 4.3). Аналіз літературних джерел свідчить, що ці утворення є оксидом алюмінію. Відомо [309], що при вході частинки в кисневмісні зони плазмового струменя на її поверхні, що містить алюміній, розвивається процес окиснення алюмінію з утворенням плівки оксиду алюмінію. На рис. 4.4 показано схему окиснення при плазмовому напиленні порошків, що містять алюміній, на прикладі композиційного порошку Ni-Al.

Ідентичність матеріалів частинок NiAl і FeAl дозволяє припустити аналогічну схему поведінки частинок інтерметалідів FeAl при русі в кисневмісних зонах плазмового струменя. Це дає підстави вважати, що куполоподібні утворення на поверхні гранул у процесі розпилення порошків Fe₃Al, FeAl, Fe₂Al₅ та Fe-AlMg, є оксидом алюмінію Al₂O₃.



Рисунок 4.4 – Схема окиснення порошку Ni-Al [309]

Аналіз хімічного складу гранул (рис. 4.5) підтверджує припущення про утворення оксидів на поверхнях частинок, зокрема оксиду алюмінію.

При розпиленні порошку Fe-TiAl оксидна фаза, що містить оксиди як Al, так і Ti, відрізняється за кольором і характером розташування на поверхні гранул, ймовірно, через зниження температури плавлення та поверхневого натягу порівняно з Al₂O₃.

5	2	Mac	.%	
4	Спектр	Fe	Al	0
and the second	1	2,85	48,4	48,75
U and the loss	2	82,97	6,62	10,41
2	3	62,38	11,2	26,42
3	4	76,4	10,48	13,12
	5	70,22	12,27	17,51

Рисунок 4.5 – Хімічний склад гранул Fe₃Al після проходження через плазмовий струмінь (I_{пл.}=500 A).

Режим напилення композиційних порошків TiAl-HTC наведено в табл. 4.2. Результати досліджень фазового складу металокерамічних гранул TiAl-HTC, вилучені з плазмового струменю, наведено у табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Характеристика КП у вихідному стані та після взаємодії з плазмовим струменем і зовнішнім середовищем

Склад КП, г	mac.%	Фазовий склад	Фазовий склад гранул,
Реакція	Хімічний	КП в вихідному стані	вилучені із плазмового струменю
73TiAl+27B ₄ C	Ti–46,7 Al–23,3 B–21,1 C–5,9	TiAl, Ti₃Al, TiC, Ti₃AlC, AΦ	ТіВ ₂ , ТіС, ТіАl, АlВ ₂ , Ті ₃ AlC, ТіО, сліди ТіО ₂ , Al ₂ O ₃
69TiAl+31BN	Ti-44,3 Al-25,0 B-13,4 N-17,3	TiAl, Ti ₃ Al, TiB ₂ , AlB ₂ , AlN, TiN, BN, AΦ	TiN, AlB ₂ , TiB ₂ , AlN, TiAl, TiO ₂ , сліди Ti ₃ Al, Al ₂ O ₃
88TiAl+12SiC	Ti–56,4 Al–31,8 Si–8,3 C–31,5	TiAl, Ti ₃ Al, SiC, TiC, Ti ₅ Si ₃ , Ti ₃ AlC, ΑΦ	TiAl, TiO, SiC, Ti ₃ Al, Ti ₃ AlC, сліди TiC, Ti ₅ Si ₃
83TiAl+17Si ₃ N ₄	Ti-52,9 Al-29,8 Si-10,3 N-7,0	TiAl, Ti ₃ Al, Si ₃ N ₄ , Ti ₅ Si ₃ , AlN, TiN, ΑΦ	TiN, TiAl, Ti ₅ Si ₃ , Ti ₃ Al, TiO ₂ , сліди TiAl ₂

В результаті дослідження зовнішнього вигляду отриманих гранул КП (рис. 4.6 *a*) було встановлено, що більшість з них після нагрівання в ПС набула

сферичної або округлої форми, що вказує на проходження ними стадії плавлення. Порівняння їх із вихідними КП (рис. 4.6 б) показує, що частка сферичних гранул залежно від складу становить 60–70%.

За результатами аналізу зовнішнього вигляду та мікроструктури гранул всіх складів, вилучених з плазмового струменя, їх можна розділити на дві групи:

1.Сферичні та витягнуті гладкі гранули, майже без пор, оскільки пройшли стадію плавлення;

2. Гранули конгломератного типу, що складаються з дрібнодисперсних частинок різних фаз. Гранули другого типу за виглядом майже не відрізняються від вихідних (рис. 4.6, *a*).

Дослідження мікроструктури частинок КП після проходження плазмового струменя (рис. 4.7) показує, що незалежно від форми (сферичної, округлої, продовгуватої та ін.) та розміру, вони мають багатофазну внутрішню структуру.

Результати РСФА (рис. 4.8) показують, що внаслідок проходження частинок усіх КП через плазмовий струмінь відбуваються такі зміни фазового складу:

1. З'являються нові продукти, передбачені термодинамічними розрахунками, зокрема фази AlB₂ і TiB₂ у системі TiAl-B₄C;

2. Виявляються оксидні фази – ТіО, ТіО₂, Al₂O₃, що є результатом взаємодії гранул із зовнішнім середовищем під час руху в струмені плазми;

3. У гранулах всіх систем зникає аморфна фаза в результаті проходження частинок КП через зону нагріву плазмового струменя до стадії плавлення та подальшого охолодження розплаву з утворенням кристалічних фаз.

Більш детальне дослідження окремих гранул КП ТіАІ-НТС методом РСМА (рис. 4.9–4.10) показало:



Рисунок 4.6 – Зовнішній вигляд частинок КП ТіАІ-НТС у вихідному стані (*a*) та після проходження плазмового струменя (*б*): 1 – TiAl-B₄C; 2 – TiAl-BN; 3 – TiAl-SiC; 4 – TiAl-Si₃N₄



Рисунок 4.7 – Мікроструктура гранул КП ТіАl-НТС, вилучених з плазмового струменя: a – TiAl-B₄C; δ – TiAl-BN; e – TiAl-SiC; z – TiAl-Si₃N₄



Рисунок 4.8 – Рентгенограми гранул, вилучених із плазмового струменя: *a* – TiAl-B₄C; *б* – TiAl-BN; *в* – TiAl-SiC; *г* – TiAl-Si₃N₄



Спектр	в	С	0	AI	Si	Ti	Fe
1,00	27,87	7,48	15,06	13,98	0,26	31,33	4,02



Спектр	В	C	N	0	AL	Ti
1	0	0,88	0	66,33	27,7	5,1
2	1,71	4,31	9,59	47,58	4,1	32,71

а



Спектр	В	С	N	0	AI	Si	Ca	Ti
1	22,81	5,02	18,12	28,56	8,96	0,26	0,74	15,5
2	21,88	6,54	22,99	30,92	6,51	0,15	1,13	9,89
3	5,18	2,03	0	11,46	27,9	0,07	0,4	53



Спектр	В	C	N	0	Al	Ti
1	0	0,6	0	45,85	38,8	14,74
2	0	0,3	0	47,76	31	20,96
3	0,42	1,19	0	34,81	6,72	56,85
4	0	0,63	0	35,72	4,92	58,73

б

Рисунок 4.9 – Результати РСМА окремих гранул КП ТіАІ-НТС, вилучених із плазмового струменя: *a* – TiAl-B₄C; *б* – TiAl-BN



Спектр	С	0	Al	Si	Ti
1	4,33	39,5	26,44	1,18	28,6
2	1,7	34,1	23,75	1,71	38,8
3	12,37	35,5	19,65	6,88	25,6
4	3,63	20,3	23,77	9,09	43,2
5	5,51	19,9	23,15	11,03	40,5
6	3,17	15,2	18,4	8,13	55,1



Спектр	С	0	Al	Si	Ti
1	1,71	49,4	36,24	0,67	12
2	0,41	48	38,68	0,47	12,5
3	0,62	48	41,35	0,69	9,36
4	0,64	31,4	8,97	0,66	58,3
5	0,77	39,6	15,34	0,87	43,4
6	0,97	33,6	8,39	0,86	56,1

Brantpowers excéptionem 1



Спектр	С	N	0	Al	Si	Ti
1	2,38	0	48,03	9,4	8,15	32,05
2	0,7	0	46,81	1,51	1,11	49,86
3	2,11	9,38	12,75	19,15	17,2	39,39
4	1,68	3,87	12,69	24,35	8,35	49,06
5	4,01	8,74	16,27	16,49	17,1	37,43
6	1,39	0	8,03	30,01	4,04	56,53
7	0,97	5,14	9,91	23,44	10,3	50,25
8	1,64	13,1	11,99	15,99	23,5	33,81



Спектр	С	N	0	Al	Si	Ti
1	0,91	8,94	28,63	3,16	0,12	58,23
2	1	2,05	35,33	1,35	0,33	59,95
3	0,56	0	47,88	2,97	0,11	48,48

б

Рисунок 4.10 – Результати РСМА окремих гранул КП ТіАl-НТС, вилучених із плазмового струменя: *a* – TiAl-SiC; *б* – TiAl-Si₃N₄

a

1. У частинках конгломератного типу (рис. 4.9-4.10) порівняння хімічного складу з розрахунковим (табл. 4.3) показало зниження відносного вмісту елементів Ті та Al. Вміст кисню, порівняно з вихідним, зростає в кілька разів, що призводить до збільшення відносного вмісту таких компонентів, як B і C (рис. 4.9, a), B і N (рис. 4.9, δ), Si (рис. 4.10, a), Si та N (рис. 4.10, δ). Наявність усіх вихідних елементів і, внаслідок взаємодії із зовнішнім середовищем, кисню свідчить про те, що частинки КП не руйнуються.

2. Під час аналізу хімічного складу сферичних гранул (рис. 4.9-4.10) було виявлено, що на їх поверхні формується суцільна оксидна плівка, що складається з оксидів титану та алюмінію.

Наявність цієї плівки ускладнює визначення внутрішнього хімічного складу гранул, який, судячи з мікроструктури (рис. 4.9-4.10), є багатофазним.

Слід зазначити, що методом РСМА не було виявлено окремих гранул НТС та TiAl, вилучених з плазмового струменя.

4.3 Закономірності формування гранулометричного складу в багатокомпонентних металокерамічних та інтерметалідних гранулах при їх сфероїдизації в плазмових струменях

Розподіл гранул системи Fe-Al після проходження через високотемпературний плазмовий струмінь при різних значеннях сили струму наведено на рис. 4.11–4.14.

Дослідження розміру гранул показало, що основна маса після проходження через плазмовий струмінь, як і вихідних порошків після МХС, становить менше 40 мкм (табл. 4.4). При цьому після проходження через плазмовий струмінь гранули, що формуються в результаті руйнування конгломератів розміром 40–80 мкм, які складаються з продуктів МХС розміром 10–20 мкм, мають середній розмір 25–40 мкм. Збільшення середнього розміру гранул після розпилення порівняно з продуктами МХС пов'язане з тим, що одночасно з руйнуванням конгломератів відбувається сплавлення частинок МХС між собою.



Рисунок 4.11 – Гістограми розподілу за розмірами гранул Fe₃Al після проходження через плазмовий струмінь при різних значеннях сили струму: *a* – $I_{пл.}$ =400 A; $\delta - I_{пл.}$ =450 A; $e - I_{пл.}$ =500 A



Рисунок 4.12 – Гістограми розподілу за розмірами гранул FeAl (*a*) та Fe₂Al₅ (δ) після проходження через плазмовий струмінь при силі струму I_{nn} =500 A



Рисунок 4.13 – Гістограми розподілу за розмірами гранул Fe-AlMg після проходження через плазмовий струмінь при різних значеннях сили струму: *a* – I_{nn} =400 A; $\delta - I_{nn}$ =450 A; $\epsilon - I_{nn}$ =500 A



Рисунок 4.14 – Гістограми розподілу за розмірами гранул Fe-TiAl після проходження через плазмовий струмінь при різних значеннях сили струму: *a* – I_{nn} =400 A; $\delta - I_{nn}$ =450 A; $e - I_{nn}$ =500 A

Порошок	Сила струму, А	Розмір гранул, мкм			
		D10	D50	D90	Мікротвердість HV _{0,05} , МПа
Fe ₃ A1	400	12	22	52	2470±580
	450	13	25	52	2480 ± 500
	500	13	25	52	2370±700
FeAl	500	-	25	—	4110±560
Fe ₂ Al ₅	500	_	30	—	4930±520
Fe-AlMg	400	13	19	40	1770±430
	450	13	22	43	1780±460
	500	13	28	58	2070±420
Fe-TiAl	400	13	22	43	4660±920
	450	13	25	46	4700±850
	500	13	31	70	4780±1230

Таблиця 4.4 Результати досліджень гранул на основі інтерметалідів Fe-Al, пропущених через плазмовий струмінь

В результаті збільшення температури плазмового струменя, що відбувається при підвищенні сили струму, зростають показники ентальпії плазмового струменя, що призводить до зменшення кількості гранул розміром менше 20 мкм (рис. 4.15 a), при цьому для порошків Fe₃Al та Fe-AlMg зростає вміст частинок розміром 40-60 мкм (рис. 4.15 в), а для порошку Fe-TiAl – вміст гранул розміром 20–40 мкм (рис. 4.15 б). Середній розмір гранул також зростає зі збільшенням температури струменя (рис. 4.15 г), що може бути пов'язано з випаровуванням дрібних гранул при підвищенні їх нагрівання.



Рисунок 4.15 – Вплив зміни сили струму на розмір інтерметалідних гранул: а – <20 мкм; б – 20–40 мкм; в – 40–60 мкм; г – середній розмір частинок (*d*₅₀) мкм

Мікротвердість гранул Fe₃Al і Fe-AlMg, що пройшли через плазмовий струмінь, знижується, порівняно з вихідними порошками на 1100–1200 МПа та 2560–2860 МПа відповідно. При розпиленні порошків FeAl, Fe₂Al₅ та Fe-TiAl мікротвердість частинок збільшується порівняно з вихідними порошками на 1320 МПа, 1030 МПа та 1200–1400 МПа відповідно. Зміна мікротвердості може бути пов'язана зі зміною фазового складу частинок та утворенням в них оксидів у процесі розпилення (табл. 4.4).

При збільшенні температури плазмового струменя мікротвердість гранул суттєво не змінюється, оскільки підвищується швидкість і скорочується час перебування гранул у високотемпературному струмені. Дослідження розміру металокерамічних гранул після проходження через плазмовий струмінь показало, що середній розмір гранул та діапазон їх граничних розмірів зсувається в область більш високих значень (рис. 4.16). Так, наприклад, для систем TiAl-B₄C та TiAl-BN середній розмір гранул збільшується у 8 разів, для систем TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄ – у 13 та 16 разів відповідно.



Рисунок 4.16 – Гранулометричний склад КП ТіАl-НТС, вилучених із плазмового струменя: *a* – TiAl-B₄C; *б* – TiAl-BN; *в* – TiAl-SiC; *г* – TiAl-Si₃N₄

Серед численних перетворень, що відбуваються з гранулами при нагріванні в ПС, можливі як зменшення розмірів внаслідок їх руйнування, так і збільшення через зіткнення та коагуляцію [308]. В даному випадку дрібні гранули вихідних порошків, набуваючи вищої швидкості, при русі в ПС наздоганяють у потоці більш повільні великі частинки і можуть об'єднуватися з ними при зіткненні, що призводить до розвитку процесів коагуляції.

Висновки до розділу 4

1. Вивчено умови формування металокерамічних та інтерметалідних покриттів при плазмовому напиленні шляхом чисельного експерименту з використанням комп'ютерної моделі плазмового напилення CASPSP. Вибір режимів здійснено на основі розрахунково-теоретичної оцінки значень параметра важності плавлення (D) для КП Fe₃Al, FeAl, TiAl-SiC, TiAl-Si₃N₄ в умовах плазмового напилення.

2. Моделювання параметрів плазмових Ar та N₂–струменів показало, що збільшення сили струму в межах 400–600 A (Ar) та 250–350 A (N₂) призводить до зростання потужності плазмотрона, швидкості та площі ефективної зони нагріву плазмового струменя, максимально до 1550 м/с і 739 мм² відповідно.

3. В результаті чисельного експерименту за допомогою CASPSP було встановлено вплив умов роботи плазмотрона (сила струму, потужність), складу та витрати плазмоутворюючого газу, розміру частинок порошку на їх швидкість і температуру нагріву, ступінь проплавлення та випаровування, а також формування плазмового струменя та струменю напилюваних частинок. Критерієм вибору умови напилення було забезпечення доведення напилюваної частинки КП до стадії плавлення.

4. В результаті чисельного експерименту з проведенням процесу плазмового напилення металокерамічних та інтерметалідних покриттів з використанням КП FeAl, TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄ були розроблені рекомендації щодо оптимальних умов нанесення покриттів на установці УПУ-8М: введення частинок КП у плазмовий струмінь (Z_o =4 мм, X_o = 4 мм, φ_o =0°, діаметр каналу подачі – 2 мм) та параметри процесу напилення з використанням плазмоутворюючої суміші газів Ar/N₂ для інтерметалідних порошків витрати ПГ – 25 л/хв і сила струму 400–500 A, а для металокерамічних порошків ПГ – 50 л/хв, а сила струму – 600 A.

5. Досліджено фізико-хімічні процеси, відбуваються ЩО В інтерметалідних (система Fe-Al) та металокерамічних (система TiAl-HTC) частинках порошку під час їх проходження через об'єм високотемпературного плазмового струменя шляхом аналізу розміру, морфології та фазового складу отриманих гранул із застосуванням методів оптичної та електронної мікроскопії, РСФА та РСМА, мікродюрометричного аналізу. Морфологія більшості гранул всіх складів КП свідчить про досягнення ними при нагріванні в струменях стадії плавлення, що підтверджує правильність обраних режимів плазмового напилення. Порівняння розмірів гранул з вихідними порошками показує їх зростання в 2-4 рази для інтерметалідних КП та в 8–16 разів для металокерамічних КП. Причиною цього є, ймовірно, коагуляція вихідних дрібних частинок під час їх зіткнень в об'ємі струменя.

6. Порівняння фазового складу металокерамічних гранул з вихідними порошками показує розвиток процесів взаємодії ТіАl з B₄C, BN, SiC, Si₃N₄ порівняно з продуктами MXC зі зменшенням вмісту TiAl і практично з відсутністю керамічної складової — B₄C, BN, Si₃N₄. В результаті кристалізації після стадії розплавлення в гранулах відсутня аморфна фаза, яка була наявна у вихідних порошках. Поява оксидних фаз — TiO, TiO₂, Al₂O₃ свідчить про взаємодію частинок з киснем навколишнього середовища, хоча об'єм продуктів окиснення, ймовірно, є незначним.

РОЗДІЛ 5

СФЕРОЇДИЗАЦІЯ ПРИ ВИСОКОШВІДКИСНОМУ ПЛАЗМОВО-ДУГОВОМУ РОЗПИЛЕННІ МЕТАЛОПОРОШКОВИХ ДРОТІВ НА ОСНОВІ МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ТА ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ СИСТЕМ

5.1 Аналіз фізичних явищ, що відбувається під час диспергування та сфероїдизації металопорошкових дротів у плазмовому потоці

В розглянутому процесі розпилюється струмопровідний металопорошковий дріт, який постійно подається в дугу поза зрізом плазмотрона. Нагрівання дротяного матеріалу, його плавлення та утворення дисперсних частинок відбувається як за рахунок енергії, що виділяється в анодній плямі дуги, яка замикається на дроті, та відповідного протікання через нього електричного струму, так і за рахунок енергії, що вводиться в дріт під час поперечного обтіканні його плазмовим потоком [310]. Утворений на торці дроту розплав захоплюється плазмовим потоком, дробиться на краплі – дисперсні частки. З огляду на це, продуктивність і стабільність процесу плазмово-дугового розпилення значною мірою залежать від умов протікання процесів теплової і силової взаємодії між плавким струмопровідним дротом-анодом, плазмовим потоком, що його оточує, і електричною дугою. Тому ретельне вивчення процесів в системі «плавкий струмопровідний дріт – плазмовий потік – електрична дуга» є надзвичайно важливим для подальшого розвитку технології плазмово-дугового дротового розпилення.

Раніше тепловий стан електродного дроту вивчався здебільшого в контексті умов дугового зварювання, де джерелами тепла були електричний струм, що протікає через дріт, та електрична дугу, яка вводить в дріт тепло через активні плями. Зокрема, були отримані аналітичні вирази для визначення температурних полів в плавкому електроді при зварюванні [311], досліджено температурні поля в електродному дроті з покриттям [312], детально проаналізовано процеси тепло-, масо- і електропереносу в системі плавкий електрод – дуга – зварювальна ванна

[313, 314] та ін. Водночас особливості додаткової теплової дії поперечного потоку плазми на плавкий струмопровідний дріт досліджені явно недостатньо. Існують роботи, в яких досліджено вплив сил, що діють на розплав на кінці дроту при дуговому зварюванні [313, 315] та дротовому напиленні електричною дугою [316, 317]. Однак процес плазмово-дугового розпилення має низку особливостей, які ускладнюють застосування результатів попередніх досліджень. Наприклад, дріт, що розпилюється, розташований практично поперечно до плазмового потоку, що його оточує – останні утворюють між собою кут 70–90°; у області розташування дроту швидкість і температура плазми мають відносно великі значення – до 4000 м/с і до 30000 К [89]. Крім того, ще не вивчені процеси диспергування Тому необхідно дроту. розглянути особливості побудови розпиленого математичних моделей для детального комп'ютерного моделювання процесів теплової та газодинамічної взаємодії плавкого дроту-аноду з оточуючим його плазмовим потоком.

5.1.1 Нагрівання і плавлення дроту-аноду при плазмово-дуговому розпилюванні

Схема процесу плазмово-дугового розпилення, використана для побудови математичної моделі нагріву струмопровідного дроту, показана на рис. 5.1. Суцільний дріт круглої форми радіусом R_w подається під зріз сопла плазмотрона зі швидкістю v_w . Формування електричної дуги плазмотроном відбувається на правому кінці дроту, який є анодом дуги. Тепловий потік, що вводиться в дріт через анодну пляму, рівномірно розподіляється по його перерізу $z=L_w$. Нагрівання дроту відбувається струмом дуги I, що протікає через нього. Дріт розташований поперечно до плазмового потоку на відстані Z_w від зрізу сопла плазмотрона, а мундштук механізму подавання дроту знаходиться на відстані L_p від осі плазмотрона. Швидкість плавлення дроту дорівнює швидкості його подавання, а розплавлений метал, що перетинає переріз $z=L_w$, відривається і відноситься плазмовим потоком [318–320].



Рисунок 5.1 – Схема процесу нагрівання дроту при плазмово-дуговому розпилюванні: 1 – дріт-анод, 2 – мундштук, 3 – сопло плазмотрону, 4 – потік плазми

Тепловий стан процесу плазмово-дугового розпилення дроту-аноду визначається наступними фізичними процесами:

 конвективно-кондуктивний теплообмін плазмового потоку і навколишнього газу з бічною поверхнею дроту;

обміном енергією теплового випромінювання між плазмою і поверхнею дроту;

дією електричної дуги, що вводить тепло через анодну пляму;

об'ємним джоулевим нагрівом дроту електричним струмом, що протікає;

втрата тепла з розплавленим металом, що переноситься плазмовим потоком;

 охолодженням поверхні дроту за рахунок віднесення потоком пари енергії випару атомів його матеріалу.

Температурне поле в дроті має осьову симетрію і для його визначення використовуєтьсяь квазістаціонарне рівняння теплопровідності, записане в циліндричній системі координат [320]:

$$\gamma_{w}C_{w}v_{w}\frac{\partial T_{w}}{\partial z} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\chi_{w}r\frac{\partial T_{w}}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\chi_{w}\frac{\partial T_{w}}{\partial z}\right) + j^{2}\rho_{w}$$
(5.1)

де $T_w(r,z)$ – просторовий розподіл температури у дроті; $\gamma_w(T)$, $C_w(T)$, $\chi_w(T)$, $\rho_w(T)$ – щільність, ефективна питома теплоємність, коефіцієнт теплопровідності та питомий електричний опір матеріалу дроту відповідно; *j* – щільність електричного струму; v_w – швидкість подачі дроту; *r* – радіус дроту.

Граничні умови для рівняння (5.1), з урахуванням механізмів теплообміну на поверхні дроту (при $r = R_w$), можна представити:

$$\left(-\chi_{w}\frac{\partial T_{w}}{\partial r}\right)\Big|_{r=R_{w}} = Q_{c} + Q_{r} - Q_{v}, \qquad (5.2)$$

де Q_c – щільність потоку енергії за рахунок конвективно-кондуктивного теплообміну дроту з плазмою і газом навколишнього середовища; Q_r – щільність потоку енергії теплового випромінювання плазми, що поглинається поверхнею дроту; Q_v – щільність потоку енергії випарювання, що виноситься з поверхні дроту.

На осі дроту встановлювали умови симетрії:

$$\frac{\partial T_w}{\partial r} = 0. \tag{5.3}$$

А з мундштука дріт виходить з температурою T_0 , тоді гранична умова при z=0 запишеться таким чином:

$$T_{w}(r,0) = T_{0}. (5.4)$$

Для визначення граничних умов на розплавленому кінці дроту також необхідно враховувати тепло, що виділяється в області анодної прив'язки дуги, а також втрати тепла, пов'язані з випаровуванням матеріалу дроту та відривом розплаву плазмовим струменем. В результаті гранична умова при $z=L_w$ визначатиметься, як:

$$\left(-\chi_{w}\frac{\partial T_{w}}{\partial z}\right)\Big|_{z=L_{w}} = Q_{a} - Q_{v} - Q_{t}, \qquad (5.5)$$

де Q_a – питомий тепловий потік від дуги до анода; Q_t – втрати тепла, що пов'язані з відривом й винесенням розплавленого матеріалу дроту.

Дріт розташований як в зоні дії високотемпературного ядра плазмового потоку, що нагріває дріт, так і відносно холодних периферійних ділянок потоку, через які тепло від дроту відводитиметься. Просторові значення розподілу температури та швидкості дорівнюють $T_p = T_p(z)$ і $u_p = u_p(z)$ відповідно. Тоді конвективно-кондуктивний тепловий потік можна визначити згідно з ньютонівською моделлю теплообміну [320, 321]:

$$Q_c = \alpha \left(T_p - T_{ws} \right), \tag{5.6}$$

де α – коефіцієнт тепловіддачі; $T_{ws}(z) = T_w(R_w, z)$ – температура поверхні дроту.

Коефіцієнт тепловіддачі α зв'язаний з числом Нуссельта Nu, що характеризує конвективний теплообмін, наступним чином:

$$\alpha = \mathrm{Nu} \cdot \chi_p / (2R_w), \qquad (5.7)$$

де $\chi_p(T)$ – коефіцієнт теплопровідності плазми.

Число Нуссельта при поперечному обтіканні циліндра потоком аргонової плазми згідно з [320] визначається виразом:

Nu = 0,5 Re^{0,5} Pr^{0,4}
$$(\gamma_p \eta_p / \gamma_{pw} \eta_{pw})^{0,2}$$
, (5.8)

$$\operatorname{Re} = \frac{2R_{w}\gamma_{p}u_{p}}{\eta_{p}}, \operatorname{Pr} = \frac{C_{p}\eta_{p}}{\chi_{p}}$$

де Re, Pr – числа Рейнольдса і Прандтля відповідно; $\gamma_p(T)$, $\eta_p(T)$, $C_p(T)$ – щільність, динамічна в'язкість та питома теплоємність плазми при постійному тиску, розраховані при температурі незбуреного потоку; $\gamma_{pw} = \gamma_p(T_{ws})$, $\eta_{pw} = \eta_p(T_{ws})$ – щільність та в'язкість плазми при температурі поверхні дроту.

Щільність теплового потоку за рахунок радіаційного теплообміну визначають за допомогою співвідношення [320, 322]:

$$Q_r = \beta \sigma_0 \left(T_p^4 - T_{ws}^4 \right), \tag{5.9}$$

177

де β – коефіцієнт чорноти матеріалу дроту; σ_0 – постійна Стефана-Больцмана.

Розрахунок теплового потоку за рахунок випаровування матеріалу з поверхні дроту проводять за допомогою виразу:

$$Q_{v} = \varepsilon n u \tag{5.10}$$

де *Е* – прихована теплота випару з розрахунку на один атом; *n*, *u* – концентрація і швидкість атомів металевої пари поблизу поверхні, що випаровується, обчислювані за методикою, описаною в [320].

Питомий тепловий потік у анод Q_a приймають рівним 0,8·10⁹–1,5·10⁹ Вт/м².

Виходячи з того, що швидкість руху фронту плавлення і, відповідно, відриву розплавленого матеріалу дроту дорівнює швидкості подання матеріалу дроту v_w , тоді втрата тепла Q_t дорівнює:

$$Q_{t} = C_{w} \gamma_{w} v_{w} T_{w} (r, L)$$
(5.11)

В результаті просторовий розподіл температури в дроті-аноді, що витрачається, при плазмово-дуговому напилюванні може бути визначено шляхом розв'язання рівняння (5.1) з граничними умовами (5.2)–(5.5) та співвідношеннями (5.6)–(5.11).

Враховуючи великі значення теплопровідності матеріалу дроту і його малий діаметр (близько 1–2 мм), що призводить до незначного розподілу температури за поперечним перерізом, рівняння (5.1) можна записати:

$$\gamma_{w}C_{w}v_{w}\frac{\partial\overline{T}_{w}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\chi_{w}\frac{\partial\overline{T}_{w}}{\partial z}\right) + W, \qquad (5.12)$$

де $\bar{T}_w(z)$ – усереднена за перерізом температура дроту, W – потужність теплових джерел.

Ліві і праві граничні умови для рівняння (5.12) залишаться незмінними (5.4) і (5.5), з тією відмінністю, що у вказаних співвідношеннях замість температури

дроту $T_w(r,z)$ фігуруватиме усереднена за його перерізом температура $\overline{T}_w(z)$. Теплові потоки через бічну поверхню дроту, що фігурують в умові (5.2), після інтеграції рівняння (5.1) перетворяться на об'ємні джерела тепла. Потужність цих джерел визначатиметься за формулою:

$$W = \frac{\left[\frac{I^{2}\rho_{w}}{\pi R_{w}^{2}} + 2\pi R_{w} (Q_{c} + Q_{r} - Q_{v})\right]}{\pi R_{w}^{2}}.$$
 (5.13)

Для вирішення поставленої задачі використовували методом скінченних різниць. При цьому, замість питомої теплоємності матеріалу дроту $C_w(T)$, використовувалася ефективна теплоємність $\overline{C}_w(T)$, що враховує приховану теплоту плавлення [320]:

$$\bar{C}_{w}(T) = C_{w}(T) + W_{w}^{(m)}\delta(T - T_{w}^{(m)}), \qquad (5.14)$$

де $T_w^{(m)}$ – температура плавлення; $W_w^{(m)}$ – прихована теплота плавлення матеріалу дроту; $\delta(x)$ – дельта-функція.

5.1.2 Особливості процесу теплопереносу в металопорошкових прутках і дротах

Нерівномірність теплофізичних властивостей в металопорошкових прутках і дротах по перетину впливає на характер теплових і фізико-хімічних процесів на торці електрода під час їх нагріву та плавлення.

Схему поперечного перерізу дроту з порошковим сердечником для уточнення моделі нагріву та плавлення дроту наведено на рис. 5.2. Як правило, при плазмово-дуговому розпиленні використовують порошкові прутки та дроти, оболонка яких виконана зі сталі, а сердечник містить наповнювач у вигляді металевих порошків. Нагрів оболонки і сердечника металопорошкового дроту відбувається за рахунок тепла, що виділяється в дузі та завдяки оточуючому дріт плазмовому потоку і джоулевому тепловиділенню. При цьому нагрів порошкового наповнювача відбувається менш інтенсивно, ніж сталевої оболонки, що пов'язано з тепловим опором на межі середовищ, теплофізичними характеристиками матеріалу серцевини та пористістю серцевини. Оболонка, при нагріванні до температури плавлення її матеріалу, починає плавиться, утворюючи рідкий прошарок, який зноситься плазмовим потоком. У міру розплавлення оболонки в потік плазми надходить порошок із серцевини дроту, в нагрітому, але нерозплавленому або частково розплавленому стані.



Рисунок 5.2 – Схема поперечного перерізу порошкового дроту: 1 – оболонка, 2 – сердечник

Температурне поле в металопорошковому дроті визначають за допомогою системи з двох квазістаціонарних рівнянь в циліндричній системі координат (5.1), окремо для серцевини і оболонки дроту. В рівнянні для серцевини дроту використовуються теплофізичні характеристики матеріалу серцевини $\gamma_p(T)$, $C_p(T)$, $\chi_p(T)$, $\rho_p(T)$, а в рівнянні для оболонки – теплофізичні характеристики матеріалу оболонки дроту $\gamma_w(T)$, $C_w(T)$, $\chi_w(T)$, $\rho_w(T)$.

Граничні та початкові умови системи рівнянь наведено в рівняннях (5.2)– (5.11), а також необхідно врахувати граничну умову «оболонка-серцевина». На цій межі тепло, що надходить від оболонки, має переходити в порошкову серцевину:

$$\chi_{p} \frac{\partial T_{p}}{\partial r} \bigg|_{r=R_{p}} = \chi_{w} \frac{\partial T_{w}}{\partial r} \bigg|_{r=R_{p}}.$$
(5.15)

Розширену модель теплового стану металопорошкового дроту використовують при аналізі процесів тепло- і масопереносу, враховуючи просторовий розподіл температури як в оболонці, так і в серцевині дроту.

5.2 Математична модель процесу сфероїдизації частинок при плазмово-дуговому розпиленні металопорошкових дротів

При розпилюванні рідкий метал на кінці дроту піддається значній динамічній дії плазмового потоку, внаслідок чого частина розплаву утримується на кінці дроту, утворюючи рідкий прошарок, а частина зноситься в тонкий струмінь, так званий «язик» [322]. Розплавлений кінець дроту займає таке положення відносно осі плазмового струменя, яке відповідає товщині рідкого прошарку, що забезпечує баланс теплової і динамічної дії плазми на розплавлений метал. Для коректного визначення параметрів утримуваного на кінці дроту рідкого металу, а також відстані розплавленого кінця дроту відносно осі плазмового струменя, необхідно, щоб розрахунки теплової моделі (5.5)–(5.13) узгоджувалися з розрахунками газодинамічної дії на розплавлений метал поперечного плазмового потоку.

Процес формування прошарку розплавленого металу на торці дроту-анода, що розпилюється, в умовах плазмово-дугового напилювання розглядають на прикладі суцільного металевого дроту круглого перерізу радіусом R_w , який подається в плазмову дугу зі швидкістю v_w перпендикулярно осі симетрії плазмового потоку (рис. 5.3). Фронт плавлення є плоским (площина $z_b=0$) і розташовано паралельно осі плазмового потоку, на відстані L_p від неї, а швидкість плавлення дроту дорівнює швидкості його подачі. Під дією анодної плями дуги і високотемпературного потоку плазми дріт нагрівається, і утворюється об'єм розплавленого металу товщиною L_{liq} , який зноситься в тонкий струмінь оточуючим дріт плазмовим потоком [323].


Рисунок 5.3 – Схема формування рідкого прошарку на торці струмопровідного дроту при плазмово-дуговому напилюванні покриттів: 1 – струмопровідний дріт; 2 – рідкий прошарок; 3 – цівка розплавленого матеріалу дроту; 4 – напилювані частинки

Перенесення частинки розплаву з кінця дроту призводить до порушення теплового балансу. Для досягнення рівноважного стану дріт займає таке положення відносно осі плазмового струменя, яке визначається відстанню $L_p - L_b$, при якому об'єм утримуваного на кінці дроту рідкого прошарку V_b відповідатиме об'єму розплавленого металу дроту $V_{liq} = \pi R_w^2 L_{liq}$, тобто виконуватиметься умова $V_b = V_{liq}$.

Товщина L_{liq} і об'єм V_{liq} шару розплавленого металу можуть бути визначені з моделі теплового стану дроту при напилюванні.

Для оцінки товщини рідкого прошарку, що утримується на торці дроту, розглядають взаємодію двох потоків: в'язкої течії нестискуваної рідини (розплавленого металу) уздовж межі плавлення дроту та турбулентної течії дугової плазми уздовж поверхні рідкого металу, з межею розділу середовищ при $z_0 = L_b$ (рис. 5.2). Враховуючи, що течія розплаву відбувається в супутньому плазмовому потоці, сили в'язкості на межі розділу середовищ мають переважаюче значення, тому таке наближення є цілком виправданим. У плазмовому потоці на межі рідкого металу утворюється пограничний шар, для якого характерна різка зміна основних параметрів течії в поперечному напрямі. Зокрема, швидкість плазми змінюється від значення в зовнішньому потоці до значення швидкості течії рідкого матеріалу дроту на межі розділу середовищ. З урахуванням турбулентного характеру течії плазми [319] у цьому пограничному шарі можна виділити кілька підобластей. Зовнішній шар є областю повністю розвиненої турбулентної течії. Внутрішня область турбулентного пограничного шару складається з в'язкого підшару, перехідної області та області логарифмічного профілю швидкості. Течії у внутрішній області відповідає універсальний характер розподілу швидкості, використовується для побудови спеціальних пристінкових функцій, що зв'язують параметри течії з відстанню від межі розділу середовищ [322–324].

Враховуючи малу товщину рідкого прошарку та практично ламінарну течію рідкого металу, тангенціальна складова швидкості має лінійну залежність:

$$v_{liq}(z_b) = \frac{z_b}{L_b} \cdot v_m, \qquad (5.16)$$

де v_m – швидкість течії розплаву на межі розділу середовищ ($z_b=L_b$). Величина v_m пов'язана з параметрами оточуючого дріт плазмового потоку та виходячи з припущення, що дотичні напруги в плазмі та розплаві на межі розділу середовищ рівні між собою:

$$\eta_{liq} \frac{\partial v_{liq}}{\partial z_b} \bigg|_{L_b} = \eta_p \frac{\partial v_p}{\partial z_b} \bigg|_{L_b}, \qquad (5.17)$$

де η_p , η_{liq} – коефіцієнти динамічної в'язкості плазми та розплавленого матеріалу дроту відповідно; $v_p(z_b)$ – розподіл дотичної (відносно поверхні розплаву) швидкості плазми уздовж осі z_b . Для знаходження значення $v_p(z_b)$ використовується логарифмічна пристінкова функція. Тоді умови обтікання можна записати таким чином:

$$v^{+} = \frac{1}{\operatorname{Kar}} \ln \left(E y^{+} \right)$$
(5.18)

Тут $v^{*} = \overline{v}_{p} / v^{*}$ – безрозмірна дотична швидкість плазми; $\overline{v}_{p} (z_{b}) = v_{p} (z_{b}) - v_{m}$ – швидкість течії плазми відносно швидкості течії розплаву; v^{*} – динамічна швидкість, яка визначається як:

$$v^* = \sqrt{\tau_p / \rho_p} \,, \tag{5.19}$$

де $\tau_p = \left(\eta \frac{\partial u}{\partial r}\right)_{L_b}$ – напруга тертя в плазмі на обтічній поверхні; ρ_p – щільність

плазми; Каг $\approx 0,41$ – постійна Кармана; E – постійна, що визначає міру шорсткості стінки (для гладкої стінки E =8,8 [320]); y^+ – безрозмірна відстань від межі розділу:

$$y^{+} = \frac{\rho_p(z_b - L_b)}{\eta_p} v^*.$$

Перехід від швидкості течії розплаву до швидкості незбуреного потоку плазми здійснюється в області 0 ≤ y⁺ < 400. Тоді, на основі рівняння (5.18), дотична напруга в плазмі має вигляд:

$$\tau_{p}(v_{m}) = \frac{\overline{v}_{ext}^{2}(v_{m})}{\left(\frac{1}{\operatorname{Kar}} \cdot \ln(Ey^{+})\right)^{2}} \cdot \rho_{p} = \frac{\overline{v}_{ext}^{2}(v_{m}) \cdot \rho_{p}}{396,71}, \qquad (5.20)$$

де $\overline{v}_{ext}(\tilde{v}_m) = v_{ext} - v_m$ швидкість течії незбуреного потоку плазми поблизу торця дроту v_{ext} відносно швидкості течії розплаву v_m .

Для визначення товщини рідкого прошарку L_b необхідно розглянути баланс маси розплавленого матеріалу дроту. Враховуючи, що розплавлений метал на верхній частині торця дроту набуває форми кульового сегменту, витрату рідкого матеріалу дроту через площину, що проходить через вісь z_b перпендикулярно осі плазмового струменя, можна визначити як

$$G_{2} = 2\rho_{w} \int_{0}^{L_{b}} v_{liq}(z) \int_{0}^{y(z_{b})} dy dz_{b}$$
(5.21)

де $y(z_b) = \sqrt{R_w^2 - 2 \cdot ((R_w^2 - L_b^2)/(2L_b)) \cdot z_b - z_b^2}$ – крива, що перетинає кульовий сегмент із зазначеною площиною; ρ_w – густина металу дроту. Виходячи з умови сталості й рівності швидкостей подачі й плавлення дроту, кількість матеріалу дроту, що розплавляється за одиницю часу і перетинає перетин $z_b=0$, визначається виразом:

$$G_1 = \rho_w v_w S_w, \tag{5.22}$$

де $S_w = \pi R_w^2$ – площа перерізу дроту.

Враховуючи, що в дану половину кульового сегменту поступає половина матеріалу дроту, що розплавляється, отримаємо наступне співвідношення:

$$G_1/2 = G_2 \,. \tag{5.23}$$

Підставляючи в (5.23) вирази (5.21), (5.22) і (5.16), отримаємо залежність максимальної швидкості течії розплаву від товщини його прошарку на торці дроту:

$$v_{m}(L_{b}) = \frac{S_{w}}{4} \frac{v_{w}L_{b}}{\int_{0}^{L_{b}} \int_{0}^{y(z_{b})} dy dz_{b}}.$$
(5.24)

Тепер умову (5.23) можемо переписати таким чином:

$$\frac{v_w S_w}{2} = 2 \frac{\tau_p \left(v_m (L_b) \right)}{\eta_{liq}} \int_0^{L_b} z_b \int_0^{y(z_b)} dy dz_b$$
(5.25)

звідки і може бути визначена товщина *L_b* рідкого прошарку на торці дроту. Рівняння (5.25) вирішуєть одним з чисельних методів нелінійних рівнянь.

Для визначення об'єму розплавленої частини V_{liq} використовують модель теплових балансів в дроті (5.5)–(5.13), а також вираз (5.25):

$$V_b = \pi \int_0^{L_b} \left[y(z_b) \right]^2 dz_b$$
(5.26)

що дозволяє визначити положення розплавленого кінця дроту відносно осі плазмового струменя. Зв'язок між моделями теплової (5.5)–(5.13) і газодинамічної взаємодії дроту з поперечним оточуючим її плазмовим потоком дозволяє визначати відстань, на якій знаходиться розплавлений кінець дроту від осі плазмового струменя, залежно від значень параметрів режиму напилювання. На основі виразів (5.16), (5.24), (5.26) і моделі (5.5)–(5.13) можна визначити характеристики рідкого металу, що утримується на кінці дроту, зокрема швидкість його течії і температуру. Ці характеристики впливають на розміри і температуру крапель, що зриваються з кінця дроту, та визначають їх місце введення в плазмовий потік.

5.3 Теоретичний аналіз газодинамічних і теплових процесів диспергування металопорошкового дроту плазмовим струменем

Диспергування дроту при розпилюванні – складний комплексний процес, який включає в себе нагрівання та плавлення дроту, утворення на його робочому торці рідкого прошарку, його подальше стікання і формування крапель – дисперсних частинок матеріалу, що розпилюється.

Процес диспергування круглого дроту радіусом R_w із суцільного матеріалу, що подається в плазмову дугу зі швидкістю v_w перпендикулярно осі симетрії плазмового потоку, показано на рис. 5.4 [322, 323]. Розплавлений матеріал дроту буде захоплюватися плазмовим потоком, утворюючи струмінь рідкого металу, що при подальшій течії розпадатиметься на краплі – дисперсні частинки матеріалу.

Процес формування крапель при ПДР можна розділити на два етапи: знесення розплавленого матеріалу з торця дроту поперечним плазмовим потоком і подрібнення розплаву в супутньому потоці плазми. При цьому фізичні умови протікання для кожного етапу відрізняються. Процеси взаємодії дроту, що розпилюється, з плазмовим потоком і просторове положення прошарку рідкого металу на дроті описано в розділі 5.2.



Рисунок 5.4 – Схема формування струменя розплавленого матеріалу дроту при плазмово-дуговому напилюванні: 1 – нерозплавлений матеріал дроту; 2 – фронт плавлення; 3 – розплав; 4 – границя розділу розплав-плазмовий потік; 5 – область протікання плазми; 6 - вісь симетрії плазмового струменя

Для опису протікання плавлення матеріалу дроту використовується взаємосиметрія осей гідродинамічної системи з використанням квазіодномірної системи рівнянь Навье-Стокса, записаної з урахуванням сили в'язкої взаємодії на розплав з боку плазмового потоку [322]:

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{\rho_w} \frac{\partial p}{\partial z} + 3v_w \frac{1}{h^2} \frac{\partial}{\partial z} \left(h^2 \frac{\partial v}{\partial z} \right) - \frac{2 \cdot \tau_p(v)}{h \cdot \rho_w}, \quad -L_d < z < 0,$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial(vF)}{\partial z} = 0,$$
(5.27)

де v = v(z,t) – аксіальний компонент швидкості течії розплаву; p – капілярний тиск; h = h(z,t) – радіус поперечного перерізу струменя; $F(z,t) = \pi h^2(z,t)$ – площа поперечного перерізу струменя; $\tau_p(v)$ – напруга тертя в плазмі на обтічній поверхні; ρ_w , v_w – щільність і кінематична в'язкість матеріалу дроту при температурі плавлення; L_d – довжина струменя.

Величина тиску визначається виразом:

$$p = 2\sigma K + p_{ext}, \qquad (5.29)$$

(5.28)

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу; $K = 0,5(K_1 + K_2)$ – середня, K_1, K_2 – головні кривизни поверхні; p_{ext} – тиск зовнішнього середовища. Кривизни поверхні можуть бути виражені через такі параметри, як довжина дуги потоку *s*, відлічувана від точки $z = -L_d$, і кут θ , що утворює дотична до поверхні потоку з віссю *Or* (рис. 5.4) і радіусом *h*, згідно з таким співвідношенням:

$$K_1 = d\theta / ds, \quad K_2 = h^{-1} \sin \theta. \tag{5.30}$$

Величини *s* та *θ* зв'язані між собою співвідношеннями:

$$\frac{dz}{ds} = \sin\theta, \ \frac{dh}{ds} = \cos\theta, \tag{5.31}$$

Для рівнянь (5.27) і (5.28) повинні бути задані початкові й граничні умови. Для початкового перетину (z=0) необхідно задати радіус потоку та швидкість надходження розплавленого матеріалу дроту. В результаті утворення рідким прошарком на торці дроту форми сегмента кулі з товщиною L_b (рис. 5.3), площа потоку в початковому перетині F(0, t) і $h_0=(0, t)$, визначається за еквівалентним значенням площі поперечного перерізу сегмента кулі, що утримується на торці дроту:

$$h_{0} = \sqrt{\frac{2}{\pi} \int_{0}^{L_{b}} \int_{0}^{y(z_{b})} dy dz_{b}},$$
(5.32)

Знаючи масову швидкість плавлення електрода (5.22), швидкість надходження розплавленого металу в потік буде визначатися виразом:

$$v_0 = v(0,t) = G_1 / \left(\pi h_0^2 \rho_w \right).$$
 (5.33)

Граничні умови на кінці струменя:

$$v(-L_d,t) = -\frac{dL_d}{dt}, \ h(-L_d,t) = 0, \ \theta(-L_d,t) = 0$$
(5.34)

В якості початкових умов використовувалася форма краплі, що знаходиться в гідростатичній рівновазі.

$$h(z,0) = \tilde{h}(z), \ v(z,0) = 0, \ \theta(z,0) = \tilde{\theta}(z), \ z \in (-L_d^{(0)},0),$$
(5.35)

де $L_d^{(0)}$ – висота краплі, об'єм якої вибирався досить малим; $\tilde{h} = \tilde{h}(z)$ і $\tilde{\theta} = \tilde{\theta}(z)$ розраховуються за рівноважною моделлю.

Відрив краплі в точці $z=z^*$ при виконанні умови:

$$h(z^*) \le h^* \tag{5.36}$$

188

де $h^* \rightarrow 0$. У цьому випадку визначався об'єм краплі, що формується:

$$V^* = \pi \int_{-L_d}^{z^*} h^2(z,t) dz$$
, (5.37)

і тоді

$$h(z^*) = 0, \ L_d = z^*.$$
 (5.38)

Таким чином, модель, що складається із системи рівнянь (5.27), (5.28), співвідношень (5.29)–(5.31), граничних умов (5.32)–(5.35) і умов (5.36)–(5.38) дозволяє описувати процеси струминної течії рідкого металу дроту і його розпаду на краплі, в умовах плазмово-дугового напилювання.

5.4 Експериментальне дослідження процесів плавлення металопорошкових дротів та формування структури і фазового складу отриманих гранул при високошвидкісному плазмово-дуговому розпиленні металопорошкових дротів на основі металокерамічних та інтерметалідних систем

5.4.1 Аналіз особливостей процесів плавлення порошкових дротів при плазмовому розпиленні

Розвиток методів плазмово-дугового нанесення покриттів тісно пов'язаний з проведенням всебічних і всеосяжних досліджень фізичних і хімічних процесів, які відбуваються при напиленні. Важливу роль у цьому відіграють експериментальні методи досліджень, які є джерелом якісних і кількісних даних, сприяють розвитку фундаментальних уявлень про процеси газотермічного напилювання та слугують методом верифікації теоретичних підходів і математичних моделей [324].

Розрахунки діаметрів і швидкостей руху рідкої частинки, що формується при диспергуванні дроту, проводили за допомогою математичної моделі струминної течії розплавленого металу дроту та формування крапель рідкого металу в супутньому високошвидкісному газовому потоці. Як видно з розрахунків, при плазмово-дуговій сфероїдизації металопорошкового дроту системи Fe-Al діаметром 1,8 мм (рис. 5.5) відбувається множинне дроблення частинок та їх фрагментів, що рухаються у ПС. Зокрема, при різних режимах роботи плазмотрона (таблиця 5.1) на торці розпилюваного металопорошкового дроту системи Fe-Al вихідний діаметр крапель становить 730–895 мкм при середньому діаметрі фрагментів 115–145 мкм відповідно.



Рисунок 5.5 – Зміна середнього діаметру частинок (*d*), що формуються на торці розпилюваного металопорошкового дроту системи Fe-Al, у процесі плазмово-дугової сфероїдизації при різних режимах розпилення залежно від відстані від торця плазмотрону (*z*) [325]

Число Середній Середній Швидкість Витрати Вебера розмір Сила розмір плазмоутворюючого подачі We струму частинок частинок № дроту V_w, газу (Аргон) G, (z=0 мм) (z=150 мм) I.A (z=20)м³/гол м/хв d₀, мкм d_{cp}, мкм MM) 1 180 9 895 145 32 2 220 2.0810 125 44 11 3 770 260 13 115 51

Таблиця 5.1 – Параметри режиму процесу ВПДР металопорошкового дроту Fe-Al діаметром 1,8 мм та розрахункові характеристики

На основі аналізу результатів розрахунків і використання результатів робіт [326-331] можна виділити дві найбільш характерні ділянки дроблення рідких частинок та їх фрагментів. Перша ділянка (поблизу зрізу сопла плазмотрона), довжиною приблизно 60 мм, характеризується високими значеннями швидкості та температури плазми при заданих режимах плазмово-дугової сфероїдизації, і тут здійснюється найбільш інтенсивне дроблення частинок. На цій ділянці число We для частинок значно перевищує критичне значення числа Вебера, що призводить до їх інтенсивного дроблення. На другій ділянці, внаслідок зменшення (в результаті дроблення) розмірів частинок, а також зниження відносної швидкості плазми та частинок у міру віддалення від зрізу сопла плазмотрона, змінюються умови їх обтікання. При цьому розплавлені частинки зазнають плавного наростання сили аеродинамічного опору через зміну їх форми, що після певного часу може призвести до їх руйнування. Дроблення частинок практично припиняється на відстані близько 120 мм від зрізу сопла плазмотрона, оскільки за відповідних умов обтікання час розвитку процесів деформації та руйнування частинок стає порівнянним.

Одним із найважливіших завдань дослідження була візуалізація процесу формування розплаву і зриву крапель з кінця дроту, що розпилюється, а також руху і дроблення частинок на початковій ділянці струменя. На рис. 5.6 наведено зображення візуалізації процесу розпилення струмопровідного компактного дроту з нержавіючої сталі марки AISI 304 діаметром 1,6 мм на відстані 20–25 мм від торця плазмотрона, отримане за допомогою високошвидкісної зйомки [332].



Рисунок 5.6 – Візуалізація процесу плазмово-дугового розпилення струмопровідного компактного дроту за допомогою високошвидкісної зйомки, де: 1 – первинні краплі рідкого металу, що зриваються з торця розпилюваного дроту; 2 – процес дроблення вихідних крапель у ПС і формування дрібнодисперсних фрагментів (вторинних крапель)

Аналіз отриманих зображень показав, що відповідно до існуючої класифікації механізмів дроблення, обмежених критичними числами Вебера (We), для досліджуваних параметрів процесу плазмово-дугової сфероїдизації спостерігаються два механізми дроблення: на кшталт «парашут» (bag breakup) при 12 < We < 50 та «парашут» із струмком (bag-and-stamen breakup) при 50 < We < 100, що добре узгоджується з результатами моделювання числа We (табл. 5.1).

Аналізуючи розрахункові експериментальні розподілу та дані гранулометричного порошку, отриманого при плазмово-дуговій складу сфероїдизації досліджуваних компактних та металопорошкових дротів (рис. 5.7), можна відзначити, що в обох випадках основною фракцією є фракція 25–300 мкм, яка складає до 97 % від загальної маси порошку. Кількість часток фракції 300-400 мкм залишається на досить низькому рівні і не перевищує 3 % мас. При більш детальному розгляді фракційного складу розпилюваних часток слід зауважити, що похибка між теоретичними та експериментальними даними для фракції 5–100 мкм становить не більше 22%, для фракцій 100–200 мкм – не більше 7 %. Для крупних фракцій розмір похибки збільшується до 30 % для фракції 200–300 мкм і перевищує 50% для 300–400 мкм.



Рисунок 5.7 – Гістограми розподілу гранулометричного складу порошку, отриманого при плазмово-дуговій сфероїдизації металопорошкового дроту системи Fe–Al при струмі 260 A

Вищезазначені дані показують, що для розрахунку основної фракції похибка між теоретичними та експериментальними результатами не перевищує 30%, що дає змогу прогнозувати фракційний склад частинок з достатньою точністю. Також слід зазначити, що частка крупної фракції 300–400 мкм у загальному об'ємі є незначною, тому вона не має суттєвого впливу на загальну зміну гранулометричного складу.

5.4.2 Структурно-фазові перетворення в процесі нагрівання металопорошкових дротів

Для моделювання процесів термодинамічної взаємодії між компонентами дроту в процесі ПДР методом ДТА проводилися дослідження структурно-фазових перетворень, що відбуваються під час нагрівання металопорошкового дроту з алюмінієвими та карбідними наповнювачами.

На рис. 5.8 наведені термограми ДТА, які більш точно відображають фізичні процеси, що протікають в металопорошкових дротах різного складу.



Рисунок 5.8 – Термограми ДТА нагріву (1) і охолодження (2) порошкового дроту системи: a – Fe-Al; δ – Fe-WC; e – Fe-WC-Co; e – WC + ZrO₂

На термограмі нагріву ПД системи Fe-Al спостерігається ендотермічний ефект в температурному інтервалі 1020–1190 °С, пов'язаний з плавленням зразка. Процес відбувається в 2 етапи, і на рис. 5.8 *а* видно перегин при температурі 1030 °С, що відповідають плавленню різних структурних складових. Плавлення починається з більш легкоплавкої складової при температурі 1020–1300 °С, при цьому кількість першої складової набагато більша, ніж другої, яка розплавляється в інтервалі 1030–1190 °С. Такий інтервал плавлення свідчить про можливу хімічну неоднорідність твердого розчину або про розплавлення кількох фаз, що мають близькі температури плавлення [333].

Термограми нагріву ПД з наповненням WC-Co і WC мають багато спільного (рис. 5.8 *б*, *в*). Для двох складових відзначено ендотермічний перегин при температурі 780 °C в твердому стані, що відповідає магнітному перетворенню. При температурах 1090–1300 °C фіксується ефект плавлення легкоплавкої складової – евтектики, кількість якої незначна.

Дослідження злитка WC+ZrO₂ показало, що на термограмі другого нагрівання в твердому стані спостерігається ендотермічний перегин при температурі 800 °C, що відповідає чітко вираженому магнітному переходу (рис. 5.8 г). В температурному інтервалі 1100–1150 °C зафіксовано евтектичний перегин. Інтервал плавлення основної складової злитка – 1270–1390 °C. Якщо припущення про евтектичний перехід при 1100–1150 °C вірне, то невелика кількість рідкої складової з'являється вже при цих температурах, а повне розплавлення може бути досягнуте при 1390 °C. Температурний інтервал плавлення $\Delta T_L = 280$ °C.

При охолодженні кристалізація зразків також відбувається в два етапи. Для системи Fe-Al протікає екзотермічна реакція в вузькому температурному інтервалі 1190–1195°C з утворенням переважної кількості матриці злитка. При температурі 1200–1305 °C спостерігається невеликий екзотермічний ефект кристалізації другої фази злитка (рис. 5.8 *a*).

Характер кристалізації твердого розчину Fe-(WC-Co), на відміну від зразка Fe-WC, є складним і складається як мінімум з двох твердих розчинів, що відрізняються за хімічним складом (рис.5.8 б, в). Це, ймовірно, пояснюється присутністю Co, який утворює як з W, так і з Fe обмежені тверді розчини. Високотемпературна фаза (1310–1290 °C) міститься в значно меншій кількості, ніж низькотемпературна (1270–1230 °C). Евтектична складова фіксується на кристалізаційній криві при температурах 1050–1040 °C. У твердому стані при температурах 550–500 °C протікає екзотермічна реакція – сумарний ефект магнітного і бейнітного перетворень (рис. 5.8 в).

При охолодженні злитка WC+ZrO₂ протікає екзотермічна реакція кристалізації в температурному інтервалі 1300–1060 °С. Чітко простежується складний характер кристалізаційної кривої, наявність перегину в високотемпературній частини (кристалізація твердого розчину) при температурах 1300–1220 °C і кристалізація більш легкоплавкої евтектики при 1070–1060 °C. У твердому стані при температурах 570–500 °C фіксується екзотермічний перехід, пов'язаний з утворенням ферито-перлітної структури.

Дослідження мікроструктури злитків ДТА порошкових дротів з різними наповнювачами проводили на нетравленому та травленому зразках.

При дослідженні мікроструктури злитка ДТА системи Fe-Al в нетравленому стані спостерігається невелика пористість в світлій матриці. Після травлення в матриці в невеликій кількості реєструються продовгуваті світло-сірі включення (22–25%C, 1,4–1,5%O, 2% T, 8–9% Al, 63–64% Fe) довжина яких не перевищує 32 мкм, а ширина – 6 мкм (рис. 5.9 *a*, δ). Склад матриці становить 0,7–1,6% C, 1,8– 3,1% O, 4,1–6,8 % N, 10,2–11% Al, 80,0–82,7% Fe. Мікротвердість матриці становить 2,53±0,12 ГПа, а мікротвердість включень дещо вища – 2,85± 0,56 ГПа. За даними РСФА та РСМА матриця злитку ДТА являє собою алюмінід заліза Fe₃Al, а включення є карбідом заліза, збагаченим алюмінієм до 9,3 мас.%. Крім того, іноді в дрібних порах матриці злитка виявляються частки α– заліза (Fe – 99,68 %; Al – 0,27 %; Si – 0,05 %) (рис. 5.9 *в*) [333].



Рисунок 5.9 – Мікроструктура та хімічний склад різних ділянок злитка ДТА: $a - \times 1000; \, \delta - \times 4000; \, c - \times 12000$ (стрілкою позначено α –Fe)

Мікроструктура моделюючого злитка з WC-наповнювачем складається з матриці на основі заліза з карбідними включеннями. У литій структурі злитка спостерігається пористість (рис. 5.10 *a*). Після травлення матриця набуває темного забарвлення, в ній реєструються включення двох типів: великі білі (50×70, 25×50 мкм) правильної геометричної форми і більш дрібні (10×10, 20×35 мкм) сіроблакитні. Мікротвердість великих білих включень становить 19,66 ± 1,14 ГПа, а сіро-блакитних – 14,88 ± 1,67 ГПа. У матриці спостерігаються ділянки з евтектичною структурою, з мікротвердістю 4,19 ± 0,18 ГПа.



Рисунок 5.10 – Мікроструктура злитка ДТА, отриманого з порошкового дроту з наповненням WC: *a* – нетравлена, ×200, *б* – травлена, ×500

За даними РСФА основною фазою (54,2 мас.%) є подвійний карбід Fe₃W₃C з параметром кубічної решітки a = 11,0919 Å. Результати РСМА підтверджують, що великі включення і карбідна складова евтектики є подвійними карбідами заліза та вольфраму (ділянки 1, 3 і 5 на рис. 5.11 a та ділянка 2 на рис 5.11 b, табл. 5.2).



Рисунок 5.11 – Мікроструктура злитка, отриманого з порошкового дроту з наповнювачем WC з різними досліджуваними ділянками

Таблиця 5.2 – Хімічний склад досліджуваних ділянок злитка, отриманого з порошкового дроту з наповнювачем WC

Досліджувана	Вміст елементів мас./ат. %					
д1лянка	Fe	W	С			
	Рис. 5.1	1 <i>a</i>				
1	26,47/40,77	69,81/32,65	3,71/26,58			
2	86,53/80,54	9,60/2,71	3,87/16,75			
3	28,95/40,81	66,36/28,48	4,69/30,77			
4	64,75/66,25	30,13/9,36	5,12/24,38			
5	26,71/39,41	68,96/30,91	4,33/29,68			
Рис. 5.11 б						
1	0,21/0,31	90,82/39,70	8,97/59,99			
2	23,85/35,50	71,50/32,33	4,65/32/17			
3	0,44/0,65	91,00/40,37	8,56/58,61			

Ці карбіди є продуктом взаємодії сталевої оболонки дроту з порошковим наповнювачем – WC з невеликою кількістю W₂C. Взаємодія відбувається між розплавленою оболонкою і твердими карбідами, оскільки температура розкладу WC становить 2750°C, а температура плавлення W₂C – 2800°C [334]. У структурі злитка міститься вихідний карбід WC (56 мас.%), який не прореагував, сіроблакитного кольору, з параметрами гексагональної решітки: a = 2,9055 Å і c = 2,8371 Å (ділянки 1 і 3 на рис. 5.11 б; табл. 5.2). Твердий розчин на основі α –Fe зі збільшеним параметром ОЦК решітки a = 2,8730 Å становить основу злитка (ділянка 2 і 4 на рис. 5.11 *a*). Карбід вольфраму при нагріванні до 1600 °C не розплавляється, реакція в ньому проходила в твердій фазі.

При дослідженні мікроструктури моделюючого злитка, отриманого з порошкового дроту з наповнювачем – WC–Co, в нетравленому стані були виявлені дрібні пори та включення вихідного карбіду сіро-блакитного кольору (рис. 5.12 *a*).

Після травлення (рис. 5.12 б) на фоні темної матриці реєструються білі великі включення правильної геометричної форми розміром $20 \times 50 - 30 \times 60$ мкм з мікротвердістю 19,65 ± 1,69 ГПа і безліч дрібних сіро-блакитних включень розміром $8 \times 8 - 15 \times 30$ мкм, мікротвердість яких становить 15,30 ± 2,65 ГПа. У матриці на основі заліза спостерігаються ділянки з евтектичною структурою з мікротвердістю 6,06 ± 0,88 ГПа (рис. 5.12 б).



Рисунок 5.12 – Оптичне зображення мікроструктури злитка ДТА, отриманого з порошкового дроту з наповнювачем WC-Co (×200): *a* – нетравлена; *б* – травлена

За даними РСФА основними є дві фази: подвійний карбід складу Fe₃W₃C (45,4 мас.%) з параметром кубічної решітки a = 11,1040Å і твердий розчин на основі α – Fe (37,2 мас%) зі збільшеним параметром ОЦК решітки a = 2,8754Å. Вихідний карбід WC з параметрами простої гексагональної решітки a = 2,9043 і b = 2,8365Å міститься в кількості 17,4 мас.%. Порівнюючи хімічний склад досліджуваних ділянок, отриманий за допомогою РСМА (рис. 5.13, таблиця 5.3) з результатами РСФА встановили, що матриця темного кольору на основі α - Fe містить вольфрам, вуглець і кобальт (ділянка 2 на рис. 5.13). Великі включення правильної геометричної форми є подвійними карбідами заліза і вольфраму (ділянки 1–3 на рис. 5.13). Дрібніші включення – це карбідна складова евтектики (ділянки 4 на рис. 5.13) за хімічним складом близькі до вихідних карбідів WC.



Рисунок 5.13 – Мікроструктура злитка отриманого з порошкового дроту з наповнювачем WC-Co

Таблиця 5.3 – Хімічний склад досліджуваних ділянок злитка ДТА отриманого з порошкового дроту з наповнювачем WC-Co (рис.5.13)

Досліджувана ділянка	Вміст елементів мас. %					
	W	Fe	С	Co	[O]	
1	71,23	23,28	3,64	0,00	1,85	
2	13,08	79,12	5,31	1,27	2,22	
4	81,90	9,07	8,21	0,00	0,82	
3	74,67	18,51	5,17	0,00	1,65	

При моделюванні металургійних процесів взаємодії, що відбуваються між компонентами дроту встановлено, що термограми ДТА злитків з наповненням WC і WC-Co досить схожі. Реєструється кристалізація матриці – твердого розчину, евтектики і бейнітної структури. Інтервали кристалізації і плавлення в злитку з WC-Co ширші, порівнянно з аналогічними величинами для злитка з WC. Це, а також двостадійна кристалізація твердого розчину, пояснюється більш складним складом наповнювача. Зіставлення результатів РСФА показує, що за фазовим складом моделюючі злитки складаються з матриці, складних карбідів і вихідного карбіду WC. Мікротвердість злитка, отриманого з дроту з наповненням WC-Co на 12% більша, ніж у злитка з WC і становить 9,24±3,63 і 8,23±2,38 ГПа відповідно.

У структурі злитка ДТА металопорошкового дроту з керамічним наповнювачем WC та тугоплавким наномодифікатором ZrO₂ спостерігається пористість (рис. 5.14 а), його мікроструктура складається з матриці на основі заліза і карбідних включень. Матриця на основі Fe має мікротвердість 4,83 ± 0,5 ГПа. Карбіди, як і в попередньому випадку, двох кольорів (рис. 5.14): великі білі з мікротвердістю $21,33 \pm 0,27$ ГПа і сіро-блакитні з мікротвердістю $18,99 \pm 0,5$ ГПа. За даними РСФА великі карбіди білого кольору є подвійними карбідами Fe₃W₃C з параметрами кубічної решітки a = 11,0919 Å, а сіро-блакитні – вихідним карбідом WC з параметрами гексагональної решітки a = 2,9049 і з a = 2,8388Å. Твердий розчин на основі α-Fe з ОЦК (a = 2,8751 Å) є матрицею злитка, в ній спостерігаються ділянки карбідної евтектики. За результатами досліджень, невеликі добавки нанопорошку ZrO2 призвели до значного збільшення (на 24.57 мас.%) кількості подвійного карбіду Fe₃W₃C збільшення параметра решітки від 11.0919 Å до 11.1248 Å і підвищення його твердості на 1,67 ГПа. При цьому кількість вихідного карбіду WC і матриці – твердого розчину на основі заліза зменшилася від 5,60 до 3,32 мас. % і від 40,24 до 17,97 мас.%, Параметри їх решіток практично не змінилися, а твердість збільшилася на 17 % до 9,83±2,53 ГПа.



Рисунок 5.14 – Оптичне зображення мікроструктури злитка ДТА, отриманого з порошкового дроту з наповнювачем WC– ZrO2: *a* – нетравлена, ×200;*б* – травлена, ×500

Дослідження процесів протікання фазових перетворень в захисному середовищі в модельованих злитках певною мірою дозволяє прогнозувати фазовий

склад і структуру покриттів при їх достатньому захисті від декарбідизації, окиснення та інших процесів при нанесенні покриттів.

5.5 Вплив параметрів процесу високошвидкісного плазмово-дугового розпилення на структуру та властивості сфероїдизованих дисперсних гранул

5.5.1 Вплив технологічних параметрів високошвидкісного плазмоводугового розпилення на фазову взаємодію компонентів при плавленні дроту

Проведено експериментальні дослідження впливу сили струму плазмотрона (180, 220 та 270 А) на фазову взаємодію компонентів в процесі нагріву, плавлення і взаємодії порошкового дроту 86Fe+14Al мас.%, який складався зі сталевої оболонки AISI 1008 товщиною 0,4 мм та наповнювача з порошку Al (ПA4) з коефіцієнтом наповнення 25–27об.%. Загальний вигляд і структура торців рухомого дроту-аноду Fe-Al, що спостерігається при різних технологічних режимах при різкому обриві дуги, наведені на рис. 5.15 [333].



Рисунок 5.15 – Структура торців рухомого дроту-аноду Fe-Al після різкого обриву дуги в процесі ВПДР при різній силі струму плазмотрона: *a* – 180 A; *б* – 220 A; *в* – 270 A

При металографічних дослідженнях продуктів взаємодії компонентів на торцях дротів чітко видно зону нагріву, яка має скошений вигляд, характерний для плазмово-дугової технології, та зону відриву розплавлених крапель металу.

Методом РСМА встановлено хімічний склад розплавлених зони, які утворюються на торці дроту при різних режимах розпилення. Згідно отриманих даних при силі струму плазмотрона 180А інтегральний хімічний склад зони (краплі) відповідає формулі алюмініду заліза Fe₃Al з мікротвердістю 2,72±0,22 ГПа. При силі струму плазмотрона 220 А зона представляє собою суміш фаз Fe₃Al+FeAl з мікротвердістю 3,90±0,91 ГПа. При найбільшій силі струму плазмотрона – 270А, склад розплавленої зони змінюється, відповідає формулі алюмініду заліза FeAl та має найвищу мікротвердість 5,20±0,19 ГПа (рис 5.15, табл. 5.4).

Сила	Ділянка	Вміст елементів, ат.%			
струму, А		Al	Fe	Si	0
	1	23,51	76,49	—	_
180	2	24,51	75,49	—	_
180	3	25,85	74,15	_	_
	4	_	100,0	—	—
220	5	66,63	29,10	_	4,26
	6	33,80	66,20	_	_
	7	30,53	69,47	_	_
	8	_	99,26	0,74	_
270	9	49,31	50,69	_	_
	10	46,86	53,14	_	_
	11	47,86	52,14	_	_
	12	_	99,28	0,72	_

Таблиця 5.4 – Хімічний склад оплавлених ділянок торця дроту (рис.5.15)

Слід зауважити, що при підвищенні струму мають місце більш інтенсивні процеси розплавлення і металургійної взаємодії наповнювача з металевою оболонкою. Це призводить до збільшення частки алюмінію у розплаві, який утворюється на торці дроту (рис. 5.15, *а–в*). Також потрібно відмітити, що розмір

розплавленої зони на торці дроту з підвищенням сили струму від 180 до 270 А зменшується у 4,25 рази, а середній вміст алюмінію і заліза в утвореному розплаві змінюється (ат.%) від 25 і 75 до 48 і 52 відповідно. Аналіз отриманих даних показав, що за допомогою зміни технологічних параметрів розпилення порошкових дротів є можливість впливати на хімічний склад крапель, що відривається від торця дроту. Це безперечно впливає на хімічний склад розпилених матеріалів. Але середовище, в якому відбувається кристалізація порошків, вносить корективи в їх фазовий і хімічний склад.

5.5.2 Особливості мікроструктури та властивості гранул отриманих методом високошвидкісного плазмово-дугового розпилення

Зразки гранул отримували при розпиленні струмопровідного ПД на установці «PLAZER 30-PL-W», описаній в розділі 2.

У якості зустрічного газу використовували аргон або повітря. Застосовували Ar з початковою температурою 25°C та витратами 4–10 м³/год. Сопло для формування зустрічного потоку являє собою циліндр діаметром 80 мм з системою отворів 1 мм на виході з нього, що забезпечує ламінарне витікання газу в робочу камеру установки та сприяє збільшенню площі взаємодії зустрічного потоку газу і розпилюваних часток.

Технологічні параметри процесу були наступними: сила струму – 180–270 А, робоча напруга дуги – 70 ± 10 В, витрата плазмоутворюючого газу 2 м³/год, витрата супутнього потоку 30 м³/год, швидкість подачі порошкового дроту 11.5±1.5 м/хв, відстань між катодом і анодом становила 10 мм, зазор між соплом та кільцевим електродом – 2 мм, довжина заглиблення катоду – 1мм. Плазмоутворюючим, супутним та зустрічним газом був аргон вищого гатунку згідно з ISO 14175–2008. Визначення оптимальних режимів розпилення здійснювали при досягненні плазмовим струменем мінімального кута розкриття та стабільності процесу.

Гранулометричний склад лабораторних партій одержаних гранул визначали методом ситового аналізу відповідно до методики, описаної в розділі 2.

5.5.2.1 Дослідження гранул, отриманих високошвидкісним плазмово-дуговим розпиленням у середовищі аргону

Вивчення гранулометричного складу гранул, що утворюються при розпиленні металопорошкового дроту Fe-Al в середовищі аргону, дозволяє зробити висновок, що в загальному випадку, незалежно від режиму, розміри гранул перебувають в широкому інтервалі значень від 25 до 315 мкм. Розрахунки середнього діаметру гранул показали, що у випадку використання струму 180 та 220 А цей параметр становить 144 та 132 мкм відповідно, а при струмі 270 А – 115 мкм, тобто зі збільшенням сили струму має місце тенденція до зменшення розмірів гранул.

Проведені морфологічні дослідження показали, що на всіх досліджених режимах розпилення (сила струму 180–270А) гранули переважно мають сферичну форму з коефіцієнтом сферичності не менше 0,85 (рис 5.16 *a*, *б*). Іноді спостерігаються гранули подовженої округлої і гантелеподібної форми. Кількість їх змінюється залежно від фракції та сили струму плазмотрона. Так, зі зменшенням фракції сферичність гранул зростає. Найбільша кількість несферичних гранул спостерігається на всіх режимах розпилення у фракції –315+200 мкм і становить 7–12%. У фракціях –200+100 і –100+75 мкм їх кількість зменшується і становить 5 і 4% відповідно [333].

Металографічним методом були досліджені шліфи гранул до і після хімічного травлення. В нетравленому стані металеві гранули мають характерний металевий блиск, і внутрішніх дефектів в них не виявлено. Іноді в гранулах дрібних фракцій спостерігаються дисперсні включення оксидного типу. Деякі металеві гранули мають зовнішню оболонку, яка вкриває їх повністю або частково. Товщина оболонки становить 5–14 мкм і дещо зменшується зі збільшенням сили струму плазмотрона. Поряд з металевими гранулами виявлені оксидні частинки сірого кольору. В оксидних частинках спостерігаються внутрішні порожнини і пористість. Колір таких частинок переважно сірий з невеликими ділянками темносірого, що вказує на наявність двох оксидних складових. Кількість металевих гранул значно переважає кількість оксидних. Кількість оксидної складової зростає при зменшенні сили струму плазмотрона і зменшенні фракції.



Рисунок 5.16 – Зовнішній вигляд (х200) (*a*) і мікроструктура (х400) (б) типових гранул, отриманих ВПДР в середовищі аргону при силі струму плазмотрона 220 А, (фракція: –200+100); б –травлена

Після хімічного травлення виявлена лита структура металевих гранул, яка складається з дрібних світлих дендритів алюмінідів заліза с прошарками α –Fe між ними темного кольору (рис. 5.16 *е*, *г*). Мікротвердість металевих гранул дуже нерівномірна: частина з них має твердість до 3,0 ГПа, тоді як інші, більш тверді – 5,0–7,0 ГПа, що свідчить про їх різний фазовий склад. При силі струму плазмотрона 270 A середня мікротвердість гранул становить 3,97±0,88 ГПа. При зменшенні сили струму плазмотрона до 220 A нерівномірність мікротвердості металевих гранул зберігається. Їх середня мікротвердість знаходиться в інтервалі 3,77±0,99 ГПа. Порівняно з більш енерговитратними режимами, середня мікротвердість гранул 180 A нижча і становить 3,57±0,56 ГПа. Оксидні частинки мають вищу твердість, з найвищими значеннями мікротвердістю в межах 5,32–8,15 ГПа, що спостерігаються при силі струму плазмотрона 270A (табл. 5.5).

Таблиця 5.5 – Характеристики порошків, отриманих методом ВПДР в середовищі аргону [333]

Сила струму, А	Сила Фракція, труму, А мкм Фазовий склад, мас.%		Мікротвердість складових гранул, ГПа		
			Металеві	Оксидні	
	-315+200	75,9 (Fe ₃ Al, FeAl); 24,0- αFe; домішки - Fe ₃ O ₄	3,4	7,8	
270	-200+100	86,3 - (Fe3Al, FeAl); 7,1 - Fe ₃ O ₄ ; 6,6 - αFe	4,6	8,2	
	-100+75	54,0 -FeAl; 21,7 - Fe ₃ Al; 19,7 - Fe ₃ O ₄ ; 4,6 - FeO; домішки – αFe	4,4	5,9	
	-315+200	85,2 - (Fe ₃ Al, FeAl); 7,8 - α Fe; 7,0 - γ Fe ₂ O ₃	3,1	4,9	
220	-200+100	83,9 - (Fe ₃ Al, FeAl); 5,9 - αFe; 10,2 - Fe ₃ O ₄	4,5	7,3	
	-100+75	14,6 - FeAl; 55,8 - Fe ₃ Al; 24,1 - Fe ₃ O ₄ 5,4- Fe ₂ O ₃ ; домішки α-Fe	4,5	6,9	
	-315+200	48,7 - (Fe ₃ Al, FeAl); 42,2 - αFe; 9,1 - γ-Fe ₂ O ₃	3,2	5,4	
180	-200+100	35,8 - (Fe ₃ Al, FeAl); 38,6 - αFe; 17,5 - Fe ₃ O ₄ ; 8,0 – σ-Al ₃ O ₄ ; домішки - FeO	4,0	6,6	
	-100+75	61,5 - (Fe ₃ Al, FeAl); 9,6 - αFe; 26,9 - Fe ₂ O ₃ ; 2,0 - Fe ₃ O ₄	4,0	5,3	

За результатами РСФА аналізу (табл. 5.6) встановлено, що гранули, отримані методом ВПДР в середовищі аргону, мають досить стабільний фазовий склад. Вони містять алюмініди заліза Fe₃Al або суміш Fe₃Al та FeAl, α -залізо та оксидні фази заліза Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeO і алюмінію Al₃O₄. Рентгенограми гранул, отриманих ВПДР у середовищі аргону, приведено на рис. 5.17 *а*. Складність у визначенні кількості алюмінідів заліза зумовлено тим, що рентгенівські максимуми фаз Fe₃Al і FeAl співпадають. Серед усіх досліджених гранул найбільшу кількість алюмінідів (83,9–

86,3 мас.%) і найменшу кількість оксидів (7,1–10,2 мас.%) мають гранули фракції –200+100 мкм, розпилені при силі струму плазмотрона 270 і 220 А. Вміст α-Fe в цих гранулах не перевищує 6,6 мас%. Кількість оксидів в розпилених гранулах збільшується зі зменшенням їх розміру. Найбільшу кількість оксидів (24,3–29,6 мас.%) зафіксовано при усіх режимах розпилення в найдрібніших фракціях.

В крупніших фракціях –315+200 і –200+100 мкм найбільша кількість оксидів реєструється при розпилені з використанням сили струму плазмотрона 180 A і становить 9,1 і 25,6 мас.%, відповідно. При розпилені на цьому ж режимі, окрім оксидів заліза на рентгенограмах реєструється оксид алюмінію Al₃O₄. Кількість α-Fe в гранулах, отриманих на різних режимах розпилення, знижується зі зменшенням розміру гранул. Найбільшу кількість α-Fe зафіксовано в гранулах розпилених при силі струму плазмотрона 180 A.



Рисунок 5.17 – Рентгенограми частинок, отриманих ВПДР порошкового дроту в середовищі аргону (*a*) та повітря (*б*), при силі струму 270 А (фракція – 200+100 мкм)

Наявність оболонок у металевих частинках порошків зумовила необхідність дослідження хімічного складу ділянок в середині та на їх периферії. Методом РСМА проведено дослідження хімічного складу локальних зон на шліфах порошку фракції –200+100 мкм, отриманих в процесі розпилення порошкового дроту Fe–Al при струмі 270 A (табл. 5.6). Встановлено, що хімічний склад частинок порошку є результатом взаємодії компонентів дроту з плазмою та між собою. Перша частинка складається з α -Fe, легованого алюмінієм, друга – алюмініду заліза Fe₃Al. Третя частинка, ймовірно, є сумішшю алюмінідів заліза Fe₃Al і FeAl. Такий фазовий склад дослідженої фракції підтверджується результатами РСФА. Оболонка часток, за вмістом основних елементів, не відрізняється від центральної зони, але ймовірно на поверхні частинок відбувається насичення легкими елементами з газового середовища.

II.a amrrrrrra	D	Хімічний склад локальних зон, ваг.%		
частинка	зона, що досліджується	Al	Fe	
	оболонка, край	7,04	92,96	
1	зона біля краю	7,02	92,98	
1	центр	7,14	92,86	
	вся частинка	7,19	92,81	
2	оболонка, край	25,09	74,91	
	зона біля краю	24,62	75,38	
	центр	24,94	75,06	
	вся частинка	25,03	74,97	
	оболонка, край	39,71	60,29	
3	зона біля краю	39,51	60,49	
	центр	40,40	59,60	
	вся частинка	40,01	59,99	

Таблиця 5.6 – Хімічний склад локальних зон гранул [333]

Дослідження показали, що в розпилених гранулах реєструються алюмініди заліза двох видів Fe₃Al та FeAl. Ці фази важко розрізнити рентгенографічним

методом та визначити їх точну кількість, тому що їх рентгенографічні максимуми збігаються. Відомо, що мікротвердості Fe₃Al і FeAl дуже різняться. Так, фаза FeAl має мікротвердість 6,00 ГПа, а у Fe₃Al вона значно нижча 2,70 ГПа [333]. За даними вимірювання мікротвердості отриманих гранул алюмінідів заліза були побудовані варіаційні криві (рис. 5.18–5.19).



Рисунок 5.18 – Варіаційні криві розподілу мікротвердості в гранулах, отриманих ВПДР ПД Fe-Al при силі струму 180А: *а* – фракція -315+200 мкм; *б* – -200+100 мкм; *в* – -100+75 мкм [333]



Рисунок 5.19 – Варіаційні криві розподілу мікротвердості в гранулах, отриманих ВПДР ПД Fe-Al при силі струму 270A: *a* – фракція -315+200 мкм; *б* – -200+100 мкм; *в* – -100+75 мкм [333]

Аналіз варіаційних кривих вказує на наявність двох алюмінідів заліза, а також фіксує третю фазу α-Fe, яка в найбільшій кількості знаходиться в крупних металевих гранулах. При ПДР в середовищі аргону основною структурною

складовою гранул є суміш алюмінідів Fe₃Al, FeAl в різних їх співвідношеннях. Відповідно до джерел [335, 336], вірогідність утворення алюмініду Fe₃Al зростає зі зменшенням швидкості охолодження. Це пояснює наявність великої кількості Fe₃Al в крупних гранулах з фракцією +200–300 та їх невисоку мікротвердості. В більш дрібних фракціях +100–200 мкм і +75–100 мкм фіксується суміш алюмінідів з більшою кількістю FeAl, що пояснює підвищену мікротвердість гранул (табл. 5.5). Зниження мікротвердості металевих гранул при зменшені силі струму плазмотрона з 270 до 180 A свідчить про зростання вмісту в них алюмініду Fe₃Al.

5.5.2.2 Дослідження гранул, отриманих високошвидкісним плазмово-дуговим розпиленням у середовищі повітря

Гранули, отримані ВПДР в середовищі повітря, при силі струму 180–270 А також мають переважно сферичну форму, але різний фазовий стан: металеві, оксидні та металево-оксидні. Залежно від фракції гранул спостерігається не однакова кількість несферичної форми (витягнутих, округлих або гантелеподібних), яка становить 10–20; 5–10 і 3–10% для фракцій –350+200; –200+100 і –100+75 мкм відповідно. Крім того, у двох менших фракціях спостерігаються гранули у вигляді напівсфер у кількості ~10%.

Типовий зовнішній вигляд і структуру гранул, отриманих ВПДР у середовищі повітря, приведено на рис. 5.20. При металографічному досліджені шліфів встановлено, що кількість оксидних гранул становить більше 50%. Ці гранули відрізняються значною пористістю, у тому числі і численні периферійні пори, а також зустрічаються гранули з порожниною у центрі. Оксидні гранули переважно мають сірий колір із невеликими ділянками темно-сірого. У загальній масі розпилених гранул зафіксовані металево-оксидні, в яких оксидна складова досягає половини об'єму – металеве ядро з оксидною оболонкою товщиною до 16 мкм або у вигляді дисперсних включень в металевих гранулах. У результаті хімічного травлення виявлена лита структура частинок, яка ідентична структурі металевих частинок, розпилених у середовищі аргону.



Рисунок 5.20 – Зовнішній вигляд частинок, отриманих ВПДР у середовищі повітря (фракція – 200+100 мкм; *I* = 220 A) (х400)

При вимірюванні мікротвердості встановлено, що при всіх режимах розпилення мікротвердість оксидних гранул є вищою ніж у металевих. Мікротвердість гранул, як і у випадку з гранулами, отриманими ПДР у середовищі аргону, залежно від алюмініду заліза, який в них переважає, варіюється від 3,0 до 7,0 ГПа. Середня мікротвердість металевих частинок при силі струму плазмотрона 270, 220 та 180 А становить $3,8\pm1,1$; $3,5\pm0,3$ і $3,7\pm0,6$ ГПа відповідно. Мікротвердість оксидних гранул при всіх режимах розпилення знаходиться в межах 4,5-7,5 ГПа (табл. 5.7).

За результатами рентгенівських досліджень при розпилені в середовищі повітря на всіх режимах вміст алюмінідів заліза в порошках значно зменшується порівняно з розпиленням у середовищі аргону (табл. 5.7). Кількість алюмінідів FeAl та Fe₃Al становить 15,0–28,3% (мас.). Максимальний вміст алюмінідів – 28,3% (мас.) спостерігається у порошку фракції -200+100 мкм при силі струму плазмотрона 270 А. Основною фазовою складовою порошкових матеріалів, розпилених у середовищі повітря, є оксидна. Сумарна кількість оксидів заліза Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO та оксидів алюмінію Al₃O₄, Al₂O₃ досягає 59,2–90,3 мас.%. Найбільшу кількість оксидів (79,88; 90,34 та 80,0% (мас.)) зареєстровано в порошках фракції (-100+75 мкм), розпилених при силі струму плазмотрона 270, 220 і 180 А відповідно. Це свідчить про те, що велика кількість матеріалу перебувала в розплавленому стані в момент контакту з зустрічним потоком повітря, що призвело до окиснення. Кількість α-заліза в порошках не перевищує 15,2% (мас.) і знижується зі зменшенням розміру частинок (-100+75 мкм) до 3,45–5,0% (мас.).

Таблиця 5.7 – Характеристика порошків, отриманих методом ПДР в середовищі повітря

Сила струму, А	Фракція, мкм	Фазовий склад, мас.%	Мікротвердість складових гранул, ГПа	
			Металеві	Оксидні
-315+200		55,6 - γFe ₂ O ₃ ; 14,9 - α-Fe; 12,1 (Fe ₃ Al, FeAl); 11,9 α-Fe ₂ O ₃ ; 5,5 FeO	2,8	4,9
270	-200+100	28,3 - (Fe ₃ Al, FeAl); 12,6 - α-Fe; 30,8 - α-Fe ₂ O ₃ ; 24,9 - Fe ₃ O ₄ ; 3,4 - FeO	4,9	7,2
	-100+75	15,7 - (Fe ₃ Al, FeAl); 4,3 - α-Fe; 74,4 - Fe ₃ O ₄ ; 5,6 - FeO·	4,6	4,5
	-315+200	20,7 - (Fe ₃ Al, FeAl); 15,1 - α-Fe; 34,4 - γ-Fe ₂ O ₃ ; 6,2 - α-Fe ₂ O ₃ ; 22,5 - Al ₃ O ₄ ; 1,1 - FeO;	3,2	5,6
220	-200+100	16,4 (Fe ₃ Al, FeAl); 57,8 Al ₃ O ₄ ; 14,4 Fe ₃ O ₄ ; 8,8 α-Fe; 2,6- FeO	3,7	6,3
	-100+75	90,3 Fe ₃ O ₄ ; 6,2 (Fe ₃ Al, FeAl); 3,5 α-Fe;	3,3	4,6
	-315+200	25,5(Fe ₃ Al, FeAl); 39,3 Fe ₃ O ₄ ; 16,9 Al ₃ O ₄ ; 13,2 FeO; 5,1 α-Fe	3020	5580
180	-200+100	15,0 (Fe ₃ Al, FeAl); 57,4 Fe ₃ O ₄ ; 20,8 Al ₃ O ₄ ; 3,6 FeO; 3,2 α-Fe	3,9	7,5
	-100+75	15,0 (Fe ₃ Al, FeAl); 64,9 Fe ₃ O ₄ ; 15,1 FeO; 5,0 α-Fe	4,3	6,0

Враховуючи вищесказане, до особливостей процесу плазмо-дугового розпилення можна віднести труднощі, пов'язані з нерівномірним нагрівом оболонки порошкового дроту і наповнювача, де нагрів оболонки здійснюється за рахунок тепла, що виділяється при проходженні струму, тепла, що генерується в активній анодній плямі та завдяки конвективному теплообміну з плазмовою дугою. У свою чергу, нагрів порошкового наповнювачу відбувається лише за рахунок передачі тепла від дуги та оболонки [337].

Рішенням цієї проблеми може стати розробка нової лінійки плазмотронів з підвищеним струмовим навантаженням (до 500–600 А), що сприятиме інтенсифікації металургійних процесів, які відбуваються між оболонкою та наповнювачем, та забезпечать формування стабільного хімічного і фазового складу по всьому об'єму гранул.

5.6 Вплив тугоплавких наномодифікаторів в металопорошкових дротах із керамічними наповнювачами на структуру та гранулометричний склад отриманих гранул

Вихідними матеріалами для ВПДР використано порошкові дроти з різними наповнювачами: 100% WC; 100% WC-Co; 99,5% WC+0,5% ZrO₂; 99,5% WC+0,5% NbC; 100% B₄C; 99,5% B₄C+0,5% ZrO₂. Їх характеристики більш детально описані в розділі 2.

Плазмово-дугове розпилення ПД здійснювалося на обладнанні «PLAZER-30» за схемою дріт-анод, описаною в розділі 2. Плазмоутворюючим газом був аргон вищого гатунку I1 згідно ISO 14175–2008 «Welding consumables – Gases and gas mixtures for fusion welding and allied processes», супутним газом – повітря, діаметр сопла складав 3 мм. Параметри режиму розпилення наведено в табл. 5.8.

Таблиця 5.8 – Параметри режиму розпилення металопорошкового дроту

Сила струму I, А	Напруга на дузі <i>U</i> ,	Витрата плазм. газу	Тиск плазм. газу	Витрата супутн.	Тиск супутн. газу	Відстань катод-	Швидкість подачі
	В	(Qm), л/хв.	(<i>P</i> пл), бар	газу (Qc), м ³ /год.	(<i>P</i> _c), бар	анод, мм	дроту, м/хв.
270	80	30	2,2	45	2,5	8	13,0

Дріт розпилювали в посудину, наповнену водою, з дистанції 500 мм, час розпилення становив 200 с. Відбір проб для дослідження гранулометричного складу порошку, морфології поверхні та ін. виконували за допомогою лабораторного віброгрохота «Analizzette 3 Spartan» (Німеччина) з комплектом сит 25–500 мкм. Маса проби становила не менше 100 г порошку.

Металографічний аналіз отриманих гранул показав, що незалежно від типу наповнювача ПД і режиму розпилення гранули мають переважно сферичну форму. В меншій кількості спостерігаються продукти округлої та кутастої форм (рис. 5.21-5.22). На всіх зразках гранули заліза мають правильну сферичну форму з найвищим коефіцієнтом сферичності до 0,9. Сталеві гранули складаються з металевого ядра з дендритною структурою. Для карбідних гранул WC спостерігається нижчий ступінь сферичності (0,4), що виявляється в її округлій формі (рис. 5.21 *a*). Для В₄С – це неправильна кутаста форма (рис. 5.21 *б*). Можна зробити висновок, що WC краще сплавляється та утворює евтектики, а при розпиленні ПД В₄С ϵ певна частина несфередизованих гранул, які можна охарактеризувати як неповністю розплавлений карбід бору. Зустрічаються гранули, що мають порожнини в металевому ядрі. Для карбідних гранул характерна більш розгалужена сітка пор.

Зміну форми гранул залежно від типу матеріалу наповнювача ПД у процесі розпилення можна пов'язати з їхніми різними фізичними характеристиками (температурою плавлення, коефіцієнтом поверхневого натягу та ін.) (табл. 5.9). Зміна коефіцієнту поверхневого натягу в значній мірі впливає на форму гранул (при його зменшенні крапля намагається набути максимально сферичну форму) та на характер переносу електродного металу з торця дроту, що визначає інтенсивність процесів диспергування розплаву металу в процесі ПДР. Також сюди слід віднести температуру плавлення. При однаковому режимі розпилення (постійній тепловій потужності плазмового струменя) ступінь перегріву рідкого металу змінюється залежно від температури плавлення матеріалу наповнювача (при збільшенні ступеня перегріву рідкого металу коефіцієнт поверхневого натягу значно зменшується).



Рисунок 5.21 – Зовнішній вигляд (*a*, *б*) та мікроструктура (*в*, *г*) продуктів розпилення ПД з різним наповнювачем: *a*, *в* – WC; *б*, *г* – B₄C (х200)



Рисунок 5.22 – Зовнішній вигляд (х100) (*a*, *б*, *в*) і мікроструктура (х400) (*г*, *д*, *е*) продуктів розпилення ПД з нанодобавками: *a*, *г* – WC+NbC; *б*, *д* – WC+ZrO₂; *в*, *е* – B₄C+ ZrO₂

Матеріал	Коефіцієнт поверхневого натягу [*] , 10 ⁻³ ·Н/м	Температура плавлення, °С
Сталь	1850	1535
Вольфрам	2300	3422
Бор	1050	2076
Кобальт	1550	1495

Таблиця 5.9 – Фізичні характеристики матеріалів

⁶ – У рідкому стані

Аналізуючи гранулометричний склад продуктів розпилення порошкових дротів систем Fe-(WC-Co), Fe-WC та Fe-B₄C, ми спостерігаємо збільшення середнього розміру гранул та зменшення кількості дрібнодисперсної фракції (рис. 5.23).

Введення до складу наповнювача ПД системи Fe-WC тугоплавких наномодифікаторів NbC та ZrO₂ призводить до зменшення середнього розміру гранул у 1,2–1,4 рази (рис. 5.24 *a*). При цьому значно зменшується частка крупної фракції 250–400 мкм, а в випадку додавання ZrO₂ частка дрібнодисперсної фракції <45 мкм збільшується більше ніж у 3,4 рази.



Рисунок 5.23 – Гранулометричний склад металопорошкових дротів залежно від керамічного наповнювача


Рисунок 5.24 – Вплив додавання тугоплавких наномодифікаторів (NbC, ZrO₂) на гранулометричний склад гранул залежно від керамічних наповнювачів: *a* – WC; *б* – B₄C

У випадку системи легування Fe-B₄C додавання до складу наповнювача дроту тугоплавкого наномодифікатора ZrO₂ призводить до зменшення середнього розміру гранул у 1,1–1,2 рази (рис. 5.24 б). При цьому частка середньодисперсної фракції 100–140 мкм зростає майже в 1,5 рази, а дрібнодисперсної фракції <45 мкм – в 1,8 рази.

Висновки до розділу 5

1. Проведено літературний огляд математичних чисельних моделей процесів, що протікають при плазмово-дуговому розпиленні зовнішнього струмопровідного дроту-аноду та його диспергуванні. Проаналізовано значення діаметрів і швидкостей руху рідкої частинки, що формується при диспергуванні дроту, і встановлено, що при розпиленні металопорошкового дроту системи Fe-Al діаметром 1,8 мм на торці дроту формуються краплі діаметром 730–895 мкм, які протягом польоту диспергуються на фрагменти з середнім діаметром 115–145 мкм.

2. Аналізуючи розрахункові дані діаметру гранул з експериментальними, можна відмітити, що похибка не перевищує 30 %, а частка гранул з розміром 300–

400 мкм у загальному об'ємі є незначною і не впливає на загальну зміну гранулометричного складу.

3. З використанням методу ДТА досліджено процес взаємодії між сталевою оболонкою з різним складом наповнювачів (алюміній, WC, WC-Co) при нагріванні дроту в середовищі захисних газів, що дозволяє встановити спрямованість термодинамічних реакцій між ними і прогнозувати фазовий склад покриттів. Встановлено, що в процесі нагріву металопорошкового дроту Fe-Al матриця злитку являє собою алюмінід заліза Fe₃Al з невеликою кількістю карбіду заліза, збагаченого алюмінієм у кількості до 9,3 мас.% і α -Fe. У злитках, отриманих із дротів з керамічними наповнювачами, міститься достатня кількість карбідної складової (вихідних і новостворених карбідів), і отримано високу мікротвердість для структур з матрицею на основі α -Fe (8,23±2,38 і 9,24±3,63 ГПа відповідно для наповнювачів WC і WC-Co).

Додавання до керамічного наповнювача WC тугоплавкого наномодифікатора ZrO₂ має незначний вплив на температурний інтервал плавлення і кристалізації, а також сприяє подрібненню структури та збільшенню кількості подвійного карбіду Fe₃W₃C і мікротвердості до 9,83±2,53 ГПа.

4. Проаналізовано металургійні процеси взаємодії, що відбуваються при ВПДР між сталевою оболонкою з алюмінієвим наповнювачем. Встановлено, що хімічний склад зони (краплі) залежно від режиму розпилення змінюється від Fe₃Al з мікротвердістю 2,72±0,22 ГПа при 180 A до Fe₃Al+FeAl з мікротвердістю 3,90±0,91 ГПа і FeAl та мікротвердістю 5,20±0,19 ГПа при 220 A і 270A відповідно.

5. Вивчено вплив середовища розпилення на мікроструктуру та ВПДР властивості алюмініду заліза, гранул які отримано методом металопорошкового дроту Fe-Al. Встановлено, що при розпилені в середовищі повітря на всіх режимах вміст алюмінідів заліза в порошках значно зменшується порівняно з розпиленням у середовищі аргону. Кількість алюмінідів FeAl та Fe₃Al становить 15,0-28,3% (мас.). Основною фазовою складовою порошкових матеріалів, розпилених у середовищі повітря, стає оксидна. Сумарна кількість оксидів заліза Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO і оксидів алюмінію Al₃O₄, Al₂O₃ досягає 59,1690,34% (мас.). Найбільшу кількість оксидів (90,34 мас.%) зареєстровано в порошку фракції (–100+75 мкм) при силі струму плазмотрона 220 А.

6. Встановлено, що введення тугоплавких наномодифікаторів до керамічних наповнювачів металопорошкових дротів впливає на коефіцієнт сферичності та розмір гранул. Так, додавання до складу наповнювача порошкового дроту системи Fe-WC нанорозмірних порошків NbC та ZrO_2 призводить до зменшення середнього розміру частинок у 1,2–1,4 рази, а додавання ZrO_2 в металопорошковий дріт Fe-B₄C – до зменшення середнього розміру частинок у 1,1–1,2 рази.

РОЗДІЛ 6

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ТА ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ ПОКРИТТІВ ЗАЛЕЖНО ВІД ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРІАЛІВ ТА УМОВ ТЕХНОЛОГІЇ ПЛАЗМОВО-ДУГОВОГО НАПИЛЕННЯ

6.1 Розрахунково-теоретичний аналіз особливостей процесу формування покриттів на поверхні основи

6.1.1 Взаємодія поодиноких напилюваних частинок з поверхнею основи

Розвиток теорії та практики ПДН покриттів в області аналізу процесу формування шару покриття, розвитку сил зчеплення як на межі розділу покриття з основою, так і в об'ємі покриття, призвів до появи поняття «Splat (сплет)», що позначає форму частинки напиленого матеріалу, яка деформується при ударі об поверхню. Така частинка розглядається як одиниця об'єму шару покриття, сформованого в результаті нашарування множини сплетів. Багато теоретичних та експериментальних досліджень присвячено аналізу факторів, що визначають формоутворення сплету, а також їх ролі у формуванні структури та властивостей покриттів [338–340]. Проведення сплет-тесту вводиться в рамках сучасних досліджень у галузі плазмово-дугового напилення.

Використання моделі зіткнення для деформації сферичної розплавленої частинки в диск призводить до формування кількох видів сплетів, які утворюються внаслідок такої взаємодії (рис. 6.1) [341].

Аналіз форми окремих плям на підкладках є одним із факторів оптимізації методів плазмового напилення. Ступінь деформації частинки *D/d* при ударі об напилену поверхню визначає площу контакту поверхні частинки.



II - Повністю розплавлена із порожниною, заповненою газом. Перетин А-А: 7-11



III - Перегріта, випаровується: 12-14

IV - оплавлена на виступах поверхні, переріз Б-Б: 15



V - 3 розплавленою оболонкою та твердим ядром, переріз В-В: 16-19



VI - З вторинно затверділою оболонкою та розплавленим ядром, переріз Г-Г: 20, 21, 30



VII - З вторинно затверділою оболонкою, прошарком розплаву та твердим ядром, перетин Д-Д: 22-30



VIII - Тверда, сильно прискорена частинка: 28, 29



Рисунок 6.1 – Схема взаємодії частинки з основою залежно від її агрегатного стану [341]

Чим більший розмір деформованих частинок *D* порівняно з початковим розміром частинок *d* у газовому потоці перед поверхнею, тим вища ймовірність сильного зчеплення контактуючих матеріалів за інших рівних умов:

$$\frac{D}{d} = 1,2941 \cdot \left(\frac{\rho_{q} \cdot W_{q} \cdot d_{q}}{\eta_{p}}\right),\tag{6.1}$$

де ρ_ч – густина частинки; *W*_ч – швидкість частинки; *d*_ч – діаметр частинки; η_p – в'язкість розплаву.

Зміна агрегатного стану частинок та їх швидкості під час напилення призводить до того, що напилювані частинки не лише деформуються при ударі об поверхню основи, але й руйнуються. Тому доцільно вивчити фізичну картину зіткнення частинок з поверхнею.

6.1.2 Взаємодія сукупності напилюваних частинок з основою

Дослідження стану частинок напилюваного матеріалу після зіткнення з основою проводилося з використанням сплет-тесту [341–343]. Напилення здійснювалося переміщенням полірованих пластин з нержавіючої сталі розміром 50×30×0,5 мм у площині, перпендикулярній осі струменя (рис. 6.2). Внаслідок цього на зразках закріплювалися поодинокі частинки напиленого матеріалу, деформовані при контакті з поверхнею підкладки (сплет).



Рисунок 6.2 – Схема сплет-тесту

Загальний вигляд сплетів, отриманих дозвуковим плазмово-дуговим розпиленням (ДПДР) порошків Fe₃Al, FeAl, Fe₂Al₅, Fe-AlMg, Fe-TiAl (×400) залежно від сили струму, показано на рис. 6.3–6.8. У таблицях 6.1–6.4 наведено хімічний склад сплетів, які отримано при силі струму 500 А.



Рисунок 6.3 – Загальний вигляд сплетів частинок порошків після удару об сталеву підкладку: *a* – Fe₃Al; *б* – Fe-AlMg; *в* – Fe-TiAl



Рисунок 6.4 – Сплети порошків Fe₃Al, після удару об сталеву підкладку: $a - I_{пл.}$ =400 A; $\delta - I_{пл.}$ =450 A; $\epsilon - I_{пл.}$ =500 A; $\epsilon - I_{пл.}$ =500 A; $\epsilon - I_{пл.}$ =500 A

Спектр	0	Al	Cr	Fe	Ni	Всього
1	1,66	5,72	3,26	89,37		100
2	20,38	21,64	1,36	56,06	0.56	100
3	19,58	22,05	1,55	56,81	_	100
4	20,04	26,33	1,26	52,37	_	100

Таблиця 6.1 – Хімічний склад (мас.%) сплетів порошків Fe₃Al



а



в



г

Рисунок 6.5 – Сплети порошків FeAl, після удару об сталеву підкладку: $a - I_{\text{пл.}} = 400$ A; $\delta - I_{\text{пл.}} = 450$ A; $\epsilon - I_{\text{пл.}} = 500$ A; $\epsilon -$ локальні ділянки визначення хімічного складу при Іпл.=500 А

Таблиця 6.2 – Хімічний склад (мас.%) сплетів порошків FeAl

Спектр	Ο	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Всього
1	1,96	8,61	6,32	—	81,70	1,40	100
2	18,24	20,13	2,08	_	59,13	0,42	100
3	16,54	20,24	2,27	0,43	60,52	_	100
4 основа	1,02	0,94	18,54	1,53	70,43	7,55	100



Рисунок 6.6 – Сплети порошків Fe₂Al₅, після удару об сталеву підкладку: $a - I_{\text{пл.}}$ =400 A; $\delta - I_{\text{пл.}}$ =450 A; $e - I_{\text{пл.}}$ =500 A



Рисунок 6.7 – Сплети порошків Fe-AlMg, після удару об сталеву підкладку: $a - I_{пл.}$ =400 A; $\delta - I_{пл.}$ =450 A; $e - I_{пл.}$ =500 A; $e - J_{nn.}$ =500 A; $e - J_{nn.}$ =500 A

Спектр	0	Al	Cr	Fe	Всього
1	2,33	4,03	4,17	89,47	100
2	22,29	20,36	1,58	55,76	100

Таблиця 6.3 – Хімічний склад (мас.%) сплетів порошків Fe-AlMg







г

Рисунок 6.8 – Сплети порошків Fe-TiAl, після удару об сталеву підкладку: $a - I_{\text{пл.}}$ =400 A; $\delta - I_{\text{пл.}}$ =450 A; $e - I_{\text{пл.}}$ =500 A; e -локальні ділянки визначення хімічного складу

Таблиця 6.4 – Хімічний склад (мас.%) сплетів порошків Fe–TiAl

Спектр	0	Al	Ti	Cr	Fe	Всього
1	18,81	7,84	21,61	1,57	50,17	100
2	27,69	9,59	18,14	1,51	43,06	100

З отриманих сплетів, що утворилися в результаті зіткнення частинок порошку з підкладкою в усіх режимах, можна зробити висновок, що частинки в момент удару об підкладку знаходяться в повністю розплавленому стані та мають форму диска. Після удару частинок об основу та її розтікання по поверхні, центральна частина плям не заповнюється матеріалом. Це пояснюється тим, що всередині краплі, потрапляючи на поверхню твердого тіла, відбуваються процеси кавітації: бульбашки утворюються і ростуть, коли тиск падає до тиску насиченої пари, бульбашки прориваються крізь рідке покриття краплі й утворюють кратероподібні отвори в деформованій частинці порошку [342, 344].

Результати оцінки ступеня деформації частинок *D/d* після удару об підкладку, де *D* – середній діаметр сплетів, *d* – середній розмір частинок порошків, що пропущені через плазмовий струмінь, наведено в табл. 6.5.

Сила струму І _{пл.} , А	Матеріал порошку	Середній розмір частинки d, мкм	Середній діаметр сплетів D, мкм	Ступінь деформації частинок D/d
	Fe ₃ Al	22	46	2,1
	FeAl	_	56	_
400	Fe ₂ Al ₅	_	72	_
	Fe–AlMg	19	49	2,6
	Fe–TiAl	22	42	1,9
	Fe ₃ Al	25	55	2,2
	FeAl	_	70	_
450	Fe ₂ Al ₅	_	82	_
	Fe–AlMg	22	57	2,6
	Fe–TiAl	25	53	2,1
	Fe ₃ A1	25	55	2,2
500	FeAl	25	71	2,8
	Fe ₂ Al ₅	30	86	2,9
	Fe–AlMg	28	78	2,8
	Fe–TiAl	31	65	2,1

Таблиця 6.5 – Ступінь деформації частинок D/d після удару об підкладку

Залежність середнього діаметра сплетів і ступеня деформації частинок від сили стуму наведено на рис. 6.9. Як видно, зі збільшенням сили струму середній діаметр сплетів і ступінь деформації частинок також збільшуються. Це пов'язано зі зростанням температури та швидкості плазмового струменю, що призводить до зменшення поверхневого натягу та в'язкості розплавленої частинки, а також до збільшення імпульсу та тиску, які діють на частинку, коли вона стикається з підкладкою.



Рисунок 6.9 – Залежність середнього діаметру сплетів (а) і ступінь їх деформації (б) в залежності від сили струму для різних складів порошків

Слід зазначити, що ступінь деформації частинок порошків FeAl, Fe₂Al₅ і Fe-AlMg на 21–28% вищий, ніж ступінь деформації частинок порошків Fe₃Al і Fe-TiAl. Це може свідчити про наявність в частинках порошку Fe₃Al і Fe-TiAl інтерметалідних фаз, які погіршують розтікання розплавлених частинок по поверхні [345].

Проведені дослідження вказують на те, що формування шару покриття в процесі ПДН буде відбуватися з повністю розплавлених і деформованих частинок.

6.1.3 Аналіз процесу контактної взаємодії розплавлених частинок металокерамічних та інтерметалідних порошків з поверхнею основи

Завершальною стадією процесу ПДН є зустріч струменя розплавлених частинок напилюваного матеріалу з поверхнею основи, що призводить до формування шару покриття. До факторів, що впливають на характер взаємодії напилюваних частинок з поверхнею основи та визначають розвиток сил зчеплення покриття з основою, відносяться склад матеріалу основи, її теплофізичні, фізикохімічні та механічні характеристики, а також стан поверхні основи (ступінь шорсткості, наявність оксидних плівок тощо).

Наразі розглядають в основному три типи взаємодії: механічне зчеплення; фізичну взаємодію, зумовлену силами типу Ван-дер-Ваальса; хімічну взаємодію з утворенням міжатомних зв'язків. У реальності вона має комплексний характер і складається з трьох стадій: утворення фізичного контакту; активація контактних поверхонь і формування міжатомних зв'язків на межі розподілу «основа–покриття»; розвиток об'ємної взаємодії, що супроводжується дифузійними процесами та релаксацією мікронапружень. Результатом цієї взаємодії є величина міцності зчеплення покриття з основою, яка є визначальною характеристикою його якості.

Розвиток процесу формування сил зчеплення на межі розділу «основа– покриття» при ПДН відбувається внаслідок міжфазної взаємодії напилюваних частинок з поверхнею основи.

Теоретичне визначення відносної міцності зчеплення частинок покриття з основою внаслідок розвитку процесу міжфазної взаємодії в контакті «частинка покриття–основа» було запропоновано В.В. Кудіновим [346]:

$$\frac{N(t)}{N_o} = 1 - \exp\left[-\frac{\nu \cdot t}{\exp\left(\frac{E_a}{kT_k}\right)}\right],\tag{6.2}$$

де N(t) – кількість атомів, які прореагували за час t; N_0 – кількість атомів на поверхні основи, які перебувають у фізичному контакті з часткою покриття; v – частота

власних коливань атомів; *t* – час взаємодії; *E*_a – енергія активації процесу взаємодії; *T*_k – температура в контакті «частинка–основа»; *k* – стала Больцмана.

Принцип розробки технології ПДН заснований на створенні таких умов нагріву та прискорення частинок напилюваного матеріалу, які забезпечують активний розвиток процесу цієї взаємодії з досягненням необхідного рівня міцності зчеплення з основою, що відповідає вимогам до якості покриття. Кількість міжфазних зв'язків між матеріалом частинки та основою пов'язана з термічним режимом на межі розділу «основа–покриття», який можна охарактеризувати величиною температури в зоні контакту частинки з поверхнею основи – T_k .

Вибір термічного режиму ПДН функціональних покриттів при нанесенні їх на поверхню легких сплавів полягає в адаптації до умов нанесення покриттів на поверхню Fe–сплавів шляхом врахування впливу властивостей основи легких сплавів на встановлення T_k . Це дозволить використовувати великий досвід розробки технології ПДН функціональних покриттів різного призначення (зносостійких, корозійностійких, жаростійких, теплозахисних тощо) як базу.

Оцінка величини T_k проводиться з використанням коефіцієнтів акумуляції тепла частинки та поверхні основи – *b* [347].

$$b = \sqrt{\lambda \cdot c \cdot \rho},\tag{6.3}$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності; *с* – теплоємність; ρ – густина матеріалу (частинки, основи).

Виходячи з балансу тепла, що передається від нагрітої частинки до основи [347]:

$$\frac{T_{u} - T_{\kappa}}{T_{\kappa} - T_{o}} = \frac{b_{o}}{b_{u}},\tag{6.4}$$

де T_{u} – температура плавлення напилюваного матеріалу, К; T_{o} – температура плавлення матеріалу основи, К або

$$T_{\kappa} = \frac{T_{\eta} \cdot b_{\eta} + T_{o} \cdot b_{o}}{b_{\eta} + b_{o}}$$
(6.5)

Дані для розрахунків *T_k* для інтерметалідних і керамічних покриттів наведено в таблицях 6.6 та 6.7.

Характеристики	A1	Mg	Ti	Fe
<i>Т</i> _{пл} , К	933	923	1940	1811
р, кг/м ³	2698	1737	4505	7850
$\lambda, Bt/m \cdot K$	222	167	22	54
<i>с</i> , Дж/кг·К	920	1015	521	480
<i>b</i> _ч ·10 ³ , Дж/м ⁴ ·K ²	24	17	7	14
$\alpha \cdot 10^{-6}, \mathrm{K}^{-1}$	23	26	9	12
<i>Е</i> , ГПа	70	38	112	205
μ	0,31	0,35	0,36	0,26

Таблиця 6.6 – Характеристики матеріалів основи

Таблиця 6.7 – Характеристики інтерметалідних і керамічних матеріалів

Характеристики	Інтерм	еталіди	Неметалеві тугоплавкі сполуки		
	TiAl FeAl		SiC	Si_3N_4	
<i>Т</i> _{пл} , К	1733	1649	3003	2173	
ρ, кг/м ³	3630	5510	3210	3250	
$\lambda, BT/M \cdot K$	11	27,2	42	62,8	
<i>с</i> , Дж/кг·К	641	680	670	663	
<i>b</i> _ч ·10 ₃ , Дж/м ⁴ ·К ²	5	10,1	9,5	11,6	
$\alpha \cdot 10^{-6}, \mathrm{K}^{-1}$	9	20,4	4	3,2	
<i>Е</i> , ГПа	175	290	410	320	
μ	0,36	0,247	0,21	0,26	

Як видно з рівняння (6.5), на особливість встановлення T_{κ} в зоні протікання фізико-хімічних процесів утворення адгезійних сил зчеплення з основою впливає коефіцієнт акумуляції тепла — *b*. Таким чином, співвідношення значень *b*' для легкого сплаву і *b*" для Fe–сплаву може бути підставою для прогнозування відмінностей у термічному стані зони контакту «основа–покриття» під час формування сил адгезійного зчеплення.

Виходячи зі значень *b*' для Al, Mg i Ti – 24; 17 i 7 відповідно i *b*" для Fe – 14 (табл. 6.6), співвідношення *b*'/*b*" має величину 1,71; 1,21 i 0,5 для Al, Mg i Ti відповідно. Таким чином, температурний режим зони контакту для Al, Mg та Ti відносно Fe відрізняється, причому в зворотному напрямі, знижуючи T_{κ} при Al– i Mg–основі та підвищуючи її при Ti–основі. Для Al i Mg вони нижчі i, залежно від покриття, становлять 0,83…0,86 T_{κ}^* i ~0,97 T_{κ}^* відповідно, а для Ti підвищені до 1,43 T_{κ}^* . З закономірності розвитку адгезійної взаємодії (формула 6.2) випливає прогноз зниження міцності зчеплення покриттів з Al–основою порівняно з Fe–сплавами.

В табл. 6.8 наведено значення величин *T*_к для різних матеріалів покриттів залежно від матеріалу основи.

	n	•	T I I I I I I I I I I I I I I I I I I I	•	•
	ΗΠΠΙΟ ΜΟΤΟ	1010 IV OCHODIA HO		DO DOMAILO DI D	
1 a 0 1 n 0 1 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -	- Билив магс	лалу основи на		залежно від	υκπαμν πυκυνιτιπ
		[]	· _ · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		

Характеристики		ПОКРИТТЯ						
		Інтерметалідні		Неметалеві тугоплавкі сполуки				
		TiAl	FeAl	SiC Si ₃ N ₄				
<i>Т</i> _{пл} , К		1733	1649	3003	2173			
	Fe	673	872	1350	1141			
TV	Al	579	749	1121	969			
<i>I</i> _κ , κ	Ti	953	1175	1924	1550			
	Mg	659	854	1316	1116			

Розрахунки показують, що величина T_{κ} відповідає температурі закристалізованої частинки покриття і глибина термічного впливу під частинкою не перевищує декількох десятків мікрон [348].

Для розрахунку T_{κ} металокерамічних покриттів було обрано склади TiAl–SiC та TiAl–Si₃N₄ з вмістом неметалевих тугоплавких сполук у кількості 10, 20 і 30 мас.% (табл. 6.9).

Розрахунок показника T_{κ} проводився для 2 граничних значеннях T_{ν} , які відповідають температурам плавлення TiAl, SiC і Si₃N₄. У першому випадку передбачається формування структури з частинок нерозплавлених карбідів і нітридів і TiAl, який в момент контакту знаходиться в стані розплаву («скелетної» структури). У другому випадку весь матеріал металокерамічних частинок знаходиться в стані розплаву. При цьому температура карбіду чи нітриду відповідає його точці плавлення, а TiAl знаходиться в перегрітому стані. Як видно T_{κ} збільшується при переході від нанесення покриттів з «скелетної» до металокерамічної структури (табл. 6.10).

Таким чином, керування величиною T_{κ} при освоєнні технології ПДН на легкі сплави, залежно від властивостей основи, є другим важливим елементом адаптації до наявних технологій нанесення покриттів на Fe-сплави.

Для підвищення T_{κ} можуть бути використані наступні шляхи: нагрів основи, збільшення температури напилюваних частинок з перегрівом розплаву вище точки плавлення і використання високошвидкісного методу ПДН, де відбувається збільшення T_{κ} внаслідок вкладу тепла від перетворення кінетичної енергії частинок [349]. Нагрівання основи на яку наноситься покриття є простим і контрольованим процесом. Так, міцність зчеплення покриттів на непідігріту основу з Al-сплаву становить 10–20 МПа [350], а при нагріванні основи до 573– 673К збільшується до 30–40 МПа [351]. Інше обмеження в підвищенні T_{κ} при напиленні на Al- і Mg-сплав пов'язано з їхніми $T_{пл}$, які становлять 933 і 923 К відповідно. З одного боку, перехід контактної зони основи в стадію плавлення знижує E_{a} , що сприяє підвищенню міцності зчеплення. З іншого боку, зайвий перегрів розплаву основи в зоні контакту може ускладнити процес формування шару покриття.

Характеристики	TiAl+10 SiC	TiAl+20 SiC	TiAl+30 SiC	$\begin{array}{c} TiAl{+}10\\Si_3N_4 \end{array}$	$\begin{array}{c} TiAl{+}20\\Si_3N_4 \end{array}$	$\begin{array}{c} TiAl{+}30\\Si_3N_4 \end{array}$
ρ, кг/м ³	3588	3546	3504	3592	3554	3516
$\lambda, \mathrm{Bt/m}\cdot\mathrm{K}$	14,1	17,2	20,3	16,18	21,36	26,54
с, Дж/кг•К	643,9	646,8	649,7	643,2	645,4	647,6
$b_{ m u}$ ×10 ³ , Дж/м ⁴ ·K ²	5,5	5,9	6,4	5,8	6,4	7,0
$\alpha \times 10^{-6}, \mathrm{K}^{-1}$	10,6	9,5	8,5	10,5	9,2	8,1
Е, ГПа	193	211	229	189,5	204	218,5
μ	0,345	0,33	0,315	0,35	0,34	0,33

Таблиця 6.9 – Характеристики матеріалів металокерамічних покриттів, використані в розрахунках

Таблиця 6.10 — Вплив матеріалу основи на величину *Т_к* залежно від складу металокерамічних покриттів

			TiAl–SiC			TiAl–Si ₃ N ₄			
Осн	юва	TiAl+ 10SiC	TiAl+ 20SiC	TiAl+ 30SiC	$\begin{array}{c ccc} TiAl+ & TiAl+ & TiAl+ \\ 10 Si_3N_4 & 20 Si_3N_4 & 30 Si_3N_4 \end{array}$				
T_{y}	, K		1733			1733			
	Fe	660	682	702	671	701	730		
	Al	571	588	605	579	604	629		
<i>I</i> _K , Γ	Ti	920	948	974	934	973	1008		
	Mg	647	667	688	657	687	715		
T_{y}	, K	3003				2173			
	Fe	981	1021	1060	785	825	863		
	Al	812	845	877	665	698	730		
1 _K , Γ	Ti	1471	1523	1571	1129	1179	1225		
	Mg	955	994	1032	767	806	843		

6.2 Управління формуванням залишкових напружень

Наявність залишкових напружень, що виникають в результаті процесу охолодження матеріалу шару покриття на напилюваній поверхні, є джерелом ослаблення сил зв'язку покриття з основою (аж до відшаровування), з одного боку, і причиною можливого руйнування шару покриття з утворенням тріщин, з іншого.

Залежно від співвідношення коефіцієнту термічного розширення (КТР) матеріалу основи та покриття в шарі покриття формуються напруження розтягу або стиснення (рис. 6.10). Перевага надається напруженням стиснення, які меншою мірою впливають на міцність зчеплення і можуть позитивно позначатися на міцності від утоми деталі з покриттям та зносостійкість покриття.



Рисунок 6.10 – Схема визначення гранично допустимої товщини покриття

Наявне розходження в механічних характеристиках Al-, Mg- і Ті-сплавів і їх відмінність від характеристик Fe-сплавів визначають необхідність урахування впливу цих факторів на величину і розвиток залишкових напружень при створенні технології ПДН на легкі сплави. Управління знаком і величиною залишкових напружень (σ_{3an}) в плазмово-дугових покриттях, що формуються на поверхні легких сплавів, становить елемент адаптації до технологій нанесення функціональних покриттів.

Відповідно до наявної залежності залишкових напружень, що формуються в парі «основа–покриття» в умовах ПДН, на їх знак і величину впливають механічні характеристики вибраних матеріалів основи та покриття і технологічні чинники: температура напилюваного матеріалу ($T_{\rm y}$) і основи ($T_{\rm o}$), а також температури контакту ($T_{\rm k}$) (табл. 6.8 та 6.10).

Процес формування залишкових напружень в покриттях при ПДН відбувається зі зростанням їх значень в міру збільшення товщини шару покриття. Для розрахунку інтегральних напружень (залишкові напруження) – $\sigma_{3a\pi}$ в покриттях на плоскій поверхні основи використовували формулу Дітцеля [352]:

$$\sigma_{3an} = \frac{\left(\alpha_n - \alpha_o\right) \cdot T_{\kappa}}{\frac{\left(1 - \mu_n\right)}{E_o} + \frac{\left(1 - \mu_o\right) \cdot \Delta_o}{E_n \cdot \Delta_n}}.$$
(6.6)

де α_n , α_o – температурний коефіцієнт лінійного розширення покриття і основи; μ_n , μ_o – коефіцієнт Пуассона покриття і основи; E_n , E_o – модуль пружності покриття і основи; $\frac{\Delta_o}{\Delta_n}$ – співвідношення товщини основи до товщини покриття; T_{κ} – температура контакту.

Для вивчення впливу складу основи (А1-, Mg-, Ті-сплави) на умови формування покриття при ПДН використовували модель, яка складається з плоских компонентів (основи та покриття) з різним співвідношенням товщини (1/1–80/1), що мають фізико-хімічні, теплофізичні і механічні властивості, які відповідають чистим металам, сплавам і хімічним сполукам (табл. 6.6; 6.7; 6.9).

Методику розрахунку теплопровідності, модуля пружності та КТР для металокерамічних покриттів проводили за формулами (6.7)–(6.9) [353–355].

$$\lambda_{MK} = \lambda_{M} \cdot m_{M} + \lambda_{K} \cdot m_{K}, \tag{6.7}$$

де λ_{m} , λ_{κ} – теплопровідність металевої та керамічної складової покриттів, що напилюються; m_{m} і m_{κ} – їх масова частка.

$$E_{_{MK}} = E_{_{M}} \cdot V_{_{M}} + E_{_{K}} \cdot V_{_{K}}, \tag{6.8}$$

237

де, E_{M} і E_{κ} – модулі пружності компонентів; V_{M} і V_{κ} – об'ємна частка компонентів покриття.

$$\alpha_{_{MK}} = \frac{\left[\alpha_{_{M}} \cdot E_{_{M}} \cdot (1 - V_{_{K}}) + \alpha_{_{K}} \cdot E_{_{K}} \cdot V_{_{K}}\right]}{\left[E_{_{M}} \cdot (1 - V_{_{K}}) + E_{_{K}} \cdot V\right]},$$
(6.9)

де α_м і α_κ – температурний коефіцієнт лінійного розширення компонентів покриття; V_κ – об'ємна частка керамічної складової покриття.

Згідно з формулою (6.6) на залишкові напруження впливають такі властивості матеріалу основи, як коефіцієнт термічного розширення, коефіцієнт Пуассона та модуль пружності. Як видно, значення КТР становить 23 для Al, 26 – Mg, 9 – Ti i 11 – Fe. Значення комплексу $\frac{1-\mu}{E}$ (ГПа⁻¹), дорівнює 0,0099 для Al, 0,0171 – Mg, 0,0057 – Ti, 0,0036 – Fe. Отже, збільшення значення фактору $\frac{1-\mu}{E}$ має призвести до зниження залишкових напружень при нанесенні покриттів на поверхню легких сплавів, особливо суттєвого для Mg, і зменшення чутливості зростання залишкових напружень до підвищення товщини покриттів.

Залишкові напруження (σ_{зал}) для інтерметалідних (FeAl, TiAl) і керамічних (SiC, Si₃N₄) покриттів залежно від співвідношення товщини «покриття-основа» та матеріалу основи, наведено на рис. 6.11.

Залишкові напруження (σ_{зал}) для металокерамічних покриттів (TiAl–SiC, TiAl–Si₃N₄) залежно від вмісту керамічної складової, співвідношення товщини «покриття-основа» та матеріалу основи, наведено на рис. 6.12.





Рисунок 6.11 – Залишкові напруження на границі розділу «основа-покриття» залежно від типу покриття (FeAl, TiAl, SiC, Si₃N₄) і матеріалу основи: a – Ti; δ – Fe; e – Al; c – Mg





Рисунок 6.12 – Залишкові напруження металокерамічних покриттів (TiAl-SiC, TiAl-Si₃N₄) на межі розділу «основа–покриття» залежно від вмісту керамічної складової (10, 20, 30 мас.%), співвідношення товщини «покриття–основа» і матеріалу основи: a - Ti; $\delta - \text{Fe}$; e - Al; c - Mg

Значення КТР у Mg i Al, в 2 рази вище ніж КТР Fe, що призводять до формування в покриттях залишкових напружень стиску на алюмінієвих і магнієвих сплавах (рис. 6.12). Тоді як через знижений КТР у Ті в покриттях, нанесених на Ti– основу, виникає можливість появи залишкових напружень розтягу, які є менш сприятливими для якості покриття.

6.3 Розроблення наукових засад управління структурою та фазовим складом із металокерамічними інтерметалідними складовими в умовах плазмово-дугового напилювання

6.3.1 Нанесення покриттів із порошків

6.3.1.1. Інтерметалідні покриття системи Fe-Al

Для дозвукового і надзвукового плазмового напилення інтерметалідних покриттів використовували порошки інтерметалідів: Fe₃Al, FeAl, Fe₂Al₅, Fe-AlMg та Fe-TiAl, які були отримані методом MXC (табл. 3.16).

Дозвукове плазмово-дугове напилення. Вивчення поведінки зазначених порошків після проходження високотемпературного плазмового струменю (розділ 4.2) та при зіткненні розплавлених частинок з основою (розділи 6.1.2) показало, що оптимальним режимом для ДПДН інтерметалідних порошків системи Fe-Al, отриманих методом МХС, є сила струму 500 A (табл. 4.6).

На рис. 6.12 наведено мікроструктури покриттів із порошків Fe₃Al, FeAl, Fe₂Al₅. За результатами металографічного аналізу видно, що у всіх випадках структури мають щільну ламелярну будову без тріщин та відшарувань від основи.

Рентгеноструктурний фазовий (рис. 6.13) аналіз покриттів показав, що в процесі напилення порошки вступають у контакт з киснем, в результаті чого у покриттях формуються оксиди. У покритті Fe₃Al утворюється оксид алюмінію Al₂O₃; у покритті FeAl – оксиди заліза Fe₃O₄, Fe₂O₃ та складний оксид Al₃Fe₅O₁₂; у покритті Fe₂Al₅ – оксид FeAl₂O₄.



Рисунок 6.12 – Мікроструктура інтерметалідних покриттів, отриманих ДПДН порошків: *a* – Fe₃Al; *б* – FeAl; *в* – Fe₂Al₅



Рисунок 6.13 – Рентгенограми інтерметалідних покриттів, отриманих ДПДН порошків: *a* – Fe₃Al; *б* – FeAl; *в* – Fe₂Al₅

Для отриманих покриттів була виміряна мікротвердість, і побудовано варіаційні криві (рис. 6.14).

Вимірювання показало, що як середні, так і найбільш ймовірні значення мікротвердості вищі у покритті Fe₂Al₅ порівняно з покриттями Fe₃Al і FeAl, що узгоджується з літературними даними, згідно з якими твердість всіх інтерметалідних фаз зменшується зі зростанням вмісту заліза [356]. Для фази Fe₂Al₅ мікротвердість коливається в інтервалі 9600–11500 МПа, зі збільшенням заліза вона знижується до 6600 МПа для фази FeAl і до 2700 МПа для фази Fe₃Al [357].



Рисунок 6.14 – Варіаційні криві мікротвердості інтерметалідних покриттів, отриманих ДПДН порошків: *a* – Fe₃Al; *б* – FeAl; *в* – Fe₂Al₅.

Мікроструктури плазмових покриттів із порошків Fe-AlMg та Fe-TiAl наведено на рис. 6.15.



Рисунок 6.15 – Мікроструктура інтерметалідних покритті, отриманих ДПДН порошків: *a* – Fe-AlMg; *б* – Fe-TiAl

Аналіз мікроструктури показав, що покриття Fe-AlMg мають щільну ламілярну структуру (рис. 6.15 *a*), тоді як у покритті Fe-TiAl наявні викришування (5–6 об.%) (рис. 6.15 *б*), що свідчить про наявність включень крихкої фази.

За результатами РСФА, такі покриття характеризуються багатофазною структурою, яка складається з твердого розчину магнію в Fe₃Al у випадку Fe-AlMg та FeTi у випадку– Fe-TiAl і оксидів заліза, а також складних оксидів на основі алюмінію, заліза та магнію. Кількість оксидів в покриттях залежно від типу покриття становить від 5 до 13 %.

Мікротвердість інтерметалідних покриттів наведено на рис. 6.16. Видно, що для покриття Fe-TiAl характерне найвище значення мікротвердості (рис. 6.16 б)



Рисунок 6.16 – Варіаційні криві мікротвердості покриттів, отриманих ДПДН порошків: *a* – Fe-AlMg; *б* – Fe-TiAl

Надзвукове повітряно-газове плазмове напилення (НПГПН). Режими НПГПН наведено у табл. 6.11.

	Параметри напилення								
Матеріал покриття	Сила струму <i>I</i> , А	Напруга <i>U</i> , В	Тиск повітря Р _{пов.} , атм	Витрати повітря <i>Q</i> _{пов.} , м ³ /год	Витрати порошку $Q_{пор.},$ кг/год				
Fe ₃ A1	280	380	4	27	6				
FeAl	240	350	3,2	22	5				
Fe ₂ Al ₅	260	360	3,8	28	4				
Fe–AlMg	260	340	3	22	6				

Таблиця 6.11 – Режими НПГПН порошків системи Fe–Al

Мікроструктуру інтерметалідних покриттів Fe₃Al, FeAl та Fe₂Al₅ наведено на рис. 6.17.



Рисунок 6.17 – Мікроструктура інтерметалідних покриттів, отриманих НПГПН порошків: *a* – Fe₃Al; *б* – FeAl; *в* – Fe₂Al₅

В результаті металографічного аналізу напилених покриттів було встановлено, що при напиленні порошків Fe₃Al, FeAl та Fe₂Al₅ формуються щільні ламелярні покриття без тріщин та відшарування від основи. Вміст оксидної складової у покриттях Fe₃Al, FeAl та Fe₂Al₅ становить 50, 25 та 20 об.% відповідно.

Аналіз мікроструктури інтерметалідного покриття Fe-AlMg показав, що покриття має щільну ламелярну структуру без тріщин і відшарувань від основи (рис. 6.18). Вміст оксидної складової у покритті становить 30–35 об.%.



Рисунок 6.18 – Мікроструктура покриття, отриманого НПГПН порошку Fe-AlMg

Рентгеноструктурним фазовим аналізом встановлено, що фазовий склад покриттів із порошків Fe₃Al, FeAl та Fe₂Al₅ не збігається зі складом вихідних порошків (рис. 6.19 *a*–*в*). У всіх випадках у покриттях виявлено твердий розчин алюмінію в залізі та інтерметалідну фазу FeAl. У покритті Fe₂Al₅ також виявлена інтерметалідна фаза Fe₃Al. Крім інтерметалідних фаз у всіх покриттях, в результаті попадання напилюваного матеріалу в кисневмісні зони, спостерігається наявність оксидів. Так, у покритті Fe₃Al це складний оксид Fe_xAl₂O₄; у покритті FeAl – оксид заліза FeO, оксид алюмінію Al₂O₃ та оксид Fe_xAl₂O₄. У покритті Fe₂Al₅ – оксид алюмінію Al₂O₃ та складний оксид Fe_xAl₂O₄. У покритті Fe-AlMg інтерметалідної фази не виявлено, натомість присутній твердий розчин Fe(AlMg), а також оксид заліза FeO та складний оксид MgAl₂O₄ (рис. 6.19).



Рисунок 6.19 – Рентгенограми покриттів, отриманих НПГПН порошків: $a - \text{Fe}_3\text{Al}; 6 - \text{FeAl}; 6 - \text{Fe}_2\text{Al}_5; c - \text{Fe-AlMg}$

Для покриттів з порошків Fe₃Al, FeAl і Fe₂Al₅ були побудовані варіаційні криві мікротвердості з визначенням найбільш ймовірних значень (рис. 6.20). Аналіз мікротвердості покриттів показав, що як середні, так і найбільш ймовірні значення мікротвердості, вищі у покритті з порошку Fe₂Al₅, порівняно з покриттями з порошків Fe₃Al і FeAl (рис. 6.20).

Аналіз мікротвердості НПГПН покриття з легованого порошку (рис. 6.20 *г*) показав, що мікротвердість Fe-AlMg покриття практично не відрізняється від мікротвердості вихідного порошку.

Зведенні данні характеристик інтерметалідних покриттів, отриманих ДПДН та НПГПН порошків системи Fe-Al наведено в Додатку Б.



Рисунок 6.20 — Варіаційні криві мікротвердості покриттів, отриманих НПГПН порошків: $a - \text{Fe}_3\text{Al}$; 6 - FeAl; $e - \text{Fe}_2\text{Al}_5$; c - Fe-AlMg.

Порівнюючи характеристики інтерметалідних покриттів, отриманих ДПДН та НПГПН, можна відзначити вищі значення мікротвердості в покриттях, отриманих НПГПН. Це може бути пов'язано з формуванням в процесі НПГПН оксиду алюмінію, який характеризується високими значеннями твердості.

6.3.1.2. Металокерамічні покриття системи ТіАІ-неметалеві тугоплавкі сполуки

Для отримання металокерамічних покриттів з використанням технології ПДН використовували МХС порошки TiAl-HTC (TiAl-B₄C, TiAl-BN, TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄) (табл. 3.15).

Дозвукове плазмово-дугове напилення. Технологічні режими нанесення покриттів відповідали режимам, визначеним у результаті комп'ютерного моделювання процесу (розділ 5.1.1.1) та дослідження проб порошків, які пройшли через плазмовий струмінь (розділ 5.1.2).

На рис. 6.21 представлена мікроструктура плазмових покриттів TiAl-HTC та покриття, отриманого напиленням вихідного порошку TiAl (табл. 2.1). В якості основи використовували сталь марки AISI 1008.

В результаті металографічного аналізу плазмових покриттів було встановлено, що при напиленні КП ТіАІ-НТС формуються покриття з невисокою когезійною міцністю. Структурні елементи у покриттях невиразні. Покриття переважно складаються з ламелей, сформованих із повністю розплавлених та деформованих при формуванні шару частинок. У покриттях також присутні окремі сферичні та частково деформовані частинки компактної структури, які не спостерігаються у покритті вихідного порошку ТіАІ (рис. 6.21 *a*). Такі частинки можуть утворюватися внаслідок їх затвердіння в процесі польоту до моменту зіткнення з основою.





в



г

д

Рисунок 6.21 — Мікроструктура покриттів, отриманих ДПДН порошків: a — TiAl, δ — TiAl-B₄C, e — TiAl-BN, c — TiAl-SiC, ∂ — TiAl-Si₃N₄

Вміст пор, викришувань і неоднорідностей у покриттях TiAl-B₄C, TiAl-BN, TiAl-SiC і TiAl-Si₃N₄ становить 28, 40, 21 і 23 об.% відповідно (табл. 6.12). Викришування в покриттях, що утворюються при виготовленні шліфів, можуть бути наслідком наявності в порошках частинок конгломератного типу, які повністю не пройшли стадію плавлення, або являють собою затверділі тугоплавкі продукти після проходження скрізь плазмовий струмінь (рис. 4.15). Такі частинки не деформуються при зіткненні з основою, у зв'язку з чим частинки не фіксуються в покритті через відсутність міцного з'єднання напилених частинок. Внаслідок цього формуються покриття з низькою когезійною міцністю. Розмір викришування коливається від 10 до 100 мкм,а їх розташування по перерізу покриття нерівномірне. Такий розкид розмірів викришувань обумовлений формуванням гранул, що утворюються при проходженні через плазмовий струмінь, з широким діапазоном розмірів (рис. 4.21).

Таблиця 6.12 – Результати досліджень металокерамічних покриттів, отриманих ДПДН порошків КП ТіАІ–НТС

Склад, мас.%	Режим напилення	HV _{0,05} , МПа	П, %	Фазовий склад
73TiAl–27B ₄ C	I=600A, U=40B, QAr+N ₂ =50л/хв, L=120мм	4170±920	28	TiAl, TiB ₂ , AlB ₂ , TiC, Ti ₃ AlC, TiO ₂
69TiAl–31BN		4640±830	40	TiAl, Ti ₃ Al, TiB ₂ , AlB ₂ , TiN, TiO ₂
88TiAl–12SiC		4260±770	21	TiAl, SiC, TiC, Ti ₅ Si ₃ , Ti ₃ AlC, TiO ₂
83TiAl–17Si ₃ N ₄		4550±1070	23	TiAl, Ti ₅ Si ₃ , TiN, AlN, TiO ₂ , TiO
Неоднорідності, що спостерігаються за межами окремих частинок, можуть виникати внаслідок усадки матеріалу через різницю густини матеріалу в рідкому та твердому стані внаслідок затвердіння частинок при формуванні шару.

За результатами РСФА було встановлено, що фазовий склад покриттів несуттєво відрізняється від складу вихідних КП ТіАІ-НТС, утворених шляхом МХС (табл. 6.12; рис. 6.22). У всіх досліджуваних системах у покриттях зберігається фаза вихідного порошку ТіАl, а також фази, передбачені термодинамічними розрахунками (рис. 3.7).



Рисунок 6.22 – Рентгенограми покриттів, отриманих ДПДН порошків: *a* – TiAl-B₄C; *б* – TiAl-BN; *в* – TiAl-SiC; *г* – TiAl-Si₃N₄

Зміни у фазовому складі, що відбуваються в результаті фізико-хімічних процесів при напиленні покриттів із порошків TiAl-HTC, отриманих методом МХС, полягають у наступному:

1. Для системи TiAl-B₄C у покритті з'являються фази AlB₂ та TiB₂, які передбачені термодинамічними розрахунками.

2. При напиленні КП ТіАІ-НТС, в них відбувається кристалізація аморфної фази, у результаті чого формуються покриття з кристалічною структурою.

3. При напиленні КП систем TiAl-B₄C, TiAl-SiC і TiAl-Si₃N₄ відбуваються фазові трансформації частини інтерметаліду Ti₃Al в інтерметалідну фазу з більшим вмістом алюмінію TiAl.

4. У покриттях при напиленні формуються оксиди TiO₂, що обумовлено взаємодією напилюваного матеріалу з киснем навколишнього середовища.

Для значень мікротвердості досліджуваних покриттів (рис. 6.23) характерний відносно великий розкид (2–9 ГПа), що властивий пористим покриттям з відносно низькими значеннями когезії між окремими частинками напилення. Середня мікротвердість покриттів TiAl-B₄C, TiAl-BN, TiAl-SiC і TiAl-Si₃N₄ становить 4170 ± 920 , 4640 ± 830 , 4260 ± 770 та 4550 ± 1070 МПа відповідно.

Підвищена пористість та інші дефекти у структурі покриттів, отриманих при напиленні КП ТіАІ-НТС, є наслідком недостатньої теплової та кінетичної енергії частинок, що формують шар покриття. Причиною цього явища, головним чином, є ефективність передачі енергії частинкам з боку струменя плазми. Умови взаємодії частинок із плазмовим струменем визначаються, з одного боку, характеристиками температурних та швидкісних полів, через які проходить частинка (рис. 6.24), а з іншого – тривалістю процесу їх взаємодії, обмеженою таким технологічним параметром процесу, як дистанція напилення.



Рисунок 6.23 – Варіаційні криві розподілу значень мікротвердості покриттів, отриманих ДПДН: a – TiAl-B₄C; δ – TiAl-BN; e – TiAl-SiC; c – TiAl-Si₃N₄



Рисунок 6.24 – Характеристики плазмового струменя, отримані за допомогою програми комп'ютерного моделювання плазмового напилення CASPSP

При виконаному розрахунковому визначенні параметрів плазмового напилення КП ТіАІ-НТС в якості дистанції напилення був обраний показник 120 мм, що є базовою величиною. Він встановлений виходячи з умов попередження

надмірно активного нагріву поверхні напилюваного зразка, що призводить до різкого збільшення процесів як окиснення її поверхні, так і окиснення напилюваного покриття, а також до розвитку залишкових напружень в системі «основа-покриття». В цьому випадку покриття TiAl-HTC за складом є досить жаростійким, що дозволяє підвищити температуру в зоні напилення. У зв'язку з цим був виконаний експеримент із зміною дистанції напилення від 120 до 80 мм. Згідно з рис. 6.24 це повинно призвести до розрахункового підвищення температури струменя в точці розташування напилюваної основи від 2000 до 4000 K і швидкості струменя від 50 до 120 м/с, тобто значно підвищити ефективність використання плазмового струменя для нагрівання і прискорення частинок напилюваного матеріалу. Це має призвести до підвищення частки частинок, що знаходяться при формуванні шару в повністю розплавленому стані, а більша швидкість частинок збільшить рівень їх деформації та забезпечить зниження пористості шару покриття.

Металографічним аналізом встановлено, що в результаті плазмового напилення КП ТіAl-SiC та TiAl-Si₃N₄ з використанням дистанції 80 мм формуються покриття з вираженою ламелярною структурою (рис. 6.25–6.26). Наявність у покриттях системи TiAl-SiC неоднорідностей, пор, викришувань становить ~ 17 об.%, у покриттях TiAl-Si₃N₄ – 12–14 об.% замість 21 і 23% відповідно. Таким чином, зміна дистанції напилення від 120 до 80 мм дозволило знизити кількість нерозплавлених частинок у структурі покриттів, підвищити щільність покриттів та однорідність структури. Істотної відмінності у структурах покриттів, напилених на різні основи, не виявлено. Покриття щільно прилягають до сталевої, алюмінієвої та титанової основи.

Фазовий склад покриття TiAl-SiC, одержаного при напиленні з використанням дистанції 80 мм (рис. 6.27), свідчить про відсутність фази SiC, виявленої у разі напилення на дистанції 120 мм. Це може бути пов'язано з кращою взаємодією TiAl-SiC в результаті підвищення температури напилення частинок. У покритті TiAl-SiC поряд з фазою інтерметаліду TiAl є фаза TiAl₃. У покритті TiAl-

Si₃N₄ не виявлено фази нітриду AlN, а в результаті трансформації інтерметаліду TiAl утворюється фаза Ti₂Al з меншим вмістом алюмінію.



Рисунок 6.25 — Мікроструктура плазмових покриттів системи TiAl-SiC, напилених при L=80мм на основу: a – AISI 1008; δ – AA5154; e – Grade 5



Рисунок 6.26 — Мікроструктура плазмових покриттів системи TiAl-Si₃N₄, напилених при L=80мм на основу: a – AISI 1008; δ – AA5154; e – Grade 5



Рисунок 6.27 – Рентгенограми плазмових покриттів, напилених при L=80мм: $a - \text{TiAl-SiC}; \delta - \text{TiAl-Si}_3N_4$

Мікротвердість покриття TiAl-SiC, напиленого на сталеву основу становить 6080 ± 1300 МПа, алюмінієву основу – 5950 ± 1290 МПа, титанову основу – 6310 ± 1070 МПа (рис. 6.28). Мікротвердість покриття TiAl-Si₃N₄, напиленого на сталеву основу, становить 5660 ± 720 МПа, алюмінієву основу – 5420 ± 690 МПа, на титанову основу – 5470 ± 720 МПа (рис. 6.29). Завдяки зниженню пористості покриттів та підвищенню когезійної міцності, досягнутим при зміні дистанції напиленням від 120 мм до 80 мм, мікротвердість покриттів TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄ підвищилася до 6 та 5,5 МПа відповідно, що на 1–1,8 МПа вище середнього значення мікротвердості для покриттів тих самих складів, отриманих при напиленні з дистанцією 120 мм.



Рисунок 6.28 — Варіаційні криві розподілу значень мікротвердості плазмових покриттів системи TiAl-SiC, напилених при L=80мм на основу: a – AISI 1008; δ – AA5154; e – Grade 5



Рисунок 6.29 — Варіаційні криві розподілу значень мікротвердості плазмових покриттів системи TiAl-Si₃N₄, напилених при *L*=80мм на основу: a – AISI 1008; δ – AA5154; e – Grade 5

Зведені результати досліджень плазмових покриттів TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄, напилених на різні основи, наведено у табл. 6.13.

Таблиця 6.13 – Результати досліджень покриттів, отриманих ДПДН порошків TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄, напилених на різні основи

Склад, мас.%	Основа	HV _{0,05} , МПа	П, %	Фазовий склад
	AISI 1008	6080±1300	18	
88TiAl–12SiC	AA5154	5950±1290	17	TiAl, TiAl ₃ , TiC, Ti ₅ Si ₃ , Ti ₃ AlC, TiO ₂
	Grade 5	6310±1070	17	
83TiAl–17Si ₃ N ₄	AISI 1008	5660±720	13	
	AA5154	5420±690	12	TiN, Ti ₅ Si ₃ , Ti ₂ Al, TiO
	Grade 5	5470±720	14	

Для дослідження структури та фазового складу покриттів, отриманих методом НПГПН, використовували порошки КП ТіАІ-НТС (SiC, Si₃N₄), отримані методом МХС з подальшим конгломеруванням (табл. 3.15). Технологічні режими нанесення покриттів наведено в табл. 4.6. За основу використовувалася сталь AISI 1008.

На рис. 6.30 наведено мікроструктуру плазмових покриттів TiAl-SiC, TiAl-Si₃N₄, а також покриття, отриманого напиленням вихідного порошку TiAl (табл. 3.15).

В результаті металографічного аналізу напилених покриттів було встановлено, що при напиленні КП ТіАІ-НТС, як і у разі напилення покриття ТіАІ, формуються покриття з однорідною щільною структурою. Структурні елементи у покриттях нерозрізні. Покриття щільно прилягають до сталевої основи і складаються з ламелей, сформованих з повністю розплавлених і деформованих при формуванні шару частинок. Пористість покриттів TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄ становить 3-4%, покриття TiAl – 8%.



в

Рисунок 6.30 – Мікроструктура НПГПН
–покриттів: a – TiAl;
 δ – TiAl-SiC; e – TiAl-Si
3N4

Рентгеноструктурним фазовим аналізом було встановлено, що в процесі напилення покриттів систем TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄ відбувається взаємодія компонентів КП TiAl зі зміцнюючими добавками і, на відміну від порошку КП після МХС, у покриттях відсутні вихідні фази SiC та Si₃N₄ (рис. 6.31). Це свідчить про проходження екзотермічної реакції в процесі напилення, що робить додатковий внесок енергії в нагрівання частинок порошків. Внаслідок цього відбувається завершення процесу взаємодії TiAl з компонентами SiC та Si₃N₄ при напиленні, який не пройшов до кінця в процесі МХС порошків. Формування покриттів частинок з вищою температурою призводить до утворення структури покриттів з меншою пористістю, ніж при напиленні вихідного порошку TiAl.

При напиленні покриття TiAl-SiC внаслідок фазових перетворень замість потрійної фази карбіду Ti₃AlC утворюється MAX–фаза Ti₃AlC₂. У покриттях обох систем присутня вихідна фаза TiAl і фаза Ti₅Si₃, вірогідність утворення якої передбачена термодінамічними розрахунками.



Рисунок 6.31 — Рентгенограми НПГПН-покриттів: a — TiAl-SiC; δ — TiAl-Si₃N₄

Середня мікротвердість покриттів TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄ становить 5980 ± 800 та 5650 ± 1040 МПа відповідно, що співпадає з найбільш ймовірними значеннями мікротвердості на варіаційних кривих розподілу значень мікротвердості (рис. 6.32).



Рисунок 6.32 – Варіаційні криві розподілу значень мікротвердості НПГПН – покриттів: *a* – TiAl-SiC, *б* – TiAl-Si₃N₄

Зведені результати дослідження НПГПН–покриттів наведено у табл. 6.14. У таблиці для порівняння також наведено результати дослідження плазмових покриттів тих самих складів.

Таблиця 6.14 – Результати дослідження НП	ГПН–покриттів та плазмових покриттів
TiAl-SiC та TiAl-Si ₃ N ₄	

	Метод та режим	HV _{0,05} ,	Π %	Фазовий
Склад, мас. /0	напилення	IM HV _{0,05} , MIIa II, 9 $MIIa$ II $MIIa$ II $MIIa$ II $MIIa$ II $MIIa$ II $MIIa$ II $MIIa$ III $MIIa$ III $MIIa$ III $MIIa$ III $MIIa$ III $MIIa$ III $MIIa$ IIII $MIIA$ IIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIII	11, 70	склад
88TiAl–12SiC	НПГПН: I=230A; U=380B; Q _{пов.} =20–21м ³ /г; L=150–160 мм	5980±800	3	TiC, Ti ₃ Al, TiAl, Ti ₅ Si ₃ , Ti ₃ AlC ₂
	ДПДН: I=600A; U=40B; QAr+N ₂ =50л/хв; L=80мм	6080±1300	17–18	TiAl, TiAl ₃ , TiC, Ti ₅ Si ₃ , Ti ₃ AlC, TiO ₂
92T: A1 175: N	НПГПН: I=230A; U=380B; Q _{пов.} =20–21м ³ /г; L=150–160 мм	5650±1040	4	TiN, Ti ₅ Si ₃ , TiAl, Ti ₂ Al, TiO ₂
0511A1-17513194	ДПДН: I=600A; U=40B; QAr+N ₂ =50л/хв; L=80мм	5660±720	12–14	TiN, Ti₅Si₃, Ti₂Al, TiO

При порівнянні покриттів TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄, отриманих плазмовим напиленням і методом НПГПН, встановлено, що при НПГПН формуються покриття з більш щільною та однорідною структурою. Це пов'язано з тим, що при НПГПН частинки мають більшу кінетичну енергію, внаслідок чого збільшується ступінь їх деформації при формуванні шару, що забезпечує меншу пористість покриття.

При порівнянні даних РСФА суттєвих відмінностей у фазовому складі покриттів, отриманих плазмовим і НПГПН напиленням, не виявлено. У разі системи TiAl-SiC при НПГПН у покритті формується MAX-фаза Ti₃AlC₂, тоді як при плазмовому напиленні в покритті відзначається наявність потрійної фази карбіду Ti₃AlC. У випадку системи TiAl-Si₃N₄ основна відмінність у покриттях, напилених методами НПГПН та плазмового напилення, полягає лише у стехіометричному складі алюмінідів титану. Так, у СВГПН–покритті формуються інтерметалідні фази TiAl і Ti₂Al, тоді як у плазмовому покритті відзначається наявність лише фази Ti₂Al.

Мікротвердість покриттів TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄, отриманих плазмовим напиленням і методом НПГПН, також відрізняється несуттєво, оскільки вони мають подібний фазовий склад.

6.3.2 Нанесення покриттів із металопорошкових дротів

6.3.2.1. Інтерметалідні покриття системи Fe-Al

Напилення інтерметалідних покриттів методом ВПДН проводили на установці PLAZER 30-PL-W (табл. 2.9) з ПД Fe-Al (рис. 2.6 *a*), який використовувався як анод плазмової дуги.

Для аналізу процесу формування покриттів при розпиленні порошкового дроту Fe-Al в умовах ВПДН та вибору оптимального режиму напилення для вивчення структури та виз начення властивостей покриття було використано метод математичного планування експерименту з застосуванням двоблочної матриці повного факторного експерименту 2³. Факторами були обрані дистанція напилення (*h*) і витрата плазмоутворюючого газу – повітря (*Q*_{пов}).

Визначальною характеристикою блоків була сила струму (*I*). Блок експерименту №1 проводили при *I*=180 A, блок №2 – 230 A. Для підтримки осесиметричного потоку частинок при підвищенні сили струму швидкість подачі порошкового дроту становила 4,8 м/хв при *I*=180A і 6,0 м/хв при *I*=230 A. Внесок потужності на одиницю маси дроту складав 2,3–2,35 кВт·хв/м).

Матриця експерименту представлена в табл. 6.15.

		Фактори	
№ дослідження	Дистанція напилення <i>h</i> , мм	Витрата плазмоутворюючого газу $Q_{\text{пов}}$, м 3 /год	Сила струму <i>I</i> , А
1	150	40	
2	220	40	190
3	150	45	180
4	220	45	
5	150	40	
6	220	40	220
7	150	45	230
8	220	45	

Таблиця 6.15 – Матриця експерименту

Вивчення впливу параметрів ВДПДН на структуру та властивості отриманих Fe-Al-покриттів проводили шляхом дослідження мікроструктури, фазового складу, визначення мікротвердості та пористості покриттів. Мікроструктура і рентгенограми покриттів залежно від режимів ВДПДН наведені на рис. 6.33–6.36.



режим № 1

режим № 2

режим № 3



режим № 4

Рисунок 6.33 – Мікроструктура покриттів із порошкового дроту Fe-Al, нанесених методом ВПДН при *I*=180 А



режим № 5



режим № 6



режим № 7



режим № 8

Рисунок 6.34 – Мікроструктура покриттів із порошкового дроту Fe-Al, нанесених методом ВПДН при *I*=230 A



Рисунок 6.35 – Рентгенограми покриттів з порошкового дроту Fe-Al, нанесених методом ВПДН при *I*=180 A



Рисунок 6.36 – Рентгенограми покриттів з порошкового дроту Fe-Al, нанесених методом ВПДН при *I*=230 A

Аналіз отриманих даних дозволяє зробити такі висновки (табл. 6.16):

1. Основною фазою у всіх зразках є інтерметалід Fe₃Al, що є саме тією фазою, яку передбачали отримати в покритті.

2. Наявність невеликої кількості алюмінію, який не прореагував, і слідів його оксидів виявлена практично у всіх зразках.

3. У всіх зразках є невелика кількість заліза, що не прореагувало. Залізо в покриттях знаходиться у вигляді двох модифікацій α і γ. Вміст α-Fe в 1,5–5 разів вищий за γ-Fe, за винятком зразка, отриманого на режимі № 6, де вміст γ-Fe майже в 7 разів перевищує α-Fe.

4. Незначний вміст оксидів заліза, тип яких залежить від режиму напилення. Так, при мінімальних витратах аргону (зразки №1 та №2) виявлено оксид заліза FeO (вюстит), який утворюється при температурах 700 і 800 °C. Збільшення витрат аргону і сили струму призводить до утворення оксидної фази Fe₃O₄ (магнетит), яка є найбільш стійкою у з'єднанні заліза з киснем. Сліди Fe₂O₃ (гематиту), який утворюється при температурах 600–900 °C, виявлено у зразках з максимальними витратами аргону.

Виходячи з результатів аналізу фазового складу покриттів і їх мікротвердості, можна припустити:

в результаті подрібнення гранул відбувається збільшення ступеня повноти взаємодії компонентів порошкового дроту з утворенням інтерметаліду, оскільки РСФА виявляє наявність у покритті вільних γ-Fe- та Al включень;

б) відмінність у розвитку процесу формування твердого розчину Al в α Fe (відношення α/γ за даними РСФА (табл. 6.16));

в) підвищення тепловкладення в газовий струмінь (I/Q зростає від 4,0–4,5 до 5,1–5,75) призводить до перегріву частинок та утворення оксидних фаз (Al₂O₃; Fe₃O₄; Fe₂O₃).

Аналізуючи мікроструктуру покриттів, можна відзначити, що збільшення величини сили струму від 180А до 230А призводить до зростання щільності та однорідності покриттів (рис. 6.33 та 6.34). Тому для отримання покриття методом ВПДН з найкращим комплексом показників якості було обрано режими 5, 7 і 8 (табл. 6.16).

Таблиця 6.16 – Характеристики	покриттів	Fe-Al,	отриманих	впдн	залежно	від
режиму напилення						

Мікротвердість НV _{0,05} , МПа		ердість МПа	Фазовий склад	Пористість, об.%
	$H_{\mu}^{\text{ cp.}}$	H_{μ}^{max}		
1	2930±848	6795	Fe ₃ Al; α–Fe; γ–Fe (α:γ ~ 1;5); Al; сліди: FeO; Al ₂ O ₃	3–3,5
2	3058±721	9887	Fe ₃ Al; α–Fe; γ–Fe (α:γ ~ 2); Al сліди: FeO; Al ₂ O ₃	3–4
3	2742±514	3575	Fe ₃ Al; α–Fe; γ–Fe (α:γ > 2); Al; Fe ₃ O ₄ ; Al ₂ O ₃ ; сліди: FeO; Fe ₂ O ₃	2–2,5
4	2927±552	13100	Fe ₃ Al; α–Fe; γ–Fe (α:γ ~ 5); Al; Fe ₃ O ₄ ; сліди: Al ₂ O ₃ ; FeO; Fe ₂ O ₃	2–2,5
5	3024±761	4635	Fe ₃ Al; α–Fe; γ–Fe (α:γ ~ 2;5); Al; сліди: Al ₂ O ₃ ;FeO; Fe ₃ O ₄	1,5
6	2888±766	4418	Fe ₃ Al; γ –Fe; α –Fe (γ >> α); Al; Fe ₃ O ₄ ; Al ₂ O ₃	2–3
7	2930±656	4221	Fe ₃ Al; α -Fe; γ -Fe (α >> γ); Al; Fe ₃ O ₄ ; Al ₂ O ₃	2
8	2723±880	5807	$Fe_{3}Al; \alpha-Fe; \gamma-Fe (\alpha:\gamma \sim 4;5); Al;$ $Fe_{3}O_{4}; Al_{2}O_{3}; Fe_{2}O_{3}$	2

При нанесенні покриттів у цих умовах постійним показником процесу було питоме тепловкладення потужності дуги в одиницю розпилюваного матеріалу –

 $2,35 \frac{\kappa Bm \cdot rod}{M_{dpomy}}$, яке характеризує стадію плавлення дроту у області дуги. Другий

показник, що характеризує нагрівання частинок напилюваного матеріалу, пов'язаний з температурою газового струменя. Оцінка можливого тепловкладення в одиницю об'єму плазмоутворювального газу може бути розрахована за допомогою рівняння $\frac{IU}{Q}$. Ця величина становить 0,345 $\frac{\kappa Bm \cdot cod}{M^3}$ (експеримент 5),

0,307 $\frac{\kappa Bm \cdot cod}{m^3}$ (експерименти 7 і 8). Як показник процесу розпилення, що враховує тривалість перебування частинок в об'ємі плазмового струменя, приймається співвідношення дистанції напилення з витратою газу, який пов'язаний зі швидкістю газового струменя – $\frac{h}{Q}$. Значення цього показника становить – 3,75 (№5); 3,3 (№7); 4,9 (№8).

Таким чином, експеримент №5 може характеризуватись умовами підвищення термічної активності плазмового струменя при малій дистанції напилення – 150 мм.

В умовах експерименту №7 знижене тепловкладення в струмінь 0,307 <u>кВт.год</u> у комбінації зі збільшеним часом перебування частинок завдяки підвищеній швидкості струменя обмежує ступінь нагрівання напилюваних частинок.

При проведенні експерименту №8 збільшення часу перебування частинок в струмені в поєднанні зі зниженням термічної активності струменя створює умови розвитку процесів окиснення напилюваного матеріалу, що відображено в результатах фазового аналізу (табл. 6.16).

Зниження ступеня нагрівання частинок впливає на вигляд сплетів, отриманих у процесі напилення на режимах №5, №7 та №8 (рис. 6.37).

Таким чином, на підставі результатів проведеної роботи режимом напилення, який є найбільш сприятливий для формування в умовах ВПДН FeAl-покриттів при розпиленні ПД Fe-Al, слід вважати: сила струму – 230 A; витрати повітря – 40 л/хв; дистанція напилення – 150 мм; швидкість подачі дроту – 6 м/хв.



Рисунок 6.37 – Сплети (×400), отримані розпиленням порошкового дроту Fe+Al в умовах ВПДН: *a* – на режимі 5, *б* – на режимі 7, *в* – на режимі 8

В цих умовах отримано покриття, що містить основні фази Fe₃Al та α-Fe зі слідами оксидів, при пористості 1,5 об% та мікротвердості 3024±761 МПа.

6.3.2.2. Металокерамічні покриття

Характеристики ПД і режими ВПДН металокерамічних покриттів наведені в табл. 6.17.

		Те	ехнологічні параметри ВП	ДН
No	Напориоран ПЛ	Сила	Витрати	$L_{ m д}$, мм
J1 <u>≃</u>	Паповнювач ПД	струму <i>I</i> ,	плазмоутворюючого	
		Α	газу $Q_{ m n}$, нм 3 /год	
1	100% WC	210		
2	10070 110	240		
3	99 5% WC+0 5% ZrO2	210		
4	<i>JJ</i> , <i>JN</i> W C+0, <i>JN</i> Z IO <u>2</u>	240		
5	99 5% WC+0 5% NbC	210	45	150
6	<i>уу</i> , <i>у</i> , <i>о</i> то сто, <i>у</i> ло то с	240		150
7	100% WC–Co	240		
8	100% B ₄ C	250		
9	99 5% B ₄ C+0 5% ZrO ₂	210		
10	<i>y</i> ,	240		

Таблиця 6.17 – Базові технологічні параметри

а. Структура та фазовий склад плазмових покриттів, отриманих з ПД з наповнювачем WC. Покриття, отримані з ПД з наповнювачем WC, були напилені при силі струму плазмотрона 210 і 240 А. В результаті металографічних досліджень встановлено, що структура покриттів в основному ламелярна, ламелі мають високі значення фактора форми, який становить 5–14 при *I*=210 A і 7–20 при *I*=240 A (рис. 6.38). У покриттях присутня оксидна складова, переважно у вигляді тонких прошарків товщиною до 1 мкм по межах ламелей на основі заліза. Зрідка реєструються оксидні частинки розміром до 6 мкм всередині ламелей.



Рисунок 6.38 – Мікроструктура покриттів з ПД Fe-WC: *a* – *I*=210 A; *б* – *I*=240 A

Після травлення в реактиві Муракамі (рис. 6.39 *a*) в покритті реєструються ламелі бежевого і блакитного кольорів, збагачені легуючими елементами, рівномірно розподілені в феритній матриці. Їх кількість становить ~ 20 об%, а мікротвердість – 6,42±1,32 ГПа. Найбільші ламелі мають довжину до 260–280 і ширину 12–32 мкм. Структура ламелей на основі заліза добре проявляється після травлення в реактиві Ніталя. При цьому низьколеговані ділянки проявляються сильніше, набуваючи різні відтінки сірого кольору, а найбільш леговані ламелі залишаються світлими. У той же час, при травленні в реактиві Муракамі, ці ламелі мали бежевий або блакитний колір (рис. 6.39 *б*). Мікротвердість низьколегованих

ділянок становить 3,13±0,4 ГПа, а середня мікротвердість покриття – 4,48±1,50 ГПа.



Рисунок 6.39 – Мікроструктура покриття, отриманого з порошкового дроту з наповнювачем WC: *a* – травлення в реактиві Муракамі; *б* – травлення в реактиві Ніталя

Елементний розподіл по об'єму в покриттях залежно від режимів нанесення ПД наведено на рис. 6.40–6.42.



Carbon Ka1_2, Tungsten La1, Oxygen Ka1, Manganese Ka1, Iron Ka1

б

Рисунок 6.40 – Електронно-зондовий аналіз покриттів з ПД Fe-WC: *a* – *I*=210 A; *б* – *I*=240 A

· Jone				
1 3 9-	Spectrum	C	0	Mn
Statement Statement	Spectrum 1	3,09	1,28	0,09
2 Production	Spectrum 2	2,9	1,19	0,23
	Spectrum 3	4,61	1,29	0,15
Summer Summer	Spectrum 4	3,74	1,87	0,18
The County of th	Spectrum 5	12,46	3,59	0,03
approximation of the second se	Spectrum	С	0	Mn
a contraction of the	Spectrum 1	4 33	5 78	0.17
	Spectrum 2	3,66	0,10	0,46
A CONTRACTOR OF THE OWNER	Spectrum 3	3,58	6,11	0,16
	Spectrum 4	4,82	5,36	0,19
	Spectrum 5	3,09	6,16	0.09
and the second se	the second s			and the second second

Spectrum	С	0	Mn	Fe	W	Total
Spectrum 1	4,33	5,78	0,17	73,59	16,13	100
Spectrum 2	3,66		0,46	95,88		100
Spectrum 3	3,58	6,11	0,16	73,96	16,19	100
Spectrum 4	4,82	5,36	0,19	75,27	14,36	100
Spectrum 5	3,09	6,16	0,09	73,36	17,3	100

Fe

84.09

19.32

63.2

.09

23 15

18

Total

100

100

100

100

W

11.59

74,63

31,01

75,06 20,48

03 52,76 31,16 100

Рисунок 6.41 – Вміст елементів в локальних ділянках покриття (I=210 A), визначений методом РСМА

Street Street	Spectrum	С	0	Fe	W	Total
Contraction of the second	Spectrum 1	16,9	3,46	45,6	34,02	100
	Spectrum 2	6,7	2,11	78	13,2	100
	 Spectrum 3 	3,29	1,52	82,6	12,63	100
	Spectrum 4	4,89	1,9	71	22,18	100
The second a second a	Mean	7,94	2,25	69,3	20,51	100

Рисунок 6.42 – Вміст елементів в локальних ділянках покриття (I=240 A), визначений методом РСМА

Як показує досвід ПДН, для досягнення високих експлуатаційних властивостей покриттів, що містять WC, необхідно, щоб вони містили якомога більшу частку монокарбіду вольфраму і мали досить високу міцність зв'язку з матрицею. Це визначається можливістю звести до мінімуму при напиленні процеси декарбідування $(2WC=W_2C+C; W_2C=2W+C)$, окиснення (WC+O₂=W+CO₂), відновлення воднем (WC+2H₂=W+CH₄) [358].

За даними РСФА (рис. 6.43) основною фазою покриття є а-Fe (70,7%) зі збільшеним параметром ОЦК гратки a = 2,8791 Å, оксидна фаза – FeO (15,0%) з

параметром ґратки a = 4,2830Å. У покритті реєструється 10,5% ү–Fe (параметр ГЦК ґратки a = 3,6172Å), вихідний карбід вольфраму WC (1,2%) і чистий W (2,6%).



Рисунок 6.43 – Результат РСФА покриття, отриманого з ПД Fe–WC

Відсутність у покритті, отриманому з ПД з наповнювачем WC, карбідних фаз і, як наслідок, невисока його мікротвердість, пояснюється тим, що в плазмовій дузі відбуваються вищезгадані процеси розкладу вихідних карбідів (WC, W₂C). При цьому карбіди не встигають вступити в реакцію взаємодії зі сталевою оболонкою дроту з утворенням подвійних η-карбідів. Проте, в процесі напилення відбувається збагачення матриці на основі α -заліза, легуючими елементами, про що свідчить підвищення мікротвердості покриття в 3 рази порівняно з мікротвердістю вихідної оболонки дроту, що становить $HV=1,55\pm0,7$ ГПа (розділ 2.1.2).

б. Структура та фазовий склад плазмових покриттів, отриманих з ПД з наповнювачем WC+0,5 % ZrO₂. Режими нанесення покриттів з використанням ПД з наповнювачем WC з додаванням наномодифікатора ZrO₂ наведено в табл. 6.17.

Металографічні дослідження показали, що при напиленні сформувалися щільні покриття, без тріщин і розшарувань, з хорошим приляганням до основи. Структура покриттів переважно тонколамелярна, округлі частинки діаметром 10– 30 мкм зустрічаються рідко (рис. 6.44–6.47). На межах ламелей і округлих частинок спостерігаються оксидні прошарки розміром 0,2–1,0 мкм та округлі оксидні частки діаметром від 1 до 50 мкм. Оксидні ламелі товщиною 2–5 мкм частіше спостерігаються в покритті при 210 А. Після хімічного травлення в Муракамі виявлена карбідна складова. Карбідні ламелі забарвилися в коричневий і блакитний колір. Кількість оксидних ламелей в покриттях різний і становить 15 і 30 об.% відповідно при 210 А та при 240 А. Для обох режимів напилення фактор форми ламелей знаходиться в межах 5–20 (рис. 6.44). Мікротвердість ламелей залежно від режимів напилення становить 5,77±0,58 та 6,60±1,19 ГПа для 210 А і 240 А відповідно. Мікротвердість ламелей на основі заліза складає 2,52±0,47 ГПа, а середня мікротвердість покриттів становить приблизно 4,50±1,12 ГПа.

За результатами РСФА основними фазами є α -Fe, FeO, Fe₃W₃C. У покритті, отриманому при великих значеннях струму плазмотрона, крім цих фаз, зафіксовано невелику кількість γ -Fe (рис. 6.48).



Рисунок 6.44 – Мікроструктура плазмових покриттів, отриманих з ПД Fe–(WC+0,5 ZrO₂): *a*, *b* – *I*=210 A; *b*, *c* – *I*=240 A

00 µm

г

00 um

в



Manganese Ka1, Zirconium La1, Tungsten La1, Oxygen Ka1, Iron Ka1

а

б

Рисунок 6.45 – Електронно-зондовий аналіз покриттів з ПД Fe–(WC+0,5%ZrO₂): *a* – *I*=210 A; *б* – *I*=240 A

. a Andrew State	Spectrum	С	0	Mn	Fe	Zr	W	Total
Contract of Contract of Contract	Spectrum 1	3,22	6,65	0,2	78,41		11,51	100
	Spectrum 2	2,95		0,82	96,23			100
	Spectrum 3	2,85	5,26	0,27	78,81	0,23	12,58	100
The second second	Spectrum 4	2	6,27		86,51		5,22	100
	Spectrum 5	3,5	5,22		76,01	0,51	14,76	100
the second second	Max.	3,5	6,65	0,82	96,23	0,51	14,76	
47.00 March 100	Min.	2	0	0	76,01	0	0	
	Spectrum	С	0	Mn	Fe	Zr	W	Total
Street States	Spectrum 1	3,61	1,17	0,14	76,04	0,32	18,73	100
	Spectrum 2	2,38	2,73		82,71	0,39	11,79	100
Stratige Strates	Spectrum 3	5,39	2,02		49,95	0,69	41,95	100
	Spectrum 4	4,74	3,72		34,79	0,8	55,96	100
A CONTRACT OF A	Spectrum 5	1,99	2,65	0,17	84,76	0,56	9,87	100
and the second sec	Spectrum 6		21,16	0,21	67,7	0,29	10,64	100
	Max.	5,39	21,16	0,21	84,76	0,8	55,96	
The state of the s	Min.	0	1,17	0	34,79	0,29	9,87	

Рисунок 6.46 – Вміст елементів в локальних ділянках покриття (*I*=210 A), визначений методом РСМА

Contraction of the second second	Spectrum	0	Mn	Fe	Zr	W	Total
	Spectrum 1	5,72	0,13	78,5	0,37	15,28	100
	Spectrum 2		0,66	99,34			100
The second second	Spectrum 3	5,57	0,13	78,43	0,5	15,37	100
ن ایش ایشا	Spectrum 4	6,37		74,14	0,39	19,1	100
	Max.	6,37	0,66	99,34	0,5	19,1	
	Min.	0	0	74,14	0	0	
wat is a start of the start of	Spectrum	С	0	Fe	Zr	W	Total
Carlin 1	Spectrum 1	2,4	2,71	82,09	0,37	12,43	100
SCHOOL SCHOOL	Spectrum 2	2,45	3,38	84,37		9,8	100
And the second s	Spectrum 3	7,08		1,2		91,73	100
disease disease	Spectrum 4	7,83	1,01	2,45		88,71	100
	Spectrum 5	1,38	20,41	65,54	0,43	12,23	100
The second second	Spectrum 6	5,06	3,36	69,95	0,3	21,33	100
and a start	Spectrum 7	3,77	2,17	66,28	0,64	27,15	100
- Statement	Spectrum 8	3,75	2,49	59,76	0,57	33,43	100

Рисунок 6.47 – Вміст елементів в локальних ділянках покриття (*I*=240 A), визначений методом РСМА



Рисунок 6.48 – Рентгенограма плазмового покриття, отриманого з порошкового дроту з наповнювачем WC + 0,5 ZrO₂, струм плазмотрона 240 A

в. Дослідження структури та фазового складу плазмових покриттів, отриманих з ПД Fe-(WC+0,5 %NbC). Режими нанесення ПД з наповнювачем WC і наномодифіктара NbC наведено в табл. 6.17.

Проведені дослідження показали, що отримані покриття характеризуються хорошим приляганням до основи, при цьому тріщин, розшарувань та інших дефектів не виявлено. Структура покриттів переважно ламелярна, по межах ламелей спостерігаються оксидні включення товщиною до 1 мкм. Округлі частинки діаметром від 7 до 35 мкм зустрічаються в покритті рідко (рис. 6.49–6.51). Ламелі мають високі значення фактора форми (3–19), що свідчить про гарне прогрівання напилюваного матеріалу.



Рисунок 6.49 – Мікроструктура плазмових покриттів, отриманих з ПД Fe-(WC+0,5 NbC): *a*, *b* – *I*=210 A; *b*, *c* – *I*=240 A. (*a*, *b* – не травлено; *b*–*c* – травлено)



Niobium La1, Tungsten La1, Oxygen Ka1, Manganese Ka1, Iron Ka1

a

б

Рисунок 6.50 – Електронно-зондовий аналіз покриттів з ПД Fe-(WC+0,5%ZrO₂): *a* – *I*=210 A; *б* – *I*=240 A

MANA-	and a
Contraction of the second	
tome.	(and a second s
THE REAL PROPERTY.	and the set
	Sectored .

Spectrum	С	0	Mn	Fe	W	Total
Spectrum 1	4,01	5,18		71,12	19,7	100
Spectrum 2	4,03	4,52		72,69	18,75	100
Spectrum 3	3,9	4,95		72,72	18,43	100
Spectrum 4	5,19	4,1		71,36	19,35	100
Spectrum 5	1,96		0,61	97,44		100



Spectrum	С	0	Fe	Nb	W	Total
Spectrum 1	4,39	3,5	37,26		54,86	100
Spectrum 2	4,13	2,97	23,58	0,45	68,88	100
Spectrum 3	3,76		63,86		32,38	100
Spectrum 4	2,31		86,54		11,14	100
Spectrum 5	5,3		63,46		31,24	100
Spectrum 6	5,93	3,37	14,85		75,84	100
Spectrum 7	2,64	22,69	60,1	0,68	13,88	100

Рисунок 6.51 – Вміст елементів в локальних ділянках покриття (режим *I*=210 A), визначений методом РСМА

TONUES	Spectrum	С	0	Mn	Fe	Nb	W	Total
	Spectrum 1	3,94	7,04	0,27	75,29	0,23	13,23	100
	Spectrum 2	3,02		0,4	96,58			100
interest 1	Spectrum 3	3,34	7,54	0,16	75,6		13,36	100
و السبية المسبية	Spectrum 4	4,49	7,18		75,22		13,11	100
Stratune -	Spectrum 5	4,11	6,68		77,57		11,64	100
		•						



Spectrum	С	0	Fe	Nb	W	Total
Spectrum 1	2,98	1,39	86,25		9,39	100
Spectrum 2	1,42	5	91,12		2,46	100
Spectrum 3	3,57	1,93	82,04		12,46	100
Spectrum 4	4,2	2,02	53,36		40,42	100
Spectrum 5	6,06	1,29	26,49	0,22	65,94	100
Spectrum 6	4,7	3,84	53,73		37,74	100
Spectrum 7	2,15	23,57	68,97	0,17	5,14	100
Spectrum 8	2,18	7,37	80,06		10,39	100

Рисунок 6.52 – Вміст елементів в локальних ділянках покриття (режим *I*=240 A), визначений методом РСМА

В обох покриттях спостерігаються дисперсні карбідні частинки WC, які підвищують мікротвердість. Сіра складова, яка є основою покриття, має мікротвердість 3,73±0,72 ГПа. Карбідні включення підвищують мікротвердість до 5,34±1,48 ГПа. Біла складова покриття, найбільш легована, має мікротвердість 4,67±0,57 ГПа, а білі ламелі з карбідними включеннями –6,54±1,23 ГПа. Підвищення мікротвердості білої складової вказує на високий рівень легування елементами порошкового наповнювача, такими як W, Nb, C (рис. 6.50–6.52). За результатами РСФА основними фазами покриття є α -Fe, FeO, WC, W. В покритті, отриманому при більшому значенні струму плазмотрона, зафіксована також невелика кількість γ -Fe (рис. 6.53). Мікротвердість покриттів становить 4,88±1,52 ГПа.



Рисунок 6.53 – Рентгенограма плазмового покриття, отриманого з порошкового дроту з наповнювачем WC+0,5 NbC при *I* = 240 A

г. Структура та фазовий склад плазмових покриттів, отриманих з ПД з наповнювачем WC-Co. Металографічні дослідження показали, що структура покриттів переважно тонколамелярна з включеннями частинок сферичної або округлої форми розмірами від 30 до 100 мкм, які розташовані хаотично (рис. 6.54– 6.56). Частина цих частинок є вихідним порошком наповнювача WC–Co з мікротвердістю 12,3±1,63 ГПа (рис. 6.54, спектр 4). Їхня кількість не перевищує 15 об.%. Після травлення покриття в реактиві Ніталя виявлені різні ділянки. Білі ділянки у вигляді ламелей і округлих частинок мають мікротвердість 6,49±1,02 ГПа і, ймовірно, є найбільш легованою частиною структури. У деяких білих ділянках спостерігаються карбідні включення, що підвищує мікротвердість до 8,40±1,41 ГПа. Ділянки світлосірого і темно-сірого кольору, ймовірно, є евтектичною сумішшю твердого розчину на основі α –Fe і карбідної складової (рис. 6.54–6.56). Середня мікротвердість покриття становить 6,59±2,48 ГПа.

За результатами РСФА (рис 6.57) основними фазами покриття ϵ : α -Fe (84%) зі збільшеним параметром ОЦК ґратки a = 2,8950Å, потрійні карбіди Co₃W₉C₄ (a=7,8193 і b=7,8696 Å) і Co₃W₃C (a=10,9741 Å) – 4,4 і 3,9% відповідно, а також карбіди вольфраму WC (4,0%) і W₂C (3,7%) з параметрами ґраток: a=2,9059; b=2,8358 і a=5,1866; b=4,7282 відповідно.



Рисунок 6.54 – Мікроструктура плазмового покриття, отриманого з порошкового дроту з наповнювачем WC-Co

	Spectrum	С	Mn	Fe	W	Total
	Spectrum 1	2,57	0,41	97,01		100
	Spectrum 2	6,37	_	72,7	20,93	100
	Spectrum 3	9,68	_	57,69	32,64	100
	Max.	9,68	0,41	97,01	32,64	
	Min.	2,57	0	57,69	0	
	Spectrum	С	Mn	Fe	W	Total
TA	Spectrum 1	3,21	-	82,59	14,2	100
Control Control	Spectrum 2	3,99	-	62,44	33,57	100
	Spectrum 3	6,84	-	1,31	91,85	100
Roman . Not Cal	Spectrum 4	18,27	_		81,73	100
	Max.	18.27	0	82.59	91.85	

Рисунок 6.55 – Вміст елементів в локальних ділянках покриття (режим *I*=240 A), визначений методом РСМА

Min.

3,21

0

0

14,2



Carbon Ka1_2, Tungsten La1, Iron Ka1

Рисунок 6.56 – Електронно-зондовий аналіз покриттів з ПД Fe-(WC-Co)



Рисунок 6.57 – Рентгенограма плазмового покриття, отриманого з порошкового дроту з наповнювачем WC-Co

У досліджуваному покритті, завдяки тому, що частинки карбіду вольфраму розташовувалися всередині кобальтової зв'язки, вдалося частково зберегти вихідні карбіди. Крім того, в результаті міжфазної взаємодії компонентів дроту утворилися подвійні карбіди Co_3W_3C і $Co_3W_9C_4$ (рис. 6.57). Ці карбідні фази, перебуваючи в залізній матриці (яка переважає за кількістю) утворюють бездефектні, добре прилеглі до основи покриття, з мікротвердістю, яка перевищує мікротвердості оболонки дроту більш ніж у 4 рази.

д. Структура та фазовий склад плазмових покритив, отриманих з ПД з наповнювачем B4C i B4C+ZrO2. У покриттях, нанесених за режимами, наведеними в табл. 6.17, спостерігається шарувата, дискретна, неоднорідна структура, що складається переважно з окремих сплюснутих частинок (ламелей), округлих частинок і оксидних включень. Великий фактор форми ламелей обумовлений значною їх деформацією при формуванні покриттів, що сприяє зменшенню пористості. Частинки округлої форми, ймовірно, застиглі в процесі напилення, порушують ламелярну структуру і сприяють утворенню пор. Характеристика покриттів наведена в табл. 6.18.

Таблиця 6.18 – Характеристика покриттів, отриманих ВПДН металопорошкових дротів

N⁰	Хімічний склад наповнювача, мас.%	Фазовий склад (РСФА)	П, об.%	Мікротвердість, ГПа
8	100 B ₄ C	Fe ₃ B – 62,4; α– Fe – 37,6	1,0	6,76±1,22
9	99,5 B ₄ C+0,5 ZrO ₂	α–Fe – 86,9; γ–Fe – 5,1; FeO – 7,9; сліди Fe ₃ (C,B)	1,5	4,00±1,19
10		Fe ₃ B – 63,3; α–Fe – 36,7	1,0	6,86±2,10

Примітка: Постійні параметри напилення: U=60B; $Q_{пов..}=45$ л/хв; $Q_{Ar}=30$; L=175 мм

В покритті, отриманому з ПД з наповнювачем B_4C фактор форми ламелей становить 6–7, в яких спостерігаються темні включення сферичної форми діаметром 10–40 мкм і неправильної форми, що є вихідним карбідом бору, який не прореагував зі сталевою оболонкою дроту (рис. 6.58 *a*). Також спостерігаються

тонкі оксидні включення товщиною 0,1–0,5 мкм сірого кольору на межах ламелей та невеликі оксидні частки діаметром 1–10 мкм (рис. 6.58 б, в). Після травлення шліфа в реактиві Ніталя встановлено, що структура покриття переважно тонколамелярна з фактором форми 3–25. Білі ламелі та сферичні частинки діаметром 10–30 мкм мають найвищу мікротвердість до 12,5 ГПа і, ймовірно, є аморфною складової покриття. При великому збільшенні встановлено, що сірі ламелі складаються з дрібнодисперсних округлих і пластинчастих включень боридів або карбоборидів в матриці на основі заліза, тобто мають двофазну структуру (рис. 6.58–6.59). Мікротвердість сірих ламелей становить 5,71±1,22, а світло-сірих – 7,89±1,35 ГПа, що пояснюється їх легуванням. Загальна мікротвердість покриття становить 6,76±1,22 ГПа.

За результатами РСФА (рис. 6.60 *a*; табл. 6.18) встановлено, що фазовий склад покриття такий: переважаючою фазою є борид заліза Fe₃B з параметрами гратки *a*=5,3686, *s*=6,6785, *c*=4,4631 Å; твердий розчин на основі α -Fe міститься в меншій кількості. На рентгенограмі спостерігається «гало» в кутовому інтервалі 39°≤2 θ ≤50° і 79°≤2 θ ≤85°, що свідчить про наявність аморфної фази в покритті.

Додавання до наповнювача B_4C тугоплавкого наномодифікатора ZrO_2 дозволило отримати щільні, бездефектні покриття на обох режимах (табл. 6.17). Структура покриттів переважно ламелярна з оксидними прошарками по межах ламелей (рис. 6.61–6.63). У покритті, отриманому при силі струму 210 А, вона в основному складається з великих ламелей з малим фактором форми – 4–7 та сферичними включеннями діаметром 30–75 мкм. Покриття характеризується великою кількістю оксидної складової (рис. 6.61 *б*, *в*; 6.62). Збільшення сили струму (*I*=240 A) призводить до зменшення кількості частинок сферичної форми і формування тонколамелярної структури з фактором форми – 5–17 (рис. 6.61 *г*, д). Оксидна складова реєструється у вигляді окремих частинок округлої і неправильної форми, а також прошарків на межах ламелей (рис. 6.61 *г–е*; 6.63).


Рисунок 6.58 – Мікроструктура плазмового покриття, отриманого з порошкового дроту з наповнювачем B₄C: 1 – *HV*=10,90±1,18 ГПа; 2 – *HV*=7,89±1,35 ГПа; 3 – *HV*=5,71±1,22 ГПа

A. A.	Spectrum	В	С	Fe	Total
	Spectrum 1	_	2,15	97,85	100
	Spectrum 2	_	6,72	93,29	100
A CAR	Max.	0	6,72	97,85	
	Min.	0	2,15	93,29	
the ment	Spectrum	В	С	Fe	Total
A Contract	Spectrum 1		2,56	97,44	100
- J - J	Spectrum 2		2,46	97,54	100
Contra 2	Spectrum 3	24,7	17,44	57,85	100
	Spectrum 4		7,71	92,29	100
	Max.	24,7	17,44	97,54	
	Min	0	2.46	57.85	

Рисунок 6.59 – Вміст елементів в локальних ділянках покриття з ПД Fe-B₄C, визначене методом РСМА



Рисунок 6.60 – Рентгенограми плазмових покриттів, отриманих з порошкових дротів з наповнювачами: *a* – B₄C; *б* – B₄C+ZrO₂ (*I*=210 A)



Рисунок 6.61 – Мікроструктура плазмових покриттів, отриманих з ПД з наповненням B₄C+ZrO₂: *I*=210 A(a, b, e) і 240 A (c, d, e); a, c- не травлено; b, b, d, e – травлено

д

г

×	Spectrum	В	0	Mn	Fe	Zr	Total
angatal and a second	Spectrum 1	_	4,5	0,25	95,25		100
- all - illington	Spectrum 2	_	0,72	1,35	97,93	_	100
	Spectrum 3	_	3,43	0,18	96,4	_	100
The second second	Spectrum 4	_	3,34	_	96,66	_	100
and the	Spectrum 5	_	2,82	-	97,18	_	100
The second second	Max.	0	4,5	1,35	97,93	0	
18ge	Min.	0	0,72	0	95,25	0	
2	Spectrum	В	0	Mn	Fe	Zr	Total
2	Spectrum 1	_	26,23	0,15	73,62	_	100
A A	Spectrum 2	25,25	2,64	0,15	71,66	0,3	100
	Spectrum 3	_	7,56	_	92,44	_	100

Рисунок 6.62 – Вміст елементів в локальних ділянках покриття, отриманого при струмі плазмотрона 210 А, визначене методом РСМА

25,25

0

6,81

26,23

2,64

0,15

0

93,19

93,19

71,66

0,3

0

100

Spectrum 4

Max.

Min.

е

1000	Spectrum	В	С	0	Mn	Zr	Fe	Total
in a set	Spectrum 1	_	3,71	1,75	0,1	-	94,44	100
	Spectrum 2	13,64	11,55	1,96	0,15		72,69	100
CONTRACT.	Spectrum 3	8,9	11,19	3,31	0,06	-	76,54	100
· · · · · · ·	Spectrum 4	_	3,42	1,37	0,25	-	94,96	100
THE SAME	Spectrum 5	_	2,43	2,73	_	-	94,84	100
Time	Max.	13,64	11,55	3,31	0,25	0	94,96	
Ret	Min.	0	2,43	1,37	0	0	72,69	
and the second	Spectrum	В	С	0	Mn	Zr	Fe	Total
and the	Spectrum 1		33,5		_	65,38	0,85	100
	Spectrum 2	93,21			_		6,79	100
	Spectrum 3		29,61	23,59	_	1,02	45,78	100
Section -	Spectrum 4		3,43		_		96,57	100

Рисунок 6.63 – Вміст елементів в локальних ділянках покриття, отриманого при струмі плазмотрона 240 А, визначене методом РСМА

93.21

0

Max.

Min.

33,5

0

23,59

0

0

0

65,38

0

96,57

0.82

Покриття після травлення характеризується різними структурними складовими (від світлосірих до темносірих) (рис. 6.61 б, в, д, е). В тонких ламелях спостерігається структура зі спрямованою кристалізацією або утворенням голчастої структури. Для більш товстих ламелей, а особливо для округлих частинок, характерна лита дендритна структура. Покриття сформоване досить великими ламелями.

У структурі покриттів реєструються світлі ламелі з високою мікротвердістю, ймовірно, аморфного типу, що характерно для системи Fe-B. Кількість таких ламелей 5 і 15 об.%, а їх мікротвердість варіюється в межах 5,98–8,41 ГПа і 6,44–11,45 ГПа для сили струму 210 А і 240 А відповідно. Загальна мікротвердість покриттів становить 4,00 ± 1,16 ГПа і 6,86±2,10 ГПа для сили струму 210 А і 240 А відповідно.

Добавка 0,5% тугоплавкого наномодифікатора ZrO₂ до складу наповнювача дроту підвищує мікротвердість покриття (табл. 6.17). За результатами РСФА, на фазовий склад покриттів впливає режим напилення. Так, при силі струму *I*=210 А

покриття має багатофазну структуру, яка складається з α -Fe, γ -Fe, FeO та слідів Fe₃(B,C). При збільшенні сили струму покриття набуває двофазну структуру, яка складається з борида заліза (Fe₃B) як основної фази та в меншій кількості твердого розчину на основі α -Fe (рис. 6.60 δ).

Висновки до розділу 6

1. Проаналізовано форму та ступінь деформації інтерметалідних частинок порошку системи Fe-Al, отриманих методом МХС, після їх проходження через плазмовий струмінь і зіткнення з основою. Встановлено, що в момент зіткнення частинок з основою вони перебувають у повністю розплавленому стані, в результаті чого сплети набувають форму диска. Ступінь деформації частинок залежить від сили струму. При збільшенні сили струму температура та швидкість плазмового струменя зростає на 5 та 15% відповідно, що призводить до зменшення поверхневого натягу та в'язкості розплавлених частинок та до збільшення імпульсного і напорного тисків, які діють на частинок на 5-10 %.

2. Проведено оцінку залишкових напружень інтерметалідних (FeAl, TiAl), керамічних (SiC, Si₃N₄) і металокерамічних (TiAl-SiC, TiAl-Si₃N₄) покриттів залежно від матеріалу основи (Fe, Ti, Al, Mg). Встановлено, що на залишкові напруження покриттів впливає значення КТР матеріалу основи. На основі проведених розрахунків можна зробити висновок, що в інтерметалідних покриттях на основі з титану та заліза можливе виникнення залишкових напружень розтягу, а на основі з алюмінію та магнію – залишкових напружень стискання, у керамічних покриттях на всіх типах основи можливе виникнення стискуючих напружень. Для металокерамічних покриттів на основі заліза, алюмінію та магнію можливе виникнення залишкових зростає зі збільшення вмісту керамічних складових. У випадку титанової основи для металокерамічних покриттів з вмістом керамічних складових ≤ 20 мас.% виникають напруження розтягу, а при збільшенні вмісту керамічних складових >20 мас.% в покриттях можуть виникати напруження стискання.

3. Досліджено вплив методів плазмово-дугового напилення (ДПДН та НПГПН) порошків, отриманих методом МХС, на мікроструктуру інтерметалідних (системи Fe-Al) та металокерамічні (TiAl-B₄C, BN, SiC, Si₃N₄) покриттів. Встановлено, що при ДПДН інтерметалідні покриття мають щільну і ламелярну мікроструктуру, яка сформувалася із повністю розплавлених і деформованих напилюваних частинок. При ДПДН металокераміних порошків формуються покриття з невисокою когезійною міцністю в результаті чого пористість покриттів становить 21–40%. Зменшення дистанції напилення від 120 до 80 мм дозволило зменшити об'єм пор, а також ступінь викришування і несуцільностей в покриттях TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄ від 21–23 об% до 12–17 об.%. Використання НПГПН дозволяє отримати інтерметалідні та металокерамічні покриття з однорідною цільною структурою і пористістю 3–4%.

4. За результатами РСФА встановлено, що при плазмово-дуговому напиленні інтерметалідних порошків системи Fe-Al, отриманих методом МХС, з використанням дозвукового витікання плазмового струменя, формуються покриття, основною фазою яких є інтерметаліди Fe₃Al, FeAl або Fe₂Al₅. При надзвуковому витіканні плазмового струменя фазовий склад покриттів складається з твердого розчину алюмінію в залізі та інтерметалідних фаз FeAl та Fe₃Al. Це вказує на те, що при надзвуковому напиленні процес кристалізації розплавлених частинок є швидким, і за цей час формування інтерметалідних фаз не відбувається повністю. Крім того, в результаті потрапляння частинок в кисневмісні області плазмового струменя в покриттях утворюються оксиди, і їх кількість, залежно від 40%. метолу напилення. може досягати Плазмово-дугове напилення металокерамічних порошків системи TiAl-HTC показало, що в отриманих покриттях, як при дозвуковому, так і при надзвуковому витіканні плазмового струменя, на рентгенограмах відсутні дифракційні лінії від неметалевих тугоплавких сполук (B₄C, BN, SiC та Si₃N₄), що вказує на завершення процесу взаємодії TiAl з компонентами НТС під час їх напилення. Отримані покриття мають багатофазну структуру і складаються, залежно від напилюваного порошку,

з інтерметалідних фаз (TiAl, Ti₂Al, TiAl₃), дисперсних включень (TiB₂, TiC, Ti₅Si₃, TiN, AlB₂, AlN, Ti₃AlC та Ti₃AlC₂) та оксиду TiO₂.

6. Вивчено вплив складу та методів напилення (ДПДН і НПГПН) на мікротвердість інтерметалідних і металокерамічних покриттів. Встановлено, що мікротвердість інтерметалідних Fe-Al покриттів зі зростанням вмісту залізу зменшується на 30% для ДПДН та на 6% для НПГПН покриттів. Використання магнію як легуючого компонента призводить до зниження мікротвердості покриття на 10–13%, тоді як при використанні титану мікротвердість збільшується майже в 2 рази. Різниця мікротвердості металокерамінчих покриттів, отриманих ДПДН і НПГПН, становить 5–6% і може бути результатом похибки вимірювання. Встановлено, що тип основи (AISI 1008, AA5154 та Grade 5) при ДПДН не впливає на значення мікротвердості і складає для TiAl-SiC покриттів – 5950–6310 МПа, а для TiAl-Si₃N₄ – 5420–5660 МПа.

7. Методом ВПДН з використанням плазмової дуги з анодом з Fe-Al отримано інтерметалідні покриття Fe₃Al з незначною кількістю оксидів алюмінію та заліза. Встановлено, що оптимальний режим ВПДН дозволяє отримати покриття з пористістю 1,5% і мікротвердістю більше 3000 МПа.

8. Використання керамічних порошків (WC: WC-Co) в якості наповнювачів в ПД дозволило отримати методом ВПДН металокерамічні покриття ламелярною структурою і пористістю 1,0-2,0%. Встановлено, що при 3 використанні WC як наповнювача в процесі напилення відбувається розкладання вихідного карбіду, в результаті чого мікротвердість покриттів становить 4,48±1,50 ГПа. Одночасно відбувається збагачення легуючими елементами матриці на основі заліза, що призводить до зростання мікротвердості покриття до 4,5 ГПа. При напиленні ПД з наповнювачем WC-Co формуються покриття, що складаються з залізної матриці та карбідних включень Со₃W₃C, Со₃W₉C₄, WC та W₂C, в мікротвердості покриття становить 6,59±2,48 ГПа. результаті чого При використанні В₄С як порошкового наповнювача основною фазою в покриттях є борид заліза (Fe₃B), а також частково відбувається аморфізація покриття. Мікротвердість покриття становить 6,76±1,22 ГПа.

9. Встановлено, що введення 0,5% тугоплавких наномодифікаторів (ZrO₂ або NbC) до наповнювачів WC і B₄C сприяє подрібненню структури покриттів і підвищенню мікротвердості на 10–12%.

РОЗДІЛ 7

ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ОТРИМАНИХ МАТЕРІАЛІВ І ПОКРИТТІВ, РОЗРОБЛЕННЯ ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ЇХ ПРАКТИЧНОЇ РЕАЛІЗАЦІЇ

7.1 Властивості металокерамічних та інтерметалідних покриттів залежно від характеристик матеріалів та умов технології плазмово-дугового напилювання

7.1.1 Мікроіндентування та механічні властивості

Мікроіндентування проводили на інтерметалідних і металокерамічних покриттях, отриманих ДПДН і ВПДН із порошків, які виготовлені методом МХС та з використанням ПД. Результати мікроіндентування зведено в табл. 7.1 та 7.2.

Перевірка величини фактору *K* у фундаментальному рівнянні індентування $\frac{H_{IT}}{E^*} = K \cdot \varepsilon_{es}$, де при використанні індентора Берковича теоретично має дорівнювати 3,256, показала, що за експериментальними даними всіх вимірювань для інтерметалідних покриттів значення *K* становило 3,246±0,11, а для металокерамічних – 3,227±0,01. Таким чином, відхилення від теоретичного значення складає менше ніж 1%, що підтверджує коректність проведеного експерименту та достовірність отриманих даних.

Згідно з методом оцінки структурного стану матеріалу, який базується на залежності твердості Н_{IT} від величини відносної позаконтактної пружної деформації є_{es}, запропонованого авторами роботи [206], матеріали можна класифіковані за типом структурного стану таким чином:

I – ε_{es}≤1,3%, де H_{IT} може досягати високих значень. У цій галузі знаходяться крупнокристалічні матеріали, переважно метали та сплави;

IIa – ε_{es}=1,3–3,0% зі значеннями H_{IT} від 2 до 6–7 ГПа, де знаходяться матеріали з мікрокристалічною структурою, розміри зерен якої можна визначити

оптичною мікроскопією До цієї групи відносяться однофазні та багатофазні метали та сплави, що пройшли термічну та механічну обробку;

IIб – ε_{es} =1,3–3,0%, але з твердістю H_{IT} >7–8 ГПа, де знаходяться матеріали, покриття та плівки з розмірами структурних елементів на нанорівні;

III – ε_{es}=3,0–5,56%, до якої відносяться матеріали, у яких частково або повністю відсутня чітко виражена кристалічна структура, такі як матеріали з квазікристалічною, аморфно-нанокристалічною та рентгеноаморфною структурою.

Карта типів структурних станів отриманих покриттів представлена на рис. 7.1.

Таблиця 7.1 – Механічні властивості інтерметалідних покриттів, отриманих методами ДПДН та ВПДН (виміряні методом мікроіндентування)

Режим напилення*)	Тип покриття	Н _{IT} , ГПа	<i>Е</i> , ГПа	ε _{es} , %	Н _{IT} /Е [*] , ГПа	σ _{es} , ΓΠα
ДПДН 1		4,9±0,3	90±1,6	1,66	0,054	1,503
ДПДН 2	Fe ₃ A1	3,9±0,5	97±10,5	1,23	0,040	1,197
ДПДН 3		3,1±0,3	100±10	0,95	0,030	0,951
ДПДН 1		2,6±0,2	94±4,0	0,84	0,027	0,798
ДПДН 2	Fe–AlMg	3,1±94	70±1,8	1,34	0,043	0,951
ДПДН 3		3,0±0,2	64±1,0	1,42	0,047	0,910
ДПДН 1		4,5±0,5	78±80	1,74	0,056	1,381
ДПДН 2	Fe–TiAl	6,0±0,8	81±10,2	2,05	0,073	1,841
ДПДН 3		5,6±1,2	83±12	2,05	0,066	1,718
ВПДН5		4,1	142	0,96	0,031	1,37
ВПДН7	Fe–Al	2,8	86	1,02	0,032	0,88
ВПДН8		4,6	131	1,16	0,037	1,50

*) Режими напилення наведені в табл. 4.6 для ПН і табл. 6.18 для ВПДН

Таблиця 7.2 – Механічні властивості металокерамічних покриттів, отриманих методом ПН (виміряні методом мікроіндентування)

Склад покриття	M	Механічні характеристики						
	основи	Н _{IT} , ГПа	<i>Е</i> , ГПа	ε _{es} , %	σ _{es} , ΓΠa	H _{IT} /E*	f	
TiAl–SiC	AISI 1008	6,2	118	1,70	2,023	0,055	0,118–0,145	
	AA5154	4,5	96	1,50	1,441	0,048	0,163–0,203	
	Grade 5	7,3	122	1,95	2,389	0,063	0,056–0,1	
TiAl–Si ₃ N ₄	AISI 1008	4,8	91	1,67	1,532	0,054	0,14–0,186	
	AA5154	6,2	112	1,79	2,012	0,058	0,063–0,1	
	Grade 5	8	108	2,39	2,589	0,077	0,091–0,118	



Рисунок 7.1 – Карта типів структурних станів інтерметалідних покриттів системи Fe-Al (*a*) і металокерамічних TiAl–HTC (*б*) залежно від напилюваного матеріалу (порошок, металопорошковий дріт) та матеріалу основи напилення (AISI 1008, AA5154 та Grade 5)

Згідно з цією класифікацією, основною за показниками твердості Н_{IT} та відносної позаконтактної пружної деформації інтерметалідні ε_{es}, та металокерамічні покриття можна поділити на дві групи залежно від методу нанесення, вихідного матеріалу та матеріалу основи. Інтерметалідні покриття, отримані методами ДПДН і ВПДН із ПД Fe-Al та порошків Fe₃Al і Fe-AlMg відносяться до групи крупнокристалічних покриттів. натомість покриття із порошку Fe-TiAl належать до групи мікрокристалічних покриттів з гетерофазною структурою. Металокерамічні TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄ покриття, які напилені на основи зі AISI 1008 та AA5154, відносяться до групи мікрокристалічних матеріалів з гетерофазною структурою (група IIa), а покриття, напилені на основу Grade 5 – до групи матеріалів з мікронанокристалічною структурою (група ІІб).

Критерій оцінки зносостійкості металокерамічних покриттів визначають за показниками H_{IT}/E^* , H_{IT}^{-2}/E^* , H_{IT}^{-3}/E^{+2} [249]. За цими показниками покриття TiAl– SiC дещо поступаються покриттям TiAl-Si₃N₄ при напиленні на всі типи основ (рис. 7.2). Так, у середньому показники H_{IT}/E^* , H_{IT}^{-2}/E^* , H_{IT}^{-3}/E^{+2} для покриттів TiAl-SiC становлять 0,55, 0,020 і 0,056, а для покриттів TiAl-Si₃N₄ – 0,063, 0,028, 0,064. Серед покриттів TiAl-Si₃N₄, напилених на основи трьох матеріалів, найкращі результати за цими показниками має покриття, напилене на основу титанового сплаву Grade 5.



Рисунок 7.2 – Показники плазмових покриттів, напилених на зразки AISI 1008, AA5154 та Grade 5: *a* – нормована твердість, *б* – опір пластичній деформації, *в* – здатність поглинати енергію деформації

Загалом різницю в рівні всіх механічних властивостей для зразків, нанесених на основи AISI 1008, AA5154 та Grade 5, можна пояснити відмінностями в умовах формування шару покриття на основах з різними теплофізичними властивостями.

7.1.2 Зносостійкість покриттів

7.1.2.1. Газоабразивна зносостійкість

Газоабразивне зношування є результатом впливу дії високошвидкісного газового потоку твердих частинок на робочу поверхню деталі. Внаслідок цього виду зношування руйнуються лопатки газо-пиловідсмоктувальних вентиляторів, труби поверхонь нагріву котлів, що працюють на твердому паливі, стовбури піскометів, лопаті тягодувних машин, різні деталі газопровідного та газонасосного обладнання. [359]. Для оцінки експлуатаційних властивостей інтерметалідних покриттів системи Fe-Al, отриманих методами ПН і ВПДН, проводилися їх випробування на газоабразивну зносостійкість при кімнатній температурі та при нагріванні покриттів до 550–600 °C.

Для порівняння з конструкційними матеріалами використовувалися зразки зі сталей: AISI 1008, SIGUAL M133 та 15CrMoV5–9, що застосовуються для виготовлення деталей та вузлів, що працюють при температурах від 20 °C до 570 °C під час абразивного зношування.

Дані щодо газоабразивної зносостійкості покриттів, отриманих методами ПН та ВПДН, представлені на рис. 7.3.

Видно, що газоабразивна зносостійкість інтерметалідних покриттів системи Fe-Al, отриманих ДПДН і ВПДН, при температурі випробування 20 °C вища у 1,3– 4 рази порівняно зі сталлю AISI 1008. Порівнюючи газоабразивну зносостійкість цих покриттів з легованими сталями марок Sigual M133 та 15CrMoV5-9 можна відзначити, що тільки для покриття Fe₃Al, отриманого з MXC порошку, цей показник вищий у 1,5 рази. Для всіх інших покриттів газоабразивна зносостійкість нижча, ніж у легованих сталей. Газоабразивна зносостійкість покриттів при температурі 550 °C порівняно зі сталю AISI 1008 вища у 2,5–3 рази для ДПДН і в 1,1 рази для ВПДН. Порівняно з легованими сталями марок Sigual M133 та



15CrMoV5-9, зносостійкість вища тільки для покриттів, отриманих методом ДПДН.

Рис. 7.3 – Інтенсивність газоабразивного зношування інтерметалідних покриттів, отриманих: *а* – ПН; *б* – ВПДН.

Дослідження стійкості металокерамічних покриттів TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄, отриманих методами ДПДН та НПГПН, до газоабразивного зносу виконували на установці ЦУК-3М. Для порівняння були проведені випробування зразків титанового сплаву Grade 5BT6, алюмінієвого сплаву AA5154 і покриття з вихідного порошку TiAl. Характеристики досліджуваних покриттів наведені в табл. 6.15.

В результаті проведених досліджень було встановлено, що зносостійкість плазмових покриттів TiAl-Si₃N₄, напилених на дистанції 80 мм, у 2,8 рази (при α =30°) та у 2,4 (при α =60°) рази перевищує зносостійкість покриттів, напилених на дистанції 120мм. При випробуванні покриттів, напилених на дистанції 120 мм, вони зносилися до основи зразка. На рис. 7.4 наведена гістограма результатів газоабразивного зношування покриттів TiAl-Si₃N₄, напилених на дистанціях 80 і 120 мм.



Рисунок 7.4 – Газоабразивна зносостійкість плазмових покриттів TiAl-Si₃N₄, напилених на дистанціях 120 та 80 мм

Результати випробувань свідчать, що механізми руйнування покриттів TiAl-Si₃N₄, напилених на дистанції 120 і 80 мм, при однаковому впливі газоабразивного потоку розрізняються. Це пояснюється внутрішньою будовою нанесених покриттів, зокрема наявністю пор, неоднорідностей, раковин та низькою когезійною міцністю покриттів, напилених з використанням дистанції 120 мм. Вплив зазначених дефектів на характер зносу матеріалів можна розглядати з двох позицій. По-перше, пори та неоднорідності, зменшуючи живий переріз нанесеного шару і будучи знизити міцнісні концентраторами локальних напружень, здатні суттєво властивості покриттів. По-друге, через особливості мікрорельєфу, які пов'язані з наявністю великих поверхневих дефектів, змінюються умови зношування зразків. У кожній точці кут атаки абразиву визначається розміром і формою пор і раковин. Як правило, умови зношування зразків в області поверхневих дефектів виявляються жорсткішими, ніж на бездефектних плоских ділянках. Внаслідок впливу зазначених факторів можливе інтенсивне викришування великих блоків покриттів, що мають високу об'ємну частку великих пор та неоднорідностей.

Зміна дистанції напилення від 120 до 80 мм дозволила знизити кількість нерозплавлених частинок у структурі покриттів, підвищити щільність покриттів, однорідність структури, їхню когезійну міцність (розділ 6.3.1.2), а отже, покращити стійкість покриттів до газоабразивного зношування. Зносостійкість

металокерамічних покриттів TiAl-SiC і TiAl-Si₃N₄, отриманих методами ДПДН та НПГПН при всіх кутах атаки абразиву, є в 2,2–2,3 та в 1,2–1,4 рази нижчою за стійкість покриттів з вихідного порошку TiAl відповідно (рис. 7.5).



Рисунок 7.5 – Зносостійкість металокерамічних покриттів TiAl; TiAl-SiC; TiAl-Si₃N₄, отриманих методами: *a* – ПН; *б* – НПГПН

Зношування металокерамічних покриттів TiAl-Si₃N₄ і TiAl-SiC, отриманих НПГПН при різних кутах атаки, менше в 4,1–4,6 рази, ніж зношення покриттів того ж складу, отриманих методом ДПДН (рис. 7.6). Це пов'язано з тим, що НПГПНпокриття мають вищу когезійну міцність.



Рисунок 7.6 – Зносостійкість ПН та НПГПН покриттів:
 a – TiAl–SiC; б – TiAl–Si3N4

Встановлено, що при куті атаки абразиву 60° зносостійкість НПГПНпокриттів TiAl-Si₃N₄ і TiAl-SiC у 2–2,4 рази нижча за зносостійкість зразків зі сплавів Grade 5 і AA5154 (рис. 7.7). У свою чергу, при куті атаки абразиву 30° зносостійкість покриттів нижча за зносостійкість сплавів Grade 5 і AA5154 всього в 1,1–1,3 рази, а покриття TiAl–SiC перевищує зносостійкість сплаву AA5154 в 1,1 рази.



Рисунок 7.7 – Гістограма зносостійкості НПГПН-покриттів TiAl-Si₃N₄ і TiAl-SiC та зразків з титанового (Grade 5) та алюмінієвого (AA5154) сплавів

Як для ДПДН, так і для НПГПН-покриттів TiAl-Si₃N₄ і TiAl-SiC спостерігається чітка кореляція між зносостійкістю покриттів та їх когезійною міцністю, що пов'язана з наявністю в них пор та неоднорідностей (рис. 7.8). Кореляція твердості покриттів із зносостійкістю менш виражена, але в цілому зносостійкість вища у покриттях із більшою твердістю. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що основною причиною невисокої стійкості отриманих покриттів в умовах газоабразивного зношування є низька когезійна міцність напилених шарів і їхня пористість.



Рисунок 7.8 – Кореляційна залежність газоабразивної зносостійкості ДПДН і НПГПН-покриттів TiAl-Si₃N₄ та TiAl-SiC від пористості (*a*) та мікротвердості (*б*)

Таким чином, для досягнення покриттями TiAl-Si₃N₄ та TiAl-SiC достатньої стійкості до газоабразивного зношування, необхідно використовувати для їх нанесення високошвидкісні методи з оптимізацією режимів напилення для підвищення когезійної міцності шару покриття.

7.1.2.2. Абразивна зносостійкість

Стійкість покриттів при терті об нежорстко закріплені абразивні частинки інтерметалідних покриттів, отриманих методом ПН та ВПДН, наведено на рис. 7.9.



Рисунок 7.9 – Інтенсивність абразивного зношування інтерметалідних покриттів, отриманих методами: *a* – ПН; *б* – ВПДН

Видно, що зносостійкість інтерметалідних покриттів системи Fe-Al вища, ніж у сталі марки AISI 1008. Порівнюючи методи напилення, можна відмітити, що зносостійкість вища в покриттях, отриманих методом ДПДН з використанням MXC порошків як вихідних матеріалів. Використання легуючих компонентів призводить до зниження зносостійкості покриттів на 55–57%.

7.1.2.3. Зносостійкість покриттів в умовах тертя-ковзання

Результати оцінки триботехнічних властивостей в умовах тертя-ковзання без мастила металокерамічних покриттів TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄, отриманих методом ДПДН та НПГПН, порівняно зі стійкістю зразків зі сплавів Grade 5 та AA5154, наведено на рис. 7.10.



Рисунок 7.10 – Зношування в умовах тертя-ковзання покриттів TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄, отриманих методами ДПДН та НПГПН, та зразків з алюмінієвого (AA5154) та титанового (Grade 5) сплавів

За результатами зносостійкості покриттів TiAl-Si₃N₄ і TiAl-SiC, отриманими в умовах тертя-ковзання без мастила з контртілом зі сталі ШХ–15, випливає, що стійкість покриттів до зношування щодо зносостійкості алюмінієвого сплаву AA5154 вища в 3,1 рази для покриття TiAl-Si₃N₄ та в 2,7 рази для покриття TiAl-SiC. За даними, отриманими в тих самих умовах для порівняння з покриттями, зношування яких перевищує зношування сплаву Grade 5, покриття TiAl-SiC i TiAl-Si3N4 виявилися працездатними для застосування у вузлах тертя при високих навантаженнях (2,5 МПа і більше), при яких явище схоплювання не спостерігалося.

Зносостійкість металокерамічних покриттів, отриманих методом ВПДН з використанням ПД систем Fe-WC, Fe-B₄C та Fe-Al-Cr₃C₂-B₄C, в 2,6–8 рази вища за зносостійкість алюмінієвого сплаву AA5154 (рис. 7.11).



Рисунок 7.11 – Зношування в умовах тертя-ковзання металокерамічних покриттів, отриманих методом ВПДН з використанням ПД та зразків з алюмінієвого (AA5154) та титанового (Grade 5) сплавів

7.1.3 Жаростійкість

7.1.3.1. Жаростійкість покриттів, відокремлених від основи

Дослідження жаростійкості покриттів, відокремлених від основи, виконано на зразках, отриманих методом ВПДН з ПД Fe-Al (табл. 7.3).

Аналіз отриманих результатів (рис. 7.12) свідчить про вплив фазового складу (співвідношення інтерметалідних та оксидних фаз) на температуру початку та інтенсивність процесу окиснення досліджених покриттів.

		Режим напилення		
N⁰	Сила струму <i>I</i> , А	Витрати плазмоутворюючого газу G _п , м ³ /год	Дистанція напилення <i>L</i> , мм	Фазовий склад
1	230	40	150	Fe ₃ Al, α -Fe, γ -Fe, Al, Fe ₃ O ₄ , Al ₂ O ₃
2	230	45	150	Fe ₃ Al, α -Fe, γ -Fe, Fe ₃ O ₄ , Al ₂ O ₃
3	230	45	200	Fe ₃ Al, α-Fe, γ-Fe, Al, Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃

Таблиця 7.3 – Характеристика покриттів, досліджених на дериватографі



Рисунок 7.12 – Залежність зміни маси від температури для інтерметалідних покриттів Fe-Al, отриманих методом ВПДН (табл. 7.4): 1 – режим 1; 2 – режим 2; 3 – режим 3

7.1.3.2. Жаростійкість зразків з покриттями

Було проведено дві серії експериментів: дослідження жаростійкості інтерметалідних покриттів системи Fe-Al, отриманих ДПДН, при періодичному вилученні зразків з печі та їх зважуванні після охолодження (рис. 7.13), а також визначення приросту ваги зразків після безперервного нагрівання протягом 5 год (табл. 7.4).



Рисунок 7.13 – Кінетичні криві окиснення покриттів, отриманих ДПДН при температурі 700 °C: 1 – Fe-AlMg; 2 – Fe₃Al; 3 – Fe-TiAl

Таблиця 7.4 – Результати випробувань жаростійкості покриттів, отриманих ДПДН МХС порошків при температурі 700 °С протягом 5 годин на повітрі

Покриття	Фазовий склад	Δ m/S, мг/см ²
Fe ₃ Al	Fe ₃ Al, FeAl, сліди Al ₂ O ₃	2,5±1,05
Fe–AlMg	Fe ₃ Al, MgAl ₂ O ₄ , MgFeAlO ₄	1,90±1,40
Fe–TiAl	Fe ₃ Al, FeTi, Fe, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO	2,67±0,83

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити такі висновки: розроблені покриття з порошків на основі інтерметалідів системи Fe-Al, отримані ДПДН, мають високу жаростійкість при температурі 700 °С, що характерно для жаростійкості литих сплавів системи залізо-алюміній [190]. Порівнюючи результати кінетики окиснення плазмових покриттів з чистих і легованих порошків на основі Fe₃Al (рис. 7.13), можна відзначити підвищену стійкість покриттів при легуванні магнієм (криві 1), тоді як легування титаном (криві 3) призводить до зниження жаростійкості. Це може бути результатом утворення алюмінієвомагнієвих шпінелів, які мають кращі захисні властивості порівняю з Al₂O₃.

7.1.4 Корозійна стійкість

Для моделювання котлової води було обрано розчин 3% NaCl, а для моделювання корозії, що виникає під впливом водяної пари та сірчистого газу, використано розчин 0,5M H₂SO₄. Для виготовлення електролітів використовували реактиви марок «ЧДА» та «ХЧ», а також свіжоперегнану дистильовану воду.

Перед проведенням досліджень зразки з покриттям витримували в досліджуваних електролітах протягом 2 годин, щоб досягти постійного значення потенціалу корозії, яке заміряли за відсутності поляризації. Потенціали вимірювали щодо хлорсрібного електрода та перераховували у водневу шкалу потенціалів за формулою (2.5). За експериментальними даними будували катодну та анодну поляризаційні криві у координатах $E = f(\lg I)$, де E – потенціал, I – сила струму. За поляризаційними кривими графічним методом визначали швидкість корозії та потенціал вільної корозії кожного виду покриття шляхом екстраполяції тафелевих нахилів на катодних та анодних кривих до їх взаємного перетину. Використовуючи значення струмів корозії, визначених з поляризаційних кривих, було розраховано ваговий та глибинний показник корозії за формулами:

$$W = 0,73 \left(\frac{A}{n}\right) \cdot i,\tag{7.1}$$

де *W* –ваговий показник корозії; (г/м² год); *A* – атомна вага металу, *n* – валентність йона металу, який перейшов у розчин; *i* – щільність струму (А/см²).

$$\Pi = 8,76\frac{W}{\rho},\tag{7.2}$$

де *Π* – глибинний показник корозії, (мм/рік); *W* – ваговий показник корозії, (г/м²·год); ρ – щільність металу (г/см³) ;8,76 – коефіцієнт, що дозволяє здійснювати перерахунок масового показника швидкості корозії (г/м²·год) до глибинного показника (мм/рік).

Виходячи із значень глибинного показника корозії розраховували термін експлуатації покриттів за формулою:

$$\tau = \frac{\delta \cdot \tau_{\min}}{\Pi},\tag{7.3}$$

312

де τ – розрахунковий термін експлуатації захисного покриття, рік; τ_{min} – мінімально прогнозований термін експлуатації захисного покриття, рік; δ – товщина покриття; П – глибинний показник корозії (мм/рік).

Вимірювання корозійної стійкості було проведено на групі інтерметалідних покриттів системи Fe-Al, отриманих методами ДПДН та ВПДН із порошків та ПД. Результати електрохімічних випробувань наведено у табл. 7.5.

Таблиця 7.5 – Результати електрохімічних випробувань інтерметалідних покриттів системи Fe-Al, отриманих ДПДН та ВПДН

	_	Електроліт					
Покриття	Товщина покриття (б) мкм	3%1	NaCl	0,5M H ₂ SO ₄			
		$E_{\rm c},{ m B}$	<i>i</i> _c , А/см ₂	$E_{\rm c},{ m B}$	<i>i</i> _c , А/см ₂		
		ДПДН					
Fe ₃ Al	500	-0,37	2,5.10-6	-0,26	1,2.10-5		
Fe-AlMg	500	-0,38	3,3.10-6	-0,26	3,3.10-5		
Fe-TiAl	700	-0,37	1,6·10–6	-0,22	2,0.10-5		
		ВПДН					
Fe-Al Режим5	600–700	-0,52	2,5.10-6	-0,34	2,7.10-5		
Fe-Al Режим7	400	-0,54	3,12.10-6	-0,33	3,0.10-5		
Fe-Al Режим8	400	-0,55	2,3.10-6	-0,32	2,0.10-5		

Захисні властивості інтерметалідних покриттів, отриманих ПН і ВПДН, залежать від багатьох факторів: фазового складу, природи агресивного середовища, дефектів у покритті та ін..

Вимірювання стаціонарних потенціалів E_{ct} досліджуваних зразків з плазмовими покриттями без струму в електрохімічній системі показали, що незалежно від складу покриттів в розчинах 0,5 М H₂SO₄ і в 3% NaCl значення E_{ct}

становлять – (0,5-0,64) В. Характерні поляризаційні криві представлені рис. 7.14 *а*, *б*. Аналіз анодних і катодних поляризаційних кривих захисних покриттів в досліджуваних електролітах показав, що струми розчинення малі, області активного та активно-пасивного стану відсутні, і в досліджуваному інтервалі потенціалів не спостерігається пасивація покриттів. Електрохімічні дослідження покриттів показали, що їх захисні властивості в 3% розчині NaCl на порядок вищі, ніж 0,5 M H₂SO₄, що може бути пов'язане з впливом йонів H+ на основний компонент покриття – залізо.



Рисунок 7.14 — Поляризаційні криві інтерметалідних покриттів, отриманих: $a, \delta - ДПДН; e, c - ВПДН: a, e - 3\%$ NaCl; $\delta, c - 0,5$ M H₂SO₄ (1 – Fe₃Al; 2 – Fe–AlMg; 3 – Fe–TiAl; 4 – режим 7; 5 – режим 8)

При анодній поляризації на поляризаційних кривих у 3% розчині NaCl та 0,5М H₂SO₄ в активній ділянці сила струму лінійно залежить від потенціалу. Хід кривих 3% розчині NaCl аналогічний ходу кривих 0,5 М H₂SO₄.

Відомо, що алюміній, проявляючи високу спорідненість до кисню, утворює на поверхні тонкі, щільні оксидні плівки, що добре зчіплюються з основою та мають високу корозійну стійкість щодо них. Також відомо, що в поєднанні з залізом алюміній утворює ряд твердих розчинів, що позитивно позначається на корозійній стійкості матеріалів [362].

Для покриттів системи Fe-Al анодний процес утворення захисного окиснення описується рівняннями:

$$Al = Al^{3+} + 3e$$
 (7.4)

$$Al + 3OH^{-} = Al (OH)_{3} + 3e$$
 (7.5)

$$Fe+H_2O=FeO+2H^++2e$$
 (7.6)

Основними електрохімічними реакціями на аноді для покриттів складу Fe-TiAl можуть бути:

$$Ti + 2H_2O = TiO_2 + 4H^+ + 4e,$$
 (7.7)

$$2AI + 3H_2O = AI_2O_3 + 6H^+ + 6e$$
 (7.8)

Основними електрохімічними реакціями на аноді для покриття Fe-AlMg можуть бути такі:

$$2AI + 3H_2O = AI_2O_3 + 6H^+ + 6e$$
(7.9)

$$Fe+H_2O=FeO+2H^++2e$$
 (7.10)

$$Mg(OH)_{2} = Mg^{2+} + 2 OH^{-}$$
(7.11)

На катоді основними реакціями в 0,5 М розчині H₂SO₄ є:

$$H_3O^+ + e = \frac{1}{2}H_2 + H_2O$$
 (7.12)

У 3% розчині NaCl:

$$H_2O + e = \frac{1}{2}H_2 + OH^-$$
(7.13)

Корозійні випробування інтерметалідних покриттів системи Fe-Al, отриманих ДПДН в 3% розчині NaCl і в 0,5 M розчині H₂SO₄ показали, що введення в систему Fe-Al легуючого елемента Mg в 1,8–2,5 рази погіршує захисні властивості покриття, що пов'язано з виникнення у процесі корозійних

випробувань гальванічної пари Fe-Mg, в результаті чого на поверхні утворюється плівка FeO+Al₂O₃+Mg(OH)₂ і відбувається розчинення магнію, що призводить до зменшення корозійної стійкості таких покриттів [360].

Легування інтерметаліду Fe₃Al титаном підвищує корозійну стійкість у досліджуваних електролітах у 1,2–2,5 рази за рахунок утворення на поверхні покриттів захисної пасивної плівки, яка знижує щільність струму корозії (*i*_c) у середовищі 3% NaCl від 2,5·10⁻⁶ до 1,6·10⁻⁶ A/cm², підвищуючи термін експлуатації від 17 до 28 років; в середовищі розчину 0,5 M H₂SO₄ від 3·10⁻⁵ до 2,4·10⁻⁵ А/см². Для цих покриттів в досліджуваних електролітах спостерігається зміщення E_c у більш позитивну область значень, що може свідчити про утворення на поверхні електрода оксидної плівки складу TiO₂+Al₂O₃.

Результати корозійних випробувань інтерметалідних покриттів системи Fe-Al, отриманих ВПДН, показали, що струм корозії (A/cm^2) у 3% NaCl зменшується від 3,12·10⁻⁶ до 2,3·10⁻⁶, а у розчині 0,5М H₂SO₄ – від 3,0·10⁻⁵ до 2,0·10⁻⁵. Результати електрохімічних випробувань наведено в табл. 7.6, а характерні поляризаційні криві представлені на рис. 7.14 *в*, *г*.

Корозійні випробування металокерамічних покриттів системи TiAl-HTC проводили у 3%—ому розчині NaCl. Вибір цього електроліту обумовлений тим, що основним застосуванням сплавів на основі титану та алюмінію є захист деталей та вузлів в авіаційній промисловості.

Обмеження працездатності окремих вузлів пов'язано з тим, що на них в, процесі експлуатації, впливає багато факторів, у тому числі високотемпературна газова корозія, корозія під впливом йонів Cl⁻ [361, 362].

Джерелом корозійно-агресивних компонентів може слугувати вода, що містить хлорид-йони, яка потрапляє у двигун під час уприскувань (до 1000–1200 уприскувань на рік). Наявність йонів Cl⁻ призводить до локальних та місцевих руйнувань, а також гальмують утворення пасивних плівок на поверхні металу. Саме тому в якості агресивного середовища для електрохімічних випробувань було обрано 3%-ий розчин NaCl.

Таблиця 7.6 – Стійкість та термін експлуатації інтерметалідних покриттів, отриманих ДПДН в 3%NaCl

Покриття	Ваговий показник корозії <i>W</i> , г/м ² год	Глибинний показик корозії П, мм/рік	Бал корозійної стійкості	Група стійкості	Термін експлуатації, років					
ДПДН										
		3%NaCl								
Fe ₃ Al	0,05	0,056	5	Стійкі	8,9					
Fe-AlMg	0,06	0,073	5	Стійкі	6,8					
Fe-TiAl	0,042	0,046	4	Стійкі	10,8					
		0,5]	M H ₂ SO ₄							
Fe ₃ Al	0,12	0,13	5	Стійкі	3,5					
Fe-AlMg	.lMg 0,27		6	Знижено стійкі	1,5					
Fe-TiAl	0,20	0,23	5	Стійкі	2,2					
		I	ЗПДН							
			3%NaCl							
Fe-Al Режим5	0,026	0,030	4	Стійкі	16,7					
Fe-Al Режим7	0,033	0,037	4	Стійкі	15,1					
Fe-Al Режим8	0,024	0,028	4	Стійкі	15,9					
			0,5M H ₂ SC) ₄						
Fe-Al Режим5	0,28	0,31	6	Знижено стійкі	1,7					
Fe-Al Режим7	0,31	0,34	6	Знижено стійкі	1,6					
Fe-Al Режим8	0,20	0,23	5	Стійкі	2,2					

Примітка: Швидкість корозії сталі в розчині 3%NaCl: X18H12T – 0,022 мм/рік; Стали 3 – 0,5935 мм/рік; сталі 45 – 0,3694 мм/рік. Швидкість корозії сталі в розчині 0,5M H₂SO₄: Сталь 45 – 0,44 мм/рік

Перед зняттям поляризаційних кривих були заміряні стаціонарні потенціали протягом 60 хв. На кривій залежності, побудованій у координатах $E_{cr} - \tau$, виділено три ділянки (рис.7.21):

I. швидка зміна E_{cr} (швидкість зміни $E \approx 20$ мВ/с протягом 10–20 хв.);

- II. повільна зміна E_{cr} (швидкість зміни $E \approx 10$ мВ/с протягом 20 хв);
- III. дуже повільна зміна E_{ct} (зі швидкістю $E\approx 1$ мB/c) до закінчення остаточного відновлення вихідного рівноважного значення ($\Delta E=0$), при якому швидкість проходження анодного на катодного процесів рівні.

Після встановлення рівноважного стаціонарного потенціалу були зняті катодні та анодні поляризаційні криві (рис. 7.15). За поляризаційними кривими знаходили швидкість корозії (*i*_c) та потенціал корозії (табл. 7.7).

Таблиця 7.7 – Результати електрохімічних досліджень покриттів, отриманих ДПДН у 3% NaCl

Матеріал		Електрохімічні характеристики					
основи	покриття з кп	$E_{\rm ct},{ m B}$	$E_{\rm cpc}, {\rm B}$	$i_{\rm c}$, А/см ²			
	_	-0,84	$-0,5\pm0,05$	$2,6\pm0,2\cdot10^{-5}$			
AA5154	TiAl-Si ₃ N ₄	-0,64	$-0,46\pm0,05$	$4,1\pm0,2\cdot10^{-6}$			
	TiAl-SiC	-0,7	$-0,51\pm0,05$	$5,2\pm0,2\cdot10^{-6}$			
	—	-0,58	$-0,5\pm0,05$	$6,5\pm0,2\cdot10^{-5}$			
AISI 1008	TiAl-Si ₃ N ₄	-0,48	-0,41±0,05	$5,4\pm 0,2\cdot 10^{-6}$			
	TiAl-SiC	-0,48	-0,36±0,05	$4,4\pm0,2\cdot10^{-6}$			
	_	-0,04	0,04±0,01	$2,6\pm0,2\cdot10^{-6}$			
Grade 5	TiAl-Si ₃ N ₄	-0,02	-0,01±0,01	$3,5\pm0,2\cdot10^{-6}$			
	TiAl-SiC	-0,02	-0,01±0,01	$3,2\pm0,2\cdot10^{-6}$			

В літературних джерелах є дані щодо електрохімічної поведінці сплаву на основі інтерметаліду титану ТіАІ [363], згідно з якими в 3,5 % розчині NaCl струм корозії (*i*_c) для них дорівнює ~5·10⁻⁵ A/см².

Електрохімічні дослідження плазмових покриттів (табл. 7.7) показали, що введення добавок карбіду та нітриду кремнію до сплаву TiAl (що призводить до

утворення нових фаз як при отримані з КП методом МХС, так і при плазмовому напилені) підвищують корозійну стійкість в електроліті на один порядок $(i_c = 3 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2).$



Рисунок 7.15 – Поляризаційні криві металокерамічних покриттів, отриманих ДПДН на основу: a – AISI 1008; δ – AA5154; e – Grade 5 (1 – TiAl–SiC; 2 – TiAl–Si₃N₄)

Після корозійних випробувань було проведено РСФА ділянки поверхні плазмових покриттів, які зазнали корозії в досліджуваних середовищах. Встановлено, що фазовий склад покриттів, нанесених на різні металеві основи, має деякі відмінності. Зокрема, покриття з КП TiAl-SiC, крім основних фаз TiC, Ti₅Si₃ та інтерметалідів системи TiAl, на основі AISI 1008 містять оксиди заліза FeO і Fe₃O₄, на AA5154 – оксид алюмінію Al₂O₃, на Grade 5 – оксид титану TiO₂.

Для покриттів з КП TiAl-Si₃N₄, крім основних фаз TiN, Ti₅Si₃ та інтерметалідів системи TiAl, було виявлено оксид заліза (Fe₃O₄) на AISI 1008. Ці результати можуть свідчити про проникнення корозійного середовища на межу поділу покриття і основи, що призводить до витіснення продуктів корозії на поверхню.

Аналіз результатів корозійних випробувань показав, що плазмові покриття з КП ТіAl-SiC і ТіAl-Si₃N₄ зменшують швидкість корозії сталі у 12–13 разів, сплаву AA5154 у 8 – 9 разів, сплаву Grade 5 у 1,8 – 2 рази. Підвищення корозійної стійкості можна пояснити утворенням силіциду титану (Ti_5Si_3) в складі покриттів. Згідно з літературними джерелами, силіциди металів значно підвищують корозійну стійкість покриттів та сплавів у різних агресивних середовищах завдяки наявності міцних ковалентних зв'язків між металом та неметалом, а також між атомами кремнію (Si–Si) [364, 365].

Згідно з поляризаційними кривими, плазмові покриття, нанесені на поверхню AISI 1008 та алюмінієвого сплаву AA5154, впливають на швидкість анодного розчинення як у активній області, так і в області пасивного стану. Потенціал корозії зміщується у позитивний бік, що призводить до гальмування анодного процесу (рис. 7.15 *a*, *б*).

Процес анодного розчинення покриттів на AISI 1008 описується реакцією $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$, йони Fe^{2+} переходять у розчин з матеріалу основи через пори, які є в покритті. Це підтверджується результатами РСФА, де виявлено, що після корозійних випробувань на поверхні плазмових покриттів, нанесених на сталь, утворюються продукти корозії, що складаються з оксидів заліза (FeO, Fe₃O₄).

Процес анодного розчинення покриттів на сплаві AA5154 можна описати, реакцією (7.1), що призводить до утворення на поверхні покриття шару, який складається з оксиду Al₂O₃.

Поляризаційні криві для покриттів, нанесених на сплав Grade 5, розташовуються достатньо близько одна до одної. Потенціал корозії вказує на пасивний стан на поверхні зразків, що утворюється внаслідок формування плівки оксиду титану TiO₂. Потенціал корозії, близький до нуля (0,0 В), характеризує повністю пасивний корозійностійкий стан на поверхні покриття [364]. Як показують поляризаційні криві, спостерігається гальмування анодного розчинення як для самого сплаву, так і для плазмового покриття (рис. 7.15 ϵ).

Значення струмів корозії, які були розраховані з поляризаційних кривих, дозволили визначити глибинний показник корозії покриття. Для оцінки корозійної стійкості була застосована десятибальна шкала вимірювання, за якою покриття віднесено до групи «стійкі». Розраховані терміни експлуатації плазмових покриттів свідчать про можливості застосування їх у середовищі 3% NaCl протягом 6–10 років (табл. 7.8).

Таблиця	7.8	—	Стійкість	та	термін	експлуатації	покриттів,	отриманих	ДПДН	у
3%NaCl										

Склад покриттів (матеріал основи)	Глибинний показник корозії, <i>К</i> п, мм/рік	Бал за шкалою стійкості	Група стійкості	Термін експлуатації, років
TiAl-Si ₃ N ₄ (AA5154)	0,058	5	Стійкі	6
TiAl-Si ₃ N ₄ (AISI 1008)	0,045	4	Стійкі	7
TiAl-Si ₃ N ₄ (Grade 5)	0,042	4	Стійкі	8
TiAl-SiC (AA5154)	0,055	5	Стійкі	6
TiAl-SiC (AISI 1008)	0,049	4	Стійкі	7
TiAl-SiC (Grade 5)	0,036	4	Стійкі	10

К_п (мм/рік) для AISI 1008 – 0,5935; AA5154 – 0,4925; Grade 5 – 0,0667

Щодо корозійної стійкості, плазмові покриття з КП ТіAl-SiC показують аналогічні або навіть кращі показники порівняно з композиційними покриттями, виготовленими шляхом спікання порошків інтерметаліду Ti₃Al з добавкою карбіду кремнію, які наносилися на титановий сплав електроіскровим методом ($i_c = 2,04 \cdot 10^{-6}$ A/cm²) [366].

7.2 Обґрунтування вибору складів для серійного випуску композиційних порошків та металопорошкових дротів для отримання методами плазмового розпилення сфероїдизованих інтерметалідних і металокерамічних матеріалів

Сучасним напрямком розвитку теплоенергетики є підвищення температури перегрітої пари (до 600–800 °С), що дозволяє підняти ККД роботи агрегатів на 45– 55 % та перехід на спалювання палива зі зниженим надлишком повітря, що обумовлено вимогами щодо зниження викидів NO_x в атмосферу. В результаті цього виникає завдання підвищення стійкості вузлів та деталей (наприклад, лопаток парових турбін) до високотемпературного окиснення та зношування. Застосування матеріалів, розроблених у цій роботі (порошків та ПД), дозволяє отримувати інтерметалідні покриття на основі Fe₃Al з кристалічною структурою методами ПДН, які характеризуються жаростійкістю при 700°С, опором до газоабразивного зносу при 550°С, корозійною стійкістю у середовищах 3 % NaCl і 0,5 M H₂SO₄ (табл. 7.6).

При використанні металокерамічних порошків на основі ТіАl з керамічними наповнювачами SiC чи Si₃N₄ (з вмістом 12 та 17 мас.% відповідно) в процесі ПДН, можна отримати покриття з мікро- або мікронанокомпозитною структурою. Покриття, отриманні ВПДН з використанням цих порошків та ПД, характеризуються високою зносостійкістю, стійкістю до схоплювання в умовах підвищених навантажень та до газоабразивного зносу при 550 °C. Властивості розроблених інтерметалідних та металокерамічних покриттів, отриманих методом ПДН з використанням КП та ПД наведено в додатку В.

Таким чином, розроблені інтерметалідні та металокерамічні порошки та ПД можуть бути використання для отримання методами ПДР сфероїдизованих гранул для 3D-друку деталей, які мають високу стійкість до зносу та корозії при роботі в умовах високих температур (до 1000°C) та агресивного газового середовища, а також функціональних покриттів.

7.3 Розроблення технічних умов на випуск композиційних порошків та металопорошкових дротів із металокерамічними та інтерметалідними наповнювачами для газотермічного напилення зносостійких та жаростійких покриттів

Для організації дослідно-промислового виробництва вказаних порошків розроблені технічні умови ТУ 005-73-2025 «Інтерметалідні порошки для плазмоводугового напилення покриттів системи Fe-Al» та ТУ 006-73-2025 «Композиційні порошки для плазмово-дугового напилення металокерамічних покриттів системи TiAl-неметалеві тугоплавкі сполуки», які регламентують їх хімічний, фазовий, гранулометричний склад та розмір кристалітів (Додатки Г, Д).

Для отримання металокерамічних та інтерметалідних порошків методом МХС у високоенергетичних кульових млинах типу планетарний млин чи вібромлин в якості вихідних матеріалів використовувалися порошки алюмінію (ПА-4; 46–63 мкм), алюміній-магній (АМг5; 40–63 мкм), алюмінід титану TiAl (ПВТ65Ю35, <20 мкм), карбіду кремнію SiC (М3, ~3 мкм) та нітрид кремнію Si₃N₄ (~3 мкм). Для уникнення наварювання компонентів шихти на розмельні кулі та стінку барабана використовувався ПАР – олеїнова кислота у кількості 0,5–1 мас.% від загальної кількості шихти порошків.

Технологічна схема одержання металокерамічних та інтерметалідних наноструктурних порошків з розміром кристалітів 4–11,7 нм методом МХС, з технологічними властивостями, які відповідають вимогам до порошків для ПДН (рис. 7.16).



Рисунок 7.16 Технологічна схема отримання методом МХС інтерметалідних та металокерамічних порошків для ПДН

Для отримання ПД оптимізовано склад порошків наповнювача, їх дисперсність та коефіцієнт заповнення (Додатки Е, Ж). Формування металопорошкового дроту включає такі основні операції:

1. Вибір вихідних матеріалів, розрахунок складових шихти, підготовку вихідних матеріалів.

2. Формування профілю та засипання його порошком.

3. Волочіння.

4. Контроль якості.

Підготовлений порошок наповнювача завантажується в ємність вібродозатора волочильного табору. У формувальному пристрої стану за допомогою формоутворювальних роликів відбувається утворення зі стрічки жолобоподібного профілю, який з вібродозатора засипається порошком наповнювача зі швидкістю, що залежить від швидкості протяжки. Це забезпечує рівномірне заповнення жолобоподібного профілю порошком по його довжині, що є основною умовою для отримання якісного дроту. Після заповнення жолоба порошком у наступних формуючих пристроях відбувається закривання шихти і формування круглого профілю 0,303 см. Сформований круглий профіль на 4 барабанних волочильних станах протягується з постійним зменшенням діаметра заготовки до кінцевого діаметра дроту 2,0 мм.

Волочіння відбувається зі швидкістю 30-35 м/хв.

Контроль якості ПД полягає у визначенні коефіцієнта заповнення дроту, що є відношенням маси порошку дроту до всієї маси.

Для отримання ПД складу 86Fe+14Al (мас.%), що відповідає інтерметаліду типу Fe₃Al, проведено розрахунок характеристик ПД.

Для виготовлення ПД системи Fe-Al в якості вихідного матеріалу використовується металева стрічка марки AISI 1008 товщиною 0,4 мм та порошок Al марки ПА–4 (рис. 2.1; табл. 2.1).

Підготовка стрічки полягала в різанні її на смуги завширшки В=12 мм і намотуванні на касету. Одночасно стрічку очищають від слідів мастила та вологи. Підготовлену стрічку подавали до лабораторного волочильного стану.

Розрахунок насипної густини наповнювача проводили з урахування ступеня наповнення ПД 16 %.

Необхідна насипна густина порошку Al розраховується за формулою:

$$\gamma_{\scriptscriptstyle H.Al} = \frac{P}{V},\tag{7.14}$$

де *Р* – маса порошку Al (14 гр.); *V*_{об.тр.} – об'єм порожнини металевої трубки сформованої зі стрічки AISI 1008 розраховується за формулою:

$$V_{o\delta.mp.} = S_{mp.} \cdot L_{mp.}, \qquad (7.15)$$

де S_{тр} – площа перерізу металевої трубки.
325

$$L_{mp.} = \frac{P_{mp.}}{B \cdot \delta \cdot \gamma_{cm.}},\tag{7.16}$$

де *P*_{тр.} – маса трубки (86 гр.); *B* – ширина стрічки (1,2 см); δ – товщина стрічки (0,04 см); *γ*_{ст.} – щільність стрічки AISI 1008 (7,8 г/см³).

$$L_{mp.} = \frac{86}{1, 2 \cdot 0, 04 \cdot 7, 8} = 229,7 \text{ cm}$$
(7.17)

$$V_{o\delta.mp.} = 229,7 \cdot 0,072 = 16,54 \text{ cm}^3 \tag{7.18}$$

$$\gamma_{_{H.Al}} = \frac{14}{16,54} = 0.85 \frac{2}{cM^3}.$$
 (7.19)

В результаті проведених розрахунків встановлено, що для формування ПД, який відповідав складу інтерметаліду з формулою Fe₃Al, необхідно використовувати порошок Al з насипною щільністю 0,85 г/см³. Для отримання такого порошку проведено обробку вихідного порошку Al в атриторі при швидкості 400 об/хв, при співвідношенні маси куль до маси шихти 7:1 з добавкою стеарату цинку в кількості 2 мас.% протягом 75 хв.

Марки розроблених порошків та металопорошкових дротів для газотермічного напилення і їх функціональне призначення наведено в Додатку К.

7.4 Модернізація плазмового обладнання та розвиток технологій напилення покриттів та отримання сферичних гранул із металокерамічних та інтерметалідних матеріалів

Нині існуючі плазмотрони для ПДН, при використанні аргону або його сумішей як плазмоутворюючого газу, мають обмежену потужність, яка не перевищує 30 кВт. Це особливо позначається на процесі отримання металокерамічних покриттів та гранул.

Як показали проведені дослідження, такі покриття характеризуються низькою когезійною міцністю, високою пористість (рис. 6.21), а також наявністю нерозплавлених частинок (рис. 6.59). Для металокерамічних гранул характерна

неправильна кутаста форма (рис. 4.12) або частково розплавлена з коефіцієнтом сферичності ≤0,4 (рис. 5.21). Це пов'язано з багатофазною структурою металокерамічних порошків і ПД, що впливає на їх теплофізичні властивості та параметри важкості плавлення. Об'ємний вміст продуктів металокерамічних порошків системи «TiAl-HTC», розрахований для реакцій (3.15)– (3.18), наведено на рис. 7.17.



Рисунок 7.17 — Склад металокерамічних порошків (об.%) системи «TiAl-HTC»: $a - \text{TiAl}+B_4\text{C}$; 6 - TiAl+BN; e - TiAl+SiC; $2 - \text{TiAl}+\text{Si}_3\text{N}_4$

Об'ємним вміст компонентів в ПД Fe-(Al-Cr₃C₂-B₄C-SiC) наведено в табл. 7.9.

Таблиця 7.9 –	Склад металопорошкового дроту ((об.%)
		()

Сталева оболонка	Cr_3C_2	B_4C	Al	SiC
88,5	2,29	8,01	1,14	0,06

Для розрахунку параметрів важкості плавлення для металокерамічних порошків, що характеризуються багатофазною структурою, можна скористатися рівнянням:

$$D = \varphi_1 D_1 + \varphi_2 \cdot D_2 + \varphi_3 \cdot D_3 + \dots + \varphi_x \cdot D_x,$$
(7.20)

де φ₁, φ₂, φ₃, φ_x – вміст компонентів металокерамічних частинок; *D* – параметр важкості плавлення відповідного компоненту.

Отриманні значення параметрів важкості плавлення для металокерамічних порошків системи «TiAl-HTC» та ПД наведено в табл. 7.10.

Таблиця 7.10 – Параметри важкості плавлення металокерамічних порошків та ПД

Композит	$D \times 10^{10}, \ \frac{\kappa \mathcal{I} \mathcal{H}^2}{\kappa \mathcal{E} \cdot \mathcal{M}^3}$
TiAl+B ₄ C	7,3
TiAl+BN	12,6
TiAl+SiC	1,98
TiAl+Si ₃ N ₄	3,81
Fe-(Al-Cr ₃ C ₂ -B ₄ C-SiC)	3,0

Важливу роль на контактні процеси між частинками також відіграє показник коефіцієнту акумуляції тепла – *b* [304]:

$$b = \sqrt{c \cdot \rho \cdot \lambda},\tag{7.21}$$

де *с*, ρ, λ – теплоємність, густина та теплопровідність матеріалу.

Результати розрахунків *b* для компонентів металокерамічних порошків і ПД наведено в табл. 7.11.

Як видно з показників коефіцієнту акумуляції тепла для розплавлення керамічних складових металокерамічних порошків та ПД необхідно більш високої потужність ніж для інтерметалідних порошків та ПД.

Сполука	$b, \frac{\mathcal{DH}}{c \cdot M^2 \cdot K}$	Сполука	$b, \frac{\mathcal{DH}}{c \cdot M^2 \cdot K}$
TiC	4,38	Fe	16,88
Ti ₅ Si ₃	8,80	Al	24,03
TiN	5,11	Cr_3C_2	8,33
TiB ₂	10,78	B_4C	12,33
TiAl	19,42	SiC	27,82
AlN	12,03		

Табл. 7.11 – Значення коефіцієнта акумуляції тепла для деяких сполук

7.4.1 Розробка плазмотрона з мідним пустотілим анодом для генерування високоентальпійних надзвукових плазмових струменів із різних типів плазмоутворюючих газів

Підвищення ефективності нагріву напилюваного матеріалу (КП, ПД) досягається за рахунок:

- збільшення швидкості витікання плазмового струменя при проєктуванні відповідної соплової частини плазмотрона за типом профільованого сопла Лаваля для забезпечення надзвукового витікання плазмового струменя [367];

- збільшення електричної потужність до 200 кВт за рахунок підвищення величини робочого струму до 500–600 А, що витримує плазмотрон (до настання ерозії його внутрішніх деталей, для цього повинно бути досягнуто ефективне охолодження), «витягування» дуги від 50–100 до 300–500 В у порожнині робочої камери плазмотрона при застосуванні плазмотронів з внутрішнім мідним пустотілим електродом (замість вольфрамового), що дозволяє працювати на різних високоентальпійних плазмоутворюючих сумішах або конструкції плазмотрона з односекційною або багатосекційною міжелектродною вставкою (MEB) замість однокамерної конструкції [183].

Відомо, що збільшення швидкості витікання плазмового струменя у зоні розташування розпилюваного матеріалу сприяє збільшенню газодинамічного напору струменя на його торець, і призводить до переходу від вібраційного

характеру дроблення (vibrational breakup, We= $8\div12$) та дроблення на кшталт «парашут» (bag breakup, 12 < We < 50) до механізму дроблення на кшталт «парашут» із струмком (bag-and-stamen breakup, 50 < We < 100) при цьому значно підвищується інтенсивність дроблення крапель розплаву [309]:

$$We = \frac{\rho_g \cdot u_{rel}^2 \cdot d_p}{\sigma},\tag{7.22}$$

де $\rho_{\rm g}$ – щільність газової фази, кг/м³; $u^2_{\rm rel}$ – відносна швидкість між газової фазою та часткою, м/с; $d_{\rm p}$ – діаметр частинки, м; σ – сила поверхневого натягу краплі, Н/м.

Було розроблено відповідну конструкцію плазмотрона з мідним пустотілим електродом (рис. 7.18), який дозволяє працювати при струмах 300–500 А на різних типах плазмоутворюючих сумішей аргону та гелію з метаном, азотом, воднем та ін. газами (у т.ч. на режимах прямої та оберненої полярності плазмової дуги), а його соплова частина представляє собою профільоване сопло Лаваля, що дозволяє формувати надзвукові плазмові струмені зі швидкістю витіканні 1,3–2,2. Маха.

З використанням засобів чисельного моделювання проведено розрахунки газодинамічних характеристик плазмового струменя для плазмотрона з пустотілим катодом (рис. 7.19). Результати показують, що на виході з сопла відбувається відрив потоку та формується система стрибків ущільнень (2 шт.), завдяки чому надзвукове витікання плазмового струменя зі значеннями 1,30–1,65 Маха зберігається на відстані ~50 мм від зрізу сопла плазмотрона.

Тепловий ККД плазмотрона з пустотілим катодом при роботі на різних плазмоутворюючих сумішах визначається як відношення тепла, поглиненого газом з плазмової дуги за одиницю часу, до вхідної потужності:

$$\eta = \frac{U \cdot I \cdot t - C_p \cdot \rho \cdot Q \cdot (T_{out} - T_{in})}{U \cdot I \cdot t},$$
(7.23)

де η – тепловий ККД плазмотрона; t – час його роботи (с); U – напруга дуги (В); I – струм дуги (А); C_p – питома теплоємність охолоджувальної води (Дж/(кг·К)); ρ – густина охолоджувальної води (кг/м³); Q – об'єм охолоджувальної рідини, що проходить через плазмотрон, м³; T_{out} – температура охолоджувальної води на виході, (К); T_{in} – температура охолоджувальної води на вході, (К).



Рисунок 7.18 – Зовнішній вигляд плазмотрона з мідним пустотілим електродом (*a*); конструкція плазмотрона (*б*); візуалізація надзвукового плазмового струменя без введення (*в*) та з введенням розпилюваного матеріалу (*г*) в осьову зону плазмового струменя, де: 1 – сопловий електрод; 2 – завихрювач-ізолятор; 3 – пустотілий електрод



Рисунок 7.19 – Візуалізація процесу моделювання (*a*) та розподіл швидкості (число Маха) (б) уздовж осі витікання плазмового струменя

Розрахунок середньої ентальпії (питомий тепловміст) проводили за формулою:

$$H_0 = \frac{U \cdot I \cdot \eta}{G},\tag{7.24}$$

Результати розрахунків різних плазмоутворюючих сумішей, зроблених на основі аргону і гелію, наведено на рис. 7.20.



Рисунок 7.20 – Залежність середньої ентальпії (*H*₀) та напруги на дузі від витрати плазмоутворюючого газу: *a* – 100% Аргон; *б* – 70% Аргон+30% Гелій; *в* – 100% Гелій; *г* – 90% Аргон+10% Метан

Дослідження показали, що лодавання невеликої кількості високоентальпійного молекулярного газу (CH₄) до плазмоутворюючого інертного одноатомного газу Ar є енергетично більш вигідним, оскільки дозволяє досягти більшої теплової ефективності порівняно з використанням одноатомних газів (при однакових витратах плазмоутворюючого газу та струмовому навантаженні на плазмотрон). Додавання 10 % метану сприяє збільшенню теплового ККД плазмотрона від 0,54–0,66 до 0,64–0,74, а середньої ентальпії H_0 від 4.86–8.22 до 9.56-14.57·10⁶ Дж/кг. При цьому експериментальні дослідження ВАХ плазмової дуги розробленого плазмотрона показали, що додавання 10 % метану при процесу незмінних інших параметрах (струм дуги *I*=300 A, витрата плазмоутворюючого газу $Q_{nn}=200$ л/хв.) дозволяє у 1,9 рази збільшити напругу на дузі від U_{Ar}=140 В до U_{Ar+CH4}=265 В, що призводить до збільшення загальної потужності плазмотрона від 42 до 79,5 кВт.

Приведені результати досліджень впроваджені в ТОВ «Науково-виробничий Центр «ПЛАЗЕР» при організації серійного виробництва універсального плазмотрона марки PLAZER 80 U-PL-S для реалізації широкого спектру технологій, зокрема: розпилення сферичних гранул (порошків) та напилення функціональних покриттів із металопорошкових дротів інтерметалідного типу або із керамічними порошковими наповнювачами, сфероїдизація металокерамічних та інтерметалідних порошків неправильної форми для нанесення покриттів тощо.

Акт впровадження вказаних наукових результатів дисертаційної роботи приведено в Додатку Л.

7.4.2 Розробка плазмотрона нового покоління з підвищеними струмовим навантаженням для плазмово-дугового нанесення покриттів і розпилення струмопровідних металопорошкових дротів на основі металокерамічних та інтерметалідних систем

Розвиток технології ПДН та ПДР з використанням струмопровідного дротуаноду полягає у розробці плазмотронів з водяним охолоджуванням та оптимізованою геометрією соплової частини. Конструкція з водяним охолодженням дозволяє використовувати аргон або суміші на його основі як плазмоутворюючий газ, що у свою чергу, інтенсифікує процеси нагріву, плавлення, диспергування і сфероїдизацію струмопровідних компактних і металопорошкових дротів.

Оптимізації геометрії газорозрядної камери, при якій співвідношення довжини соплового каналу l_c до його діаметру d_c (l_c/d_c) становить 1,4 та використання на виході з сопла ділянки, що розширюється (за типом сопла Лаваля), дозволить отримати більш рівномірну температурну і електричну щільність плазми та збільшити максимальну швидкість витікання плазмового струменя на 15%, від 520 до 600 м/с (рис. 7.21).



Рисунок 7.21 – Візуалізація процесу моделювання швидкісних характеристик плазмового струменя (*a*) та його характеристик (*б*) розробленого плазмотрона «PLAZER 50-W»

Вдосконалення системи обдуву плазмового струменя супутнім потоком газу у зоні формування конусу розпилення, забезпечить ламінарне витікання потоку супутнього газу, що, у сою чергу, сприятиме збільшенню протяжності високошвидкісної, високотемпературної зони плазмового струменя, зменшення кута розкриття конусу розпилення та отримання оптимального складу дисперсної фази. Зовнішній вигляд, конструкція плазмотрона «PLAZER 50-W» та його характеристики наведено на рис. 7.22.





б

Рисунок 7.22 – Комп'ютерна 3D модель розробленого плазмотрона «PLAZER 50-W» для плазмово-дугового напилення з використанням струмопровідного дроту-аноду (*a*) та зовнішній вигляд плазмотрона (б)

Порівнюючи розроблений плазмотрон «PLAZER 50-W» з попередньою модифікацією «PLAZER 30-W» можна відмітити наступне (табл. 7.12):

- збільшено струмове навантаження від 300 до 500 А на внутрішні деталі плазмотрона за рахунок заміни системи повітряного охолодження водяним;

- використання аргону та суміші на його основі, як плазмоутворюючого газу, дозволило підвищити потужність плазмової дуги (за рахунок збільшення напруги від 80 до 120 В) та збільшити ефективність нагріву плавкого дроту-аноду;

- оптимальний ефект збільшення швидкості витікання плазмового струменя та довжини зони аргонової плазми при обтисканні плазмового струменя супутнім газом проявляється при менших його витратах (до 30 м³/год.);

- невеликі габарити плазмотрона дозволяють використовувати його для напилення внутрішніх поверхонь діаметром більше 70 мм та для сфероїдизації струмопровідних дротів у камерах розпилення (у т.ч. малогабаритних).

Полонота	Значення				
Параметр	«PLAZER 30-W»	«PLAZER 50-W»			
Максимальний струм, А	300	500			
Максимальна напруга, В	80	120			
Витрата супутнього газу, м ³ /год.	30-60	15–30			
Витрата плазмоутворюючого газу, м ³ /год.	1–3	1–3			
Тип плазмоутворюючого газу	Аргон	Аргон, гелій та їх суміші			
Діаметр сопла мм	3	3			
Габарити Д×Ш×В, мм	90×70×175	250×60×50			
Вага, кг	1,5	1,5			
Тип охолодження	повітряне	водяне			

Таблиця 7.12 – Технічні характеристики серійного «PLAZER 30-W» та розробленого «PLAZER 50-W» плазмотронів

Приведені результати досліджень впроваджені в ТОВ «Науково-виробничий Центр «ПЛАЗЕР» при організації серійного виробництва універсального плазмотрона марки PLAZER-80 U-PL-S для реалізації широкого спектру технологій, в тому числі: розпилення сферичних гранул (порошків) та напилення функціональних покриттів із металопорошкових дротів інтерметалідного типу або із керамічними порошковими наповнювачами, сфероїдизація металокерамічних та інтерметалідних покриттів, тощо.

Акт впровадження вказаних наукових результатів дисертаційної роботи приведено в Додатку Л.

7.4.3 Розроблення гібридної технології отримання сферичних гранул із металопорошкових дротів на основі металокерамічних та інтерметалідних систем з використанням високошвидкісних плазмових струменів та електричної дуги

Технологія ПДР дротових матеріалів широко застосовується для отримання високоякісних сферичних гранул із титану і титанових сплавів Ті Grade 1, Ti-6Al-4V та ін. матеріалів, які за своєю морфологією та технологічними властивостями відповідають порошкам, отриманим за технологією відцентрового плазмового розпилення [368]. Особливістю зазначеної технології є використання плазмотронів, які дозволяють формувати високошвидкісні та, в деяких випадках, надзвукові плазмові струмені, швидкість яких знаходиться в межах від $(2,5-18,5)\cdot10^2$ м/с, що значно інтенсифікує процеси диспрегування та підвищує кількість виробленої дрібнодисперсної фракції гранул. Проте, продуктивність процесу ПДР «нейтрального» дроту не перевищує 3 кг/год (до 5 кг/год у випадку додаткового нагріву розпилюваного дроту індуктором, перед його подачею у плазмовий струмінь) при загальній потужності плазмотронів у 143 кВт. Використання схеми з струмопровідним дротом, за рахунок збільшення кількості теплоти, що вкладається у дріт більше ніж у 4 рази, дозволяє збільшити продуктивність процесу до 10–12 кг/год [369].

Виходячи з цього, перспективним варіантом подальшого розвитку технології отримання сферичних гранул є розроблення методу гібридного плазмово-дугового розпилення (ГПДР). Одночасне використання процесів електродугового та ПДР для сфероїдизації дротових матеріалів дозволить підвищити продуктивність процесу і отримати гранули, які за своєю морфологією і гранулометричним складом порошку відповідають процесу ПДР.

Для отримання сферичних гранул методом гібридного двохдротового ПДР металопорошкових дротів, розроблено гібридний електродуговий плазмотрон PLAZER HYBRID «15AS+80-PL-S», який використовує базовий комплект надзвукового плазмотрона PLAZER 80 U-PL-S» (рис. 2.11 б). Для джерела

живлення електродугового розпилення використовували установку «PLAZER-15AS».

ГПДР виконувалось за наступною схемою (рис. 7.23): (*a*) ввімкнення плазмотрона і формування надзвукового плазмового струменя при протіканні газу через плазмоутворююче сопло 1; (*б*) вмикання механізму подачі дротів 2, які знаходились під потенціалами від джерела живлення електричної дуги і їх сходження 3 у осьовій зоні плазмового струменю на відстані 10-15 мм від торця плазмоутворюючого сопла, де відбувалось їх плавлення.



Рисунок 7.23 – Схеми гібридного електродугового плазмотрона «PLAZER HYBRID «15AS+80-PL-S» для високопродуктивного розпилення металопорошкових дротів (*a*, *б*): 1 – плазмоутворююче сопло плазмотрона; 2 – розпилювані металопорошкові дроти; 3 – сходження металопорошкових дротів

Процес ГПДР дротових матеріалів наведено на рис. 7.24.



Рисунок 7.24 – Візуалізація процесу ГПДР металопорошкових дротів

Випробування техніко-економічних характеристик гібридного процесу плазмово-дугового розпилення на прикладі металопорошкового дроту, діаметром 2,0 мм, інтегральний склад якого відповідає інтерметаліду Fe₃Al, показало, що зазначений процес має ряд переваг порівняно з описаним вище плазмово-дуговим розпиленням, а саме: досягається збільшення продуктивності, щонайменше на 50 % порівняно з процесом плазмово-дугового розпилення із застосуванням плазмотрона PLAZER 50-W та зменшення питомих витрат робочого газу на отримання 1 кг порошку у 2,5 рази від 3,25 до 1.25 до м³/кг.

Описані наукові результати впроваджені при розробці конструкторської документації та організації випуску гібридного плазмотрону PLAZER HYBRID «15AS+80-PL-S» в ТОВ «Науково-виробничий Центр «ПЛАЗЕР» (Додаток Л).

7.5 Оптимізація параметрів камери розпилення з захисною атмосферою з попереднім форвакуумуванням та зустрічним потоком газу для отримання сферичних гранул із металокерамічних і інтерметалідних матеріалів

Основною проблемою при отриманні високоякісних сферичних порошків є, з одного боку, захист розпилюваного матеріалу від окиснення, особливо коли йдеться про матеріали, які мають високу спорідненість з киснем. З іншого боку, існує проблема деформування та спікання розплавлених гранул на стінках і дні збірника камери розпилення, що призводить до утворення конгломератів з частинок неправильної форми. Така ситуація виникає через те, що гранули, маючи високу швидкість, не встигають кристалізуватися і, досягнувши стінок камери, приварюються до них. Традиційно усунення цих дефектів досягається збільшенням довжини прольоту частинок, що, однак, значно збільшує габарити обладнання. Відомо, що регулювання висоти камери розпилення дозволяє запобігти утворенню конгломератів з частинок, що спіклися на дні збірника, а також з частинок іррегулярної форми, що дозволяє контролювати властивості отриманих порошків. Проте в більшості випадків це вимагає використання великогабаритного обладнання, де висота камери розпилення може досягати 10–15 м, що важко реалізувати, наприклад, у лабораторних умовах, де розміри приміщення обмежені висотою. Крім того, слід враховувати труднощі з обслуговуванням цієї установки, високі металомісткієть та інші фактори.

Для проектування та виготовлення обладнання для отримання сферичних гранул методом ПДР дротів інтерметалідного типу або з керамічними наповнювачами в контрольованому середовищі, яке повинно задовольняли експлуатаційним та технологічним вимогам, необхідно забезпечити перебіг наступних процесів (рис. 7.25).

Основні вимоги до розроблюваної камери розпилення:

- розроблення модульної, рухомої конструкції установки ПДР, яка повинна забезпечувати її зручне обслуговування, переналагодження та транспортування;

можливість регулювання параметрів процесу розпилення в широких межах,
 що дозволить отримати гранули з заданим гранулометричним, хімічним та фазовим
 складом і структурою;

- наявність високого ступеня автоматизації процесу розпилення для виробництва якісних гранул;

- забезпечення надійності та безпеки обладнання в процесі експлуатації;

- забезпечення високої продуктивності процесу.



Рисунок 7.25 – Основні стадії процесу ПДР порошкових дротів

При проектуванні камер розпилення необхідно врахувати системи управління швидкостями охолодження розпилюваних гранул, для одержання порошку з необхідною структурою та механічними властивостями. Для зменшення довжини прольоту частинок пропонується застосування підходу з використанням зустрічного (противопотоку) потоку газу спрямованого назустріч руху частинок (рис. 7.26).



Рисунок 7.26 – Технологічна схема процесу плазмово-дугового розпилення у камерах без (*a*) та із зустрічним потоком газу (*б*) [370].

Вивчення впливу противопотоку газу на процес гальмування розплавлених частинок та зміну інтенсивності їх охолодження було виконано за допомогою методів математичного моделювання згідно з методикою наведеною у роботах [104, 123].

Процес витікання плазмового струменя було змодельовано за допомогою систем МГД рівнянь (7.25)-(7.32) та стандартної двухпараметричної *k-е* моделі турбулентності (7.33).

1. Закон збереження маси:

$$\nabla \cdot \rho \upsilon = 0. \tag{7.25}$$

2. Закон збереження моменту:

$$\rho\left(\vec{V}\cdot\nabla\vec{V}\right) = \vec{j}\times\vec{B} - \nabla p + \frac{2}{3}\mu\left(\nabla\vec{V}\right) + 2\nabla\cdot\left(\mu\vec{S}\right).$$
(7.26)

3. Закон збереження енергії:

$$\nabla \cdot \left(\rho \vec{V}h\right) = \nabla \cdot \left(\lambda \nabla T\right) + \vec{j} \times \vec{E} + \frac{5}{2} \frac{k_B}{e} \vec{j} \cdot \nabla T.$$
(7.27)

4. Рівняння Максвелла:

$$\nabla \cdot (-\sigma \nabla \varnothing) = 0; \tag{7.28}$$

$$\vec{E} = -\nabla \emptyset; \tag{7.29}$$

$$\nabla^2 \vec{A} = -\mu_0 \vec{j}; \tag{7.30}$$

343

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}.$$
(7.31)

5. Закон Ома:

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E},\tag{7.32}$$

де ρ – щільність газу (кг/м³); \vec{V} – швидкість газу (м/с); $\vec{j} \times \vec{B}$ – сила Лоренца обумовлена вектором електричного току \vec{j} (А/м²) та вектором електромагнітної індукції \vec{B} (Тл); р – тиск (Па); μ - динамічна в'язкість плазми (кг/м·с); \vec{S} – тензор швидкостей деформації; h – ентальпія (Дж/кг); \vec{E} – електричне поле (В/м); k_B – константа Больцмана (Дж/К); е – елементарний заряд (Кл); σ – електропровідність газу (Вт/м·К); ϕ - електростатичний потенціал (В); \vec{A} – векторний потенціал електромагнітного поля (Тл·м).

$$\mu_t = \rho C \frac{k^2}{\varepsilon},\tag{7.33}$$

де k – кінетична енергія турбулентності (м²/с²); є – швидкість дисипації турбулентної енергії (м²/с³); ρ – щільність середи (кг/м³); C_{μ} – 0,09; величина μ_t виражається у кг/м·с.

Отримані результаті газодинамічних та температурних характеристик плазмового струменя наведено на рис. 7.27.



Рисунок 7.27 – Загальний вид процесу моделювання газодинамічних процесів (*a*) та руху часток у плазмовому потоці (δ)) в середині камери розпилення у CFD програмному продукті та результати моделювання газодинамічних (*в*) та температурних (*г*) характеристик плазмового струменя

дії камери з протипотоком схожі 3a принципом на реактори 3 псевдозрідженим шаром. Залежно від швидкості та фізичних властивостей гранул і зустрічного потоку газу псевдозріджений шар може перебувати в одному з таких станів: «фільтрація», «кипіння» чи «винесення». Так, для великих гранул (300–500 мкм) при оптимальних швидкостях протипотоку (≈30 м/с) характерними режимами обробки є «фільтрація» або «кипіння», коли має місце рівновага між силою тяжіння і швидкістю часток, а також швидкістю зустрічного потоку газу, що дозволяє ефективно гальмувати та охолоджувати крупні гранули, які згодом осідають на дні збірника камери розпилення. Проте для гранул менших розмірів (20–300 мкм) така швидкість протипотоку призводить до винесення гранул з шару течії в зону, де

вони потрапляють до системи фільтрації установки (циклон та відцентровий вентилятор), де згодом відбувається їх фільтрація та збір.

Камера розпилення порошку розташована на естакаді та є циліндричною конструкцією, виготовленою зі сталі, з внутрішнім діаметром близько 0.35 м і висотою близько 4 м. Камера подачі дроту та прутків вакуумно щільно з'єднана з камерою розпилення. На передній стінці камери розпилення виконано вікно для обслуговування плазмотрона.

Плазмотрон та комунікації до нього кріпяться до фланця вводу плазмотрона через спеціальну рухову систему, що дозволяє регулювати положення торця сопла плазмотрона відносно торця розпилюваної заготовки. До нижньої частини камери розпилення приєднана камера збору порошку, до якої знизу приєднаний бункер накопичення порошку.

До складу установки входять вакуумна, газова та плазмова системи. Вакуумна система забезпечує створення в камері розпилення попереднього вакууму до 5×10^{-2} Па перед запуском суміші робочих газів та початком робочого циклу. Газова система є циркуляційною напівзамкнутого типу. Заповнення системи та технологічних елементів установки для отримання порошку сумішшю робочих газів здійснюється з газових балонів, встановлених у рампі. Газова частина плазмової системи виконана окремо від основної циркуляційної газової системи. Таке рішення дозволяє стабілізувати параметри роботи плазмотрона у процесі розпилення порошку. До складу плазмової системи входить плазмотрон, потужністю до 100 кВт, який забезпечує безперервну роботу установки протягом 8 годин. Зовнішній вигляд установки наведено на рис. 7.28.

Випробування плазмово-дугового розпилення металопорошкового дроту типу Fe-Al, проведені в розробленій камері, підтвердили, що всі порошки мають сферичну форму. «Сплетів», розплющених або довгастої форми затверділих крапель не виявлено, що в процесі польоту до нижньої частини камери до приймача порошку всі частинки, після диспергації розплаву на торці дроту, встигають затвердіти і зберігають сферичну форму (рис. 7.29).



Рисунок 7.28 – Зовнішній вид камери розпилення у контрольованому середовищі: 1 – реактор камери; 2 – вузол збору порошку з бункером; 3 – фланець для кріплення плазмотрону; 4 – двері для обслуговування камери з оглядовим вікном; 5 – плазмотрон з кріпленням



Рисунок 7.29 – Зовнішній вигляд сферичних гранул, отриманих при гібридному плазмово-дуговому розпиленні металопорошкового дроту Fe-Al діаметром 2,0 мм в камері висотою 4,0 м з контрольованим середовищем із застосуванням зустрічного протипотоку

Приведені результати впроваджені в ТОВ «Науково-виробничий Центр «ПЛАЗЕР» при проектуванні та виготовлені дослідно-промислової установки плазмово-дугового розпилення дротяних і пруткових матеріалів в контрольованому середовищі з попереднім вакуумуванням (Додаток Л)

7.6 Результати апробації та впровадження практичних плазмоводугових технологій нанесення покриттів та отримання сферичних гранул із металокерамічних та інтерметалідних матеріалів

7.6.1 Особливості розподілу гранулометричного складу сферичних гранул при плазмово-дуговому розпиленні металопорошкового дроту з використанням розроблених плазмотронів

Тести з аналізу формування і розподілу гранулометричного складу сферичних гранул, отриманих плазмово-дуговим розпиленням металопорошкового дроту, діаметром 2,0 мм, інтегральний склад якого відповідає інтерметаліду Fe₃Al. Для тестів використовували модернізовані плазмотрони і обладнання, описані в розділах 7.4.1-7.4.3. Відпрацювання технологічних параметрів процесу плазмово-дугового розпилення та дослідження гранулометричного складу отриманого порошку виконували на повітрі.

Технологічні параметри процесів плазмово-дугового розпилення металопорошкового дроту з використанням вказаного обладнання приведені в табл. 7.13.

Прийнятні режими розпилення визначали за досягнення плазмовим струменем мінімального кута розкриття та стабільності процесу при плавленні розпилюваного матеріалу в осьовій зоні плазмового струменя. Оптимізацію технологічних параметрів плазмово-дугового розпилення виконували 3 використанням результатів моделювання i попередніх математичного досліджень 371]. 7.29 експериментальних [198, Ha рис. наведено гранулометричний склад гранул Fe-Al, отриманих з використанням технології ПДР.



Рисунок 7.29 – Гранулометричний склад гранул, отриманих розпиленням ПД Fe-Al з використанням технології ПДР: *а* –плазмотрон Plazer-30; *б* – плазмотрон Plazer-50; *в* – плазмотрон з мідним пустотілим електродом; *г* – ГПДР

Таблиця 7.13 – Технологічні параметрів розпилення металопорошкового дроту системи Fe-Al в залежності від плазмотрону і технології

Nº	Марка плазмотрона	Тип дуги	Плазмо-утворюючий газ	Витрата плазмо-утворюючого газу, м ³ /год	Робочий струм, А	Робоча напруга, В	Питома витрата електроенергії кВт на 1 кг порошку	Питома витрата плазмоутворюючого газу м ³ на 1 кг порошку	Продуктивність розпилення кг/год
1	Plazer-30	Плазмова	Аргон	3,0	230	80	1,5	0,25	12
2	Plazer-50	Плазмова	Аргон	3,3	260	225	3,65	0,2	16
3	PLAZER 80 U-PL-S	Плазмова	Аргон	30	300	120	20,6	7,5	4
4	PLAZER HYBRID 15AS+80-PL-S	Плазмова+ електрична	Аргон	30	300+	120+	5,6	1,25	24

У всіх випадках використовувався аргон вищого гатунку ІІ згідно ISO 14175-2008.

Дослідження гранулометричного складу гранул, отриманих розпиленням ПД Fe-Al за допомогою різних видів плазмотронів, показало, що у випадку використання плазмотрона Plazer-30 на оптимальному режимі розпилення (розділ 5.5), основною фракцією є -200+100 мкм, що становить 38 мас.%. Використання розроблених плазмотронів дозволило зменшити розмір гранул до фракції -100+63 мкм, кількість яких для Plazer-50 становить 37 мас.%, а для PLAZER 80 U-PL-S – 42 мас.%. Для технології ГПДР основною фракції також є -100+63 мкм зі вмістом 37 мас.%. Аналізуючи мікроструктуру покриттів, отриманих за допомогою розроблених плазмотронів і технології ГПДР, можна відмітити, що усі покриття мають ламелярну структуру (рис. 7.30). При цьому збільшення потужності плазмової дуги призводить до зменшення товщини ламелей.



Рисунок 7.30 – Мікроструктура покриттів, отриманих із металопорошкового дроту Fe-Al з використанням: a – плазмотрон Plazer-30; δ – плазмотрон Plazer-50; ϵ – плазмотрон PLAZER 80 U-PL-S; ϵ – ГПДР PLAZER HYBRID 15AS+80-PL-S

7.6.2. Результати апробації сферичного інтерметалідного порошку, отриманого плазмово-дуговим розпиленням металопорошкового дроту, для 3D друку

Враховуючи те, що інтерметалідні сплави на основі Fe₃Al при відносно невисокій густині (~6,7 г/см³) при температурі 650°С характеризується високими механічним характеристиками та корозійною стійкістю порівняно з легованими мартенситно-феритними сталями та деякими жаростійкими нікелевими сплавами, розроблені матеріали є перспективними для 3D-друку деталей парових турбін, газотурбінних двигунів та енергетичного обладнання. Однак, отримання порошків для 3D-друку із таких сплавів стикається з певними труднощами через різку відмінність у температурах плавлення і сублімації компонентів. Особливо складно виплавляти такі сплави в вакуумно-дугових і електронно-променевих печах. Одним із способів отримання виробів з таких сплавів є ізостатичне пресування і спікання в вакуумі сумішей порошків алюмінію і заліза, механохімічне легування тощо.

В цьому аспекті метод отримання порошків для 3D-друку плазмово-дуговим розпиленням металопорошкових дротів має ряд переваг: при відносно низькій собівартості виготовлення такого дроту відкривається широка можливість вводити в його склад легуючих елементів, а також наномодифікаторів.

Для підтвердження можливості використання такого типу інтерметалідних гранул для 3D друку, в рамках співробітництва між ТОВ «Зовнішньоекономічне представництво Китайсько-українського Інституту зварювання ім. Є.О.Патона» та Lianyungang Huajing New Materials Technology Co.,Ltd., були виготовлені об'ємні зразки із порошків Fe₃Al розмірами 63–106 мкм. Використовували порошки двох типів: порошок Fe₃Al, отриманий газовим розпиленням розплаву та порошок, отриманий плазмово-дуговим розпиленням наномодифікованого металопорошкового дроту Fe-Al-SiC (наномодифікатор), що за інтегральним складом відповідає інтерметаліду Fe₃Al. Зразки отримували методом селективного лазерного плавлення SLM на установці MT280 компанії Avimetal Powder Metallurgy

Technology Co., Ltd. адитивного лазерного наплавлення DED за допомогою лазерної головки TL310 компанії Demark (Wuhan) Technology Co., Ltd.

З використанням зазначених двох типів інтерметалідних порошків методом SLM були отримані призматичні зразки розмірами 8×8×20 мм, а методом DED – зразки у вигляді просторової конструкції типу «стінка» розмірами 4×40×30 мм (рис. 7.31).



Рисунок 7.31 – Зовнішній вигляд об'ємних зразків на основі інтерметаліду Fe₃Al, отриманих методами селективного лазерного плавлення SLM (*a*) і адитивного лазерного наплавлення DED (*б*) сферичного порошку, отриманого пламово-дуговим розпиленням наномодифікованого металопорошкового дроту Fe-Al-SiC (наномодифікатор)

В результаті проведених випробувань встановлено, що у випадку використання для 3D-друку порошку, отриманого плазмово-дуговим розпиленням наномодифікованого металопорошкового дроту Fe-Al-SiC (наномодифікатор), об'ємні зразки характеризуються більш високими характеристиками порівняно з аналогічними зразками, надрукованими з порошку, виготовленого методом газового розпилення розплаву. Особливо потрібно відмітити, що за показниками жаростійкості, об'ємні матеріали, отримані з плазмово-дугового розпиленого порошку показали до 5 раз більшу жаростійкість, а також до 15% більш високу твердість (табл. 7.14). Такі відмінності можна пояснити позитивною дією наномодифікатора (SiC), який сприяє як підвищенню твердості, так і жаростійкості. Таблиця 7.14 – Характеристики матеріалу об'ємних зразків, отриманих методами 3D-друку SLM та DED із різних типів порошків на основі Fe₃Al

Nº	Властивості об'ємних зразків	Порошок, о плазмово розпи металопор дро	отриманий -дуговим лення ошкового оту	Порошок, отриманий газовим розпиленням розплаву		
		SLM	DED	SLM	DED	
1	Пористість, %	0,5	0	0,5-1,0	0,5	
2	Наявність мікротріщин та інших дефектів	-	-	-	Є локальні зони з мікротріщинами	
3	Твердість, HRC	39	40	33	34	
4	Втрата маси при випробуваннях на жаростійкість протягом 3000 годин при температурі 950 °C, в %	1,0	0,5	5,0	2,5	

При цьому, об'ємні зразки, надруковані із плазмово-розпиленого порошку, характеризуються бездефектною структурою, в той час, як в зразках, отриманих DED порошку, отриманого газовим розпиленням розплаву, виявлені локальні зони з мікротріщинами. Наявність таких мікротріщин можна пояснити внутрішньою газовою пористістю порошків, отриманих газовим розпиленням розплаву, що спричиняє появу таких дефектів. В порошках, отриманих при плазмово-дуговому розпиленні, відсутня внутрішня газова пористість, що забезпечує більш високу якість наплавленого металу.

Акт випробування сферичних інтерметалідних гранул для 3D-друку, отриманого плазмово-дуговим розпиленням наномодифікованого металопорошкового дроту Fe-Al-SiC (наномодифікатор), приведено в Додатку М.

7.6.3. Застосування плазмових покриттів із металопорошкового дроту з металокерамічним сердечником для підвищення довговічності штанг установок свердловинних насосів

У нафтовидобутку колона штанг є найбільш слабким місцем свердловинної насосної установки (рис. 7.32), оскільки її бічна поверхня піддається інтенсивному абразивному зносу об внутрішню поверхню насосно-компресорних труб, вона схильна до дії циклічно змінного навантаження і занурена в корозійно-активну рідину. Насосні штанги в основному виготовляються з вуглецевих сталей 40, 40Х, 45 діаметром 12, 16, 19, 22, 25 мм та довжиною 1,5 та 8 м. Ускладнені умови видобутку нафти в свердловині, пов'язані з нерівністю стовбура свердловини, наявністю піску, асфальтосмолопарафінових відкладень, високого газового фактору та тиску. Внаслідок інтенсивного абразивного зносу зменшується діаметр і опір втомної міцності, що призводить до їх обриву в свердловині і великих збитків, пов'язаних із зупинкою нафтовидобутку.



б

Рисунок 7.32 – Загальний вигляд свердловинної насосної установки (*a*) і ескіз насосної штанги (б)

Враховуючи вказані умови експлуатації насосних штанг, в тому числі інтенсивне абразивне зношування в корозійному середовищі, для підвищення їх довговічності вибрані плазмові покриття із наномодифікованого металопорошкового дроту Fe-Al-Cr₃C₂-B₄C-SiC(наномодифікатор), які характеризуються високою твердістю та зносостійкістю. У рамках співробітництва з Китайсько-українським Інститутом зварювання Гуандунської академії наук та підприємством «Zibo KNC Petroleum Equipment Co., Ltd» (КНР) були проведені роботи по нанесенню покриттів із вказаного дроту на партію насосних штанг довжиною 8 м в кількості 250 шт., і довжиною 1,5 м в кількості 50 шт.

Партія порошкового дроту виготовлена на виробничій лінії Китайськоукраїнського Інституту зварювання Гуандунської академії наук, а покриття наносили на промисловій дільниці плазмово-дугового напилення підприємства «Zibo KNC Petroleum Equipment Co., Ltd» (КНР). Після напилення покриття обробляли (просочували) анаеробним герметиком Анатерм®-1У.

Перед промисловими випробуваннями проводити тести вибраних деталей на корозійну стійкість в шафах з соляним туманом NaCl. Туман повинен мати таку дисперсність і водність, щоб об'єм зібраного в колектори соляного розчину, усереднений за час роботи камери протягом не менше 16 год, мав такі значення, мл/год: еквівалентно (30 ± 15) мг/м² на добу осадка солей. Після випробування протягом 4320 годин зазначені штанги з напиленими покриттями не показали слідів корозії, в той час, як фрагменти штанг без покриття піддались значному корозійному руйнуванню (рис 7.33).

Після проведення корозійних випробувань вказана партія насосних штанг з покриттями була передана на Таримське нафтове родовище в КНР. За період їх експлуатації 1,5 років не було випадків обривів цих штанг і аварійних ситуацій в свердловинних насосних установках, де вони використовуються. В той час, при використанні насосних штанг без покриттів, на цьому ж родовищі зафіксовано обриви штанг і аварійні зупинки в 5% насосних установок. Вказані результати підтверджені відповідним актом впровадження (Додаток Н).



Рисунок 7.33 – Зовнішній вигляд насосної штанги із плазмовим покриттям із металопорошкового дроту Fe-Al-Cr₃C₂-B₄C-SiC(наномодифікатор) порівняно з матеріалом штанги без покриття після випробувань в соляному тумані NaCl протягом 4320 годин.

7.6.4. Застосування плазмових покриттів інтерметалідного типу з наномодифікаторами для захисту поверхонь нагріву труб сміттєспалювального обладнання

Криволінійні ділянки (згини) труб поверхонь нагріву котлоагрегатів є їх найбільш слабким місцем, так як вони зазнають найбільш інтенсивного зольного зношування і корозійного руйнування. Ця проблема ще більш актуальна для пароперегрівачів сміттєєпалювального обладнання, оскільки в цьому випадку діє фактор більш інтенсивної сірчаної корозії. Одним із шляхів захисту труб поверхонь нагріву сміттєспалювального обладнання є дугове (MIG) наплавлення дротом нікелевого жаростійкого сплаву Inconel 625. Ця технологія широко використовується у виробника такого сміттєспалювального обладнання «Pourin Special Welding Technology Co., Ltd» (КНР). Однак, з одного боку, велика вартість такого дроту значно збільшує собівартість і ціну такого обладнання. З другого боку, технологія MIG не дозволяє механізувати або автоматизувати процес наплавлення захисного шару на поверхні складної конфігурації.

Тому, в рамках співробітництва між компаніями Pourin Special Welding Technology Co., Ltd» (КНР), «Zibo KNC Petroleum Equipment Co., Ltd» (КНР) та

ТОВ «Зовнішньоекономічне представництво Китайсько-українського Інституту зварювання ім. Є.О.Патона» була вибрана технологія роботизованого плазмоводугового напилення захисних покриттів із використанням наномодифікованого металопорошкового дроту Fe-Al-SiC (наномодифікатор), розробленого в дисертаційній роботі докторанта Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України Бурлаченка О.М.

Згідно замовлення виробника сміттєспалювального обладнання «Pourin Special Welding Technology Co., Ltd» (КНР) на виробничій ділянці підприємства «Zibo KNC Petroleum Equipment Co., Ltd» (КНР) були нанесені покриття із середньою товщиною 0,65 мм на 2500 згинів промислової партії комплектів труб пароперегрівачів з нержавіючої сталі AISI 310S. На всі інші поверхні труб до поверхонь згинів на цьому підприємстві були нанесені наплавлені шари методом MIG із використанням дроту неперервного перерізу діаметром 1,2 мм із нікелевого жаростійкого корозійностійкого сплаву Inconel 625. Для напилення покриттів на виробничій лінії Китайсько-українським Інститутом зварювання Гуандунської промислова партія наномодифікованого академії наук була виготовлена металопорошкового дроту Fe-Al-SiC (наномодифікатор). Покриття наносили за допомогою установки Plazer 30 PL W, експортованої з України (виробник ТОВ «Науково-виробничий Центр «Плазер», Україна). Для нанесення покриттів використовували плазмотрон Plazer 50, модернізований для напилення порошкового дроту із використанням наукових результатів дисертаційної роботи Бурлаченка О.М. Після напилення двошарового покриття його обробляли неорганічним герметиком (по технології «Zibo KNC Petroleum Equipment Co., Ltd») (рис. 7.34).



Рисунок 7.34 – Фрагменти згинів труб пароперегрівачів із покриттями, нанесеними методом плазмово-дугового напилення наномодифікованого металопорошкового дроту Fe-Al-SiC(наномодифікатор) (*a*) та комплект труб із даними покриттями після обробки (просочування) неорганічним герметиком (*б*)

Вказані труби пароперегрівачів із комбінованими покриттями (прямолінійні поверхні труб наплавлені дротом Inconel 625 дуговим способом, а згини труб напилені покриттями із металопорошкового дроту Fe-Al-SiC (наномодифікатор) із додатковою обробкою неорганічним герметиком) були включені в комплект сміттєєпалювального обладнання. Після експлуатації такого обладнання протягом 20 місяців в процесі планової ревізії стану труб пароперегрівачів не виявлено слідів їх аварійного зношування. Максимальні значення зменшення товщини напиленого покриття за вказаний період експлуатації в складали 0,15 мм (Додаток П).

Висновки до розділу 7

1. Вивчено властивості інтерметалідних і металокерамічних покриттів, отриманих ДПДН та ВПДН з використанням в якості вихідних матеріалів – порошків, отриманих методом МХС та ПД. Встановлено, що за показниками твердості покриттів H_{IT} та величини пружної деформації ε_{es} з показниками H_{IT} =2,6–4,9 ГПа та ε_{es} =0,95–1,66 % інтерметалідні покриття Fe₃Al і Fe-AlMg відносяться до

групи крупнокристалічних, а покриття Fe-TiAl із показниками $H_{\rm IT}$ =4,5–6,0 ГПа та $\varepsilon_{\rm es}$ =1,74–2,05 – до мікрокристалічних покриттів з гетерофазною структурою. Металокерамічні покриття TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄ нанесенні на AISI 1008 та AA5154 з показниками $H_{\rm IT}$ =4,5–6,2 ГПа та $\varepsilon_{\rm es}$ =1,5–1,79 % відносяться до групи мікрокристалічних, а на титанову основу Grade 5 з $H_{\rm IT}$ =7,3-8,0 ГПа та $\varepsilon_{\rm es}$ =1,95-2,39 % – до покриттів з мікронанокристалічною структурою.

2. триботехнічні Досліджено властивості інтерметалідних i металокерамічних покриттів. Встановлено, що на властивості покриттів впливає матеріал і метод напилення. Так, газоабразивна зносостійкість при 20°С інтерметалідних покриттів, отриманих ДПН МХС порошків, в 2 рази вище ніж у покриттів, отриманих ВПДН з використання ПД, а при 550°С цей показник вище у 2,5-3 рази. Найвищий показник зносостійкості до газоабразивного зношування як при 20°С, так і при 550°С у покриття Fe₃Al, отриманого ДПН МХС порошку. Газоабразивна зносостійкість металокерамічних покриттів TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄, отриманих ДПН, залежить від дистанції напилення, з її зменшенням від 120 до 80 мм зносостійкість збільшується у 2,4–2,8 рази. Використання методу НПГПН дозволило збільшити газоабразивну зносостійкість металокерамічних покриттів TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄ порівняно з покриттями, отриманими ДПН, в 4,1–4,6 рази. Встановлено, що низька стійкості покриттів в умовах газоабразивного зношування пов'язана з низькою когезійною міцністю напилених шарів і їх пористістю.

3. Встановлено, що зносостійкість інтерметалідних покриттів системи Fe-Al, отриманих ДПН та ВПДН, об нежорстко закріплені абразивні частинки в 1,8– 3,8 рази вища ніж у сталі AISI 1008. Порівнюючи зносостійкість покриттів залежно від методу напилення і напилюваного матеріалу можна відмітити, що вона в 1,2– 2,1 вища у покриттях, отриманих ДПН з використанням в якості вихідних матеріалів МХС порошків.

4. Зносостійкість металокерамічних покриттів в умовах терня-ковзання залежить від методу напилення і напилюваного матеріалу. Використання в якості вихідних матеріалів порошків TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄ дозволило при ДПН отримати покриття, зносостійкість яких в 2,6–3 рази вище ніж у алюмінієвого сплаву

АА5154. При напиленні цих порошків методом НПГПН, зносостійкість покриттів в 1,2–1,7 та в 10–14 разів вище ніж у сплавів Grade 5 та АА5154 відповідно. В металокерамічних покриттях, отриманих ВПДН із використанням в якості вихідних матеріалів металопорошкових систем Fe-WC, Fe-B₄C та Fe-Al-Cr₃C₂-B₄C, зносостійкість в 2,6–8 разів вище за алюмінієвого сплаву АА5154. Додаткове введення до складу керамічного наповнювача ПД наномодифікаторів тугоплавких сполук (NbC, ZrO₂, SiC, Si₃N₄) дозволило підвищити зносостійкість покриттів на 14–25%.

5. Вивчено жаростійкість інтерметалідних покриттів системи Fe-Al, отриманих ДПН та ВПДН. Встановлено, що на кінетику окиснення впливає фазовий склад покриттів. При введенні в суміш легуючого елементу магнію призводить до утворення в процесі нагріву на повітрі алюмінієво-магнієвої шпінелі в результаті чого кінетика окиснення покриттів знижується на 24%.

корозійна стійкість 6. Проаналізована інтерметалілних та металокерамічних покриттів, отриманих ДПДН та ВПДН в 3-х % NaCl та 0,5М H₂SO₄. Встановлено, що інтерметалідні покриття, отримані ДПДН та ВПДН, відносяться до групи стійких з середнім терміном служби 8,3 та 15,9 років у 3-х % NaCl i 2,3 та 1,8 років у 0,5М H₂SO₄ відповідно. Використання в якості легуючого елементу магнію призводить до зниження корозійної стійкості покриттів за рахунок утворення плівки FeO+Al₂O₃+Mg(OH)₂ з подальшим розчиненням магнію. Легування титаном дозволило підвищити корозійну стійкість у 1,2–2,5 рази внаслідок плівки $TiO_2 + Al_2O_3$. утворення оксидної складу Нанесення металокерамічних покриттів TiAl-SiC та TiAl-Si₃N₄ методом ДПДН на основи марок AISI 1008, AA5154 та Grade 5 дозволило підвищити корозійну стійкість основи у розчині 3% NaCl в 10-16 разів, 8-9 разів та 1,8-2 рази відповідно з розрахунковим терміном служби 6-10 років.

7. Розроблено технічні умови на інтерметалідні та металокерамічні порошки та металопорошкові дроти для ПДН багатофункціональних покриттів, які можуть бути рекомендовані для практичного застосування з метою захисту вузлів,

що працюють в умовах газоабразивного зносу при температурах до 700 °С та в агресивному газовому середовищі, що містить сірчисті та хлоридні сполуки.

8. Розроблено плазмотрон з мідним пустотілим електродом, який працює при силі струму 300–500 А з використанням у якості плазмоутворюючих газів сумішей на основі аргону та гелію. Використання профільованого сопла-аноду дозволяє формувати плазмові струмені зі швидкістю витіканні 1,3–2,2. Маха.

9. Розроблено плазмотрон з водяним охолодженням для розпилення струмопровідного дроту-аноду з використанням у якості плазмоутворюючого газу аргону або його сумішей і швидкістю витікання плазмового струменя 600 м/с. Використання водяного охолодження плазмотрона дозволило підвищити силу струму до 500 A, а напругу до 120 В. Невеликі габарити плазмотрона дозволяють використовувати його для нанесення покриттів на внутрішні поверхні з діаметром більше 70 мм.

10. Розроблено установку гібридного плазмово-дугового розпилення, яка поєднує два джерела нагріву – електричної дуги і високотемпературного плазмового струменю. Використання цієї технології дозволило збільшити продуктивність процесу до 24 кг/год, а основна фракція гранул у кількості 37 мас.% має розмір -100+63 мкм.

11. Проведено оптимізацію параметрів камери розпилення в контрольованому середовищі. Показано, що використання технології протипотоку захисного газу дозволяє утворювати псевдозріджуваний шар із розпилюваних гранул, що зменшує габарити камери від 15 до 4 м при розпиленні тугоплавких сполук, а також шляхом регулювання витрат газу протипотоку дозволяє проводити повітряну сепарацію гранул. Плазмово-дуговим розпиленням металопорошкового дроту типу Fe-Al були отримані сферичні гранули, які не містять «сплетів», розплющених частинок або частинок продовгуватої форми.

12. Використання сферичних гранул, отриманих ПДР наномодифікованого металопорошкового дроту Fe-Al-SiC, дозволило отримати методами селективного лазерного плавлення та адитивного лазерного наплавлення щільні об'ємні зразки з пористістю <0,5%, які характеризуються на 15% вищою
твердістю та в 5 разів вищою жаростійкістю при 950°С ніж зразки, отримані із розпиленого порошку Fe-Al.

13. Використання розробленого наномодифікованого металопорошкового дроту Fe-Al-SiC в якості захисного покриття, отриманого плазмово-дуговим напиленням, дозволило підвищити корозійну стійкість труб пароперегрівачів сміттєспалювального обладнання, виготовлених з нержавіючої сталі AISI 310S, та уникнути їх інтенсивного зношування протягом 20 місяців.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблено наукові основи управління структурою і фазовим складом композиційних металокерамічних і інтерметалідних порошків в процесі механохімічного синтезу та при їх обробці в плазмовому струмені з отриманням сферичних гранул і покриттів, що включають: а) результати і закономірності комплексної термодинамічної оцінки протікання реакцій для вибору складу порошкових сумішей і прогнозування фазового складу продуктів механохімічного синтезу; б) методики і результати прогнозування найбільш ймовірних реакцій при нагріванні порошків у широкому діапазоні температур 298–1500 К.

2. Встановлено закономірності, що відбуваються при формуванні металокерамічних та інтерметалідних порошків на основі систем Ti–Al i Fe–Al в умовах механохімічного синтезу. Виявлено послідовність стадій протікання процесу синтезу нових фаз з утворенням композиційних частинок; формуванні твердого розчину; утворенням КП заданого складу. Встановлено, що отримані в процесі МХС продукти характеризуються нанодисперсною структурою (розмір кристаліту 4–11,7 нм).

3. Встановлено, що застосування попередньо механоактивованого порошку TiAl для отримання методом МХС нанокомпозитного інтерметаліду (Fe,Ti)₃Al дозволяє інтенсифікувати процес подрібнення структури, що підтверджується зменшенням розміру кристаліту через 1,5 години обробки в 1,3 рази (з 68 до 54 нм), а через 5 год обробки у 3 рази (з 30 до 10 нм).

4. На основі використання критерію важкості плавлення – D та результатів математичного моделювання турбулентних плазмових струменів, процесів нагрівання і руху в них частинок напилюваних порошків встановлено технологічні фактори плазмового напилення металокерамічних і інтерметалідних покриттів, які дозволять вибрати оптимальні режими напилення і забезпечити їм комплекс фізико–хімічних і механічних властивостей.

5. Встановлено закономірності структурно-фазових перетворень в металокерамічних і інтерметалідних порошкових частинках неправильної форми

при проходженні через високотемпературну ділянку плазмового струміння, в тому числі протікання процесів хімічної взаємодії компонентів, плавлення, агломерації і сфероїдизації із утворенням гранул зі ступенем сферичності >0,86 і розміром у 3–16 разів вище за вихідні композиційні порошки.

6. На основі розроблених наукових підходів та критеріїв оцінки тепловмісту плазмового струменя та тривалості перебування частинок порошку в струмені встановлено основні технологічні фактори, що впливають на структуру і властивості сфероїдизованих металокерамічних гранул та нанесених покриттів. На їх основі проведена оптимізація технологічних параметрів плазмового напилення, що забезпечують управління та досягнення заданих показників мікроструктури, фазового складу, мікротвердості, пористості, зносостійкості.

7. Розроблено наукові підходи управління технологією плазмово– дугового розпилення композиційних (метолопорошкових) дротів для отримання металокерамічних і інтерметалідних сферичних гранул та покриттів. Підтверджена можливість формування в процесі розпилення переважно однофазової структури із вмістом інтерметалідної фази типу Fe₃Al, щонайменше, 80 % від його загального об'єму.

8. Виявлено закономірності впливу наномодифікаторів, як наповнювачів композиційних металопорошкових дротів на гранулометричний і фазовий склад сфероїдизованих гранул та структуру отриманих покриттів. Показано, що введення нанорозмірних керамічних модифікаторів в обсязі 0,5% в наповнювачі композиційного порошкового дроту приводить до зменшення середнього розміру розпилених гранул на 15–25%, зменшення пористості покриттів, підвищення їх мікротвердості і зносостійкості, міцності зчеплення покриттів з основою.

інтерметалідних 9. Розроблені нові марки та металокерамічних композиційних матеріалів систем Fe-Al (Mg,Ti), Ti-Al-B₄C (BN; SiC; Si₃N₄), Fe-B₄C(SiC) з наномодифікаторами тугоплавких сполук для плазмо-дугового сфероїдизованих гранул i покриттів розпилення нанесення широкого функціонального призначення. Підготовлені технічні умови для досліднопромислового виробництва даних порошків та металопорошкових дротів.

Отримані дослідно-промислові партії сферичних гранул плазмово–дуговим розпиленням металопорошкового дроту Fe–Al в захисній атмосфері, підтверджена можливість їх використання для 3D друку об'ємних зразків методами адитивного лазерного наплавлення DED і селективного лазерного плавлення SLM.

10. Створено новий плазмотрон підвищеної потужності для плазмоводугового розпилення гранул і нанесення покриттів із струмопровідних металопорошкових дротів та плазмотрон із мідним пустотілим електродом для сфероїдизації металокерамічних і інтерметалідних порошків неправильної форми та нанесення покриттів. Результати роботи впроваджені на підприємстві ТОВ «НВЦ «ПЛАЗЕР» (Україна) при організації промислового виробництва плазмоводугової установки «PLAZER 50 PL W», яка використовується в технологічних процесах отримання із металопорошкових дротів сферичних дрібнодисперсних гранул та нанесення захисних покриттів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖРЕЛ

1. Liu C.T., StieglerJ O. Ordered Intermetallics. Properties and selection: nonferrous alloys and special purpose materials. Metals handbook. 10th ed. Ohio: ASM International, 1990. DOI: <u>https://doi.org/10.31399/asm.hb.v02.9781627081627</u>

2. Thummler F., Oberacker R. An Introduction to Powder Metallurgy. Boca Raton, FL: CRC Press, 1993. 346 p.

3. Fauchais P., Montavon G. Bertrand G. From Powders to Thermally Sprayed Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2010. Vol. 19. P. 56–80. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s11666-009-9435-x</u>

4. Szczucka-Lasota B., Formanek B., Hernas A. Growth of corrosion products on thermally sprayed coatings with FeAl intermetallic phases in aggressive environments. *Journal of Materials Processing Technology*. 2005. Vol. 164-165. P. 930–934. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.244</u>.

5. Синельникова В. С., Подергин В. А., Речкин В. Н. Алюминиды. Киев: Наукова думка, 1965. 89 с.

6. Deevi S. C., Sikka V. K. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications. *Intermetallics*. 1996. Vol. 4, No. 5. P. 357–375. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/0966-9795(95)00056-9</u>.

7. Stoloff N. S. Iron aluminides: present status and future prospects. *Materials Science and Engineering:* A. 1998. Vol. 258, No. 1-2. P. 1–14. DOI: https://doi.org/10.1016/s0921-5093(98)00909-5.

8. Кислый П., Боднарук Н., Боровикова М. Керметы. Киев : Наук. думка, 1984. 272 с.

9. Senderowski C., Durejko T., Bojar Z. The possible applications of selfdecomposing intermetallic Fe-Al type powders in the form of HVOF and D-gun spraying protective coatings. *Powder Metallurgy World Congress & Exhibition*. 2010. P.43.

10. Wright R.N., Totemeier T.C. Microstructure and Properties of Iron Aluminide Coatings. URL: <u>Tensile Properties of HVOF-Sprayed Iron Aluminide</u> <u>Coatings</u>.

11. Krasnowski M., Grabias A., Kulik T. Phase transformations during mechanical alloying of Fe–50% Al and subsequent heating of the milling product. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 424, No. 1-2. P. 119–127. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.12.077.

 Morris-Muñoz M. A., Dodge A., Morris D. G. Structure, strength and toughness of nanocrystalline FeAl. *Nanostructured Materials*. 1999. Vol. 11, No. 7.
 P. 873–885. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/s0965-9773(99)00385-2</u>.

13. Rajath Hegde M. M., Surendranathan A. O. Phase transformation, structural evolution and mechanical property of nanostructured FeAl as a result of mechanical alloying. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2009. Vol. 50, No. 5. P. 474–484. DOI: <u>https://doi.org/10.3103/s1067821209050095</u>.

14. Appel F., Clemens H., Fischer F.D. Modeling concepts for intermetallic titanium aluminides. *Progress in Materials Science*. 2016. Vol. 81. P. 55–124. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.01.001</u>.

15. Designing advanced intermetallic titanium aluminide alloys for additive manufacturing / D. Wimler et al. *Intermetallics*. 2021. Vol. 131. P. 107109. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107109</u>

16. Mallikarjuna B., Reutzel E.W. Reclamation of intermetallic titanium aluminide aero-engine components using directed energy deposition technology. *Manufacturing Rev.* 2022. Vol. 27. DOI: <u>https://doi.org/10.1051/mfreview/2022024</u>

17. Clemens H., Mayer S. Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys. *Advanced Engineering Materials*. 2012. Vol. 15, No. 4. P. 191–215. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/adem.201200231</u>

18.TiAl/B4C composite fabricated by high energy ball milling and hot presssintering processes and its mechanical properties / W. Zhang et al. *Materials Science andEngineering:*A.2010.Vol. 527,No. 27-28.P. 7436–7441.DOI: https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.08.041.

19. High-temperature oxidation behavior of ceramic particles-reinforced TiAl composites with multilayered structure / Z. Chen et al. *Ceramics International*. 2023. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.338</u>.

20. Li H., Motamedi P., Hogan J. D. Characterization and mechanical testing on novel ($\gamma+\alpha 2$) – TiAl/Ti₃Al/Al₂O₃ cermet. *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 750. P. 152–163. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.02.039</u>.

21. Phase transition and atomic competition mechanism of in-situ particle reinforced TiAl/Ti₅Si₃ composite coating prepared by laser cladding Al-xSi-2Nb alloy powder on Ti₆Al₄V alloy / J. Cui et al. *Surface and Coatings Technology*. 2024. Vol. 478. P. 130402. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130402</u>.

22. Rominiyi A. L., Mashinini P. M., Teffo M. L. Enhancing microstructure, nanomechanical and tribological properties of TiAl alloy processed by spark plasma sintering with Si3N4 ceramic particulates addition. *Materials Chemistry and Physics*. 2024. P. 130113. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130113</u>

23. Senderowski C. Nanocomposite Fe-Al Intermetallic Coating Obtained by Gas Detonation Spraying of Milled Self-Decomposing Powder. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2014. Vol. 23, No. 7. P. 1124–1134. DOI: https://doi.org/10.1007/s11666-014-0086-1.

24. Huang L. J., Geng L., Peng H.-X. Microstructurally inhomogeneous composites: Is a homogeneous reinforcement distribution optimal? *Progress in Materials Science*. 2015. Vol. 71. P. 93–168. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.002</u>

25. Development of TiAl–Si Alloys–A Review / A. Knaislová et al. *Materials*.
2021. Vol. 14, No. 4. P. 1030. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/ma14041030</u>

26. Microstructure Design and Its Effect on Mechanical Properties in Gamma Titanium Aluminides / X. Liu et al. *Metals*. 2021. Vol. 11, No. 10. P. 1644. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/met11101644</u>

27. Cinca N., Guilemany J. M. Thermal spraying of transition metal aluminides: An overview. *Intermetallics*. 2012. Vol. 24. P. 60–72. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.01.020</u>.

28. Cinca N., Lima C. R. C., Guilemany J. M. An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings. *Journal of Materials Research and Technology*. 2013. Vol. 2, No. 1. P. 75–86. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2013.03.013</u>.

29. Totemeier T. C., Wright R. N. Coating Microstructure-Property-Performance Issues. *19th Annual Conference On Fossil Energy Materials*. 2005. DOI: <u>https://core.ac.uk/download/71312488.pdf</u>.

30. Highly sliding-wear resistant B₄C composites fabricated by spark-plasma sintering with Ti–Al additives / A. L. Ortiz et al. *Scripta Materialia*. 2020. Vol. 177. P. 91–95. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.10.014</u>.

31. Wear resistance and heat resistance of the electric spark coatings based on Ti₃Al with the addition of boron carbide / S. A. Pyachin et al. *Scholarly Notes of Komsomolsk-na-Amure State Technical University*. 2017. Vol. 1, No. 29. P. 49–55. DOI: <u>https://doi.org/10.17084/2017.i-1(29).8</u>

32. Preparation and properties of electrospark coatings from Ti3Al granules with silicon carbide and boron carbide additives / S. Pyachin et al. *Letters on Materials*. 2019. Vol. 9, No. 2. P. 191–196. DOI: <u>https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-2-191-196</u>.

33. Установка нового покоління для плазмово-дугового нанесення покриттів і розпилення струмопровідних дротових матеріалів / В.М. Коржик та ін. *Сучасна електрометалургія*. 2023. № 3. С. 19–27. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/sem2020.03</u>.

34. Наноматеріали і нанотехнології: Навчальний посібник / Азарєнков М. О., Неклюдов І. М., Береснєв В. М., Воєводін В. М., Погребняк О. Д., Ковтун Г. П., Соболь О. В., Удовицький В. Г., Литовченко С. В., Турбін П. В., Чишкала В. О. Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2014. 323 с.

35. Рагуля А.В., Скороход В.В.. Консолидированные наноструктурные материалы. Киев: Наукова думка, 2007. 375 с.

36. Сусліков Л.М., Дьордяй В.С. Фізика і технологія наноматеріалів: навчальний посібник для студентів фізико-технічних спеціальностей. Ужгород: Говерла, 2023. 437 с.

37. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы - состояние, разработка и перспективы. *Порошковая металлургия*. 2001. № 6. С. 5-11.

38. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. І. Особенности структур. Термодинамика.

Фазовые равновесия. Кинетические явления. *Физика металлов и металловедение*. 1999. Т.88, №1. С.50-73.

39. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II Механические и физические свойства. *Физика металлов и металловедение*. 2000. Т.89, №1. С.91-112.

40. Фастовець П.М. Класифікація нано-структурованих матеріалів для інженерії поверхні деталей машин. Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2012. Т. 3/5, № 57. С.19-25.

41. Фоменко Р.Н. Методика назначения технологических условий обработки ответственных деталей с учетом износостойких покрытий режущего инструмента при трении. *Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии*. 2012. Т.292, №2. С.65–71.

42. PLATIT. PLATIT. URL: <u>https://www.platit.com</u>

43. Получение нанокомпозитных покрытий на основе системы Ti-Al-Si-N с помощью двух магнетронов / А. Воронов та ін. *Известия Томского политехнического университета*. Инжиниринг георесурсов. 2009. Т. 315, № 2. С. 147–150.

44. The Performance of TiAlSiN Coated Cemented Carbide Tools Enhanced by Inserting Ti Interlayers / G. Li et al. *Metals*. 2019. Vol. 9, No. 9. P. 918. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/met9090918</u>.

45. Microstructure and thermal conductivity of Ti-Al-Si-N nanocomposite coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering / H. Chen et al. *Thin Solid Films*. 2020. Vol. 693. P. 137680. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137680</u>

46. Deposition and characterization of TiAlSiN nanocomposite coatings prepared by reactive pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering / H. C. Barshilia et al. *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256, No. 21. P. 6420–6426. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.028

47. Tjong S. C., Chen H. Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering: R: Reports.* 2004. Vol. 45, No. 1-2. P. 1–88. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.07.001.

48. He J., Schoenung J. M. Nanostructured coatings. *Materials Science and Engineering:* A. 2002. Vol. 336, No. 1-2. P. 274–319. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/s0921-5093(01)01986-4</u>.

49. Kim G. E. Proven and Promising Applications of Thermal Sprayed Nanostructured Coatings. *ITSC2006*, Seattle, Washington, USA, 15–18 May 2006 / ed. by B. R. Marple et al. 2006. DOI: <u>https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2006p0769</u>.

50. Zhao X.-Q., Zhou H.-D., Chen J.-M. Comparative study of the friction and wear behavior of plasma sprayed conventional and nanostructured WC–12%Co coatings on stainless steel. *Materials Science and Engineering: A.* 2006. Vol. 431, No. 1-2. P. 290–297. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.06.009</u>.

51. Plasma Spraying of a Novel Material with Amorphous and Nanocrystalline Microstructure / T. Chraska et al. *ITSC2005*, Basel, Switzerland, 2–4 May 2005 / ed. by E. Lugscheider. 2005. DOI: <u>https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2005p0830</u>.

52. Multimodal structured hardcoatings made from micro-nanocomposite materials: patent 6723387 United States: C23C 4/06; C23C 4/10; C23C 29/00. No. 10/049577; applied on 16.08.2000; published on 20.04.2004. 12 p.

53. Synthesis and Properties of Multimodal WC-12 Co Coatings / L. Ajdelsztajn et al. *ITSC2001*, Singapore, 28–30 May 2001 / ed. by C. C. Berndt, K. A. Khor, E. F. Lugscheider. 2001. DOI: <u>https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2001p0353</u>.

54. Characterization of cold-sprayed multimodal WC-12Co coating / Gang-Chang Ji et al. *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 235, No. 25. P. 536-543. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.08.021</u>

55. Microstructure and properties of cold sprayed multimodal WC–17Co deposits / Hong-Tao Wang et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014. Vol.45. P.196-203. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.04.018</u>

56. Synthesis and Properties of Multimodal WC-12 Co Coatings / L. Ajdelsztajn et al. Thermal Spray 2001: *Proceedings from the International Thermal Spray Conference* (May 28–30, 2001 Singapore). P.353-359. DOI: <u>https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2001p0353</u>

57. Multimodal powders: a new class of feedstock material for thermal spraying of hard coatings / G. Skandan et al. *Scripta Materialia*. 2001. Vol. 44, No. 8-9. P. 1699–1702. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/s1359-6462(01)00866-1</u>.

58. Aw P. K., Tan B. H. Study of microstructure, phase and microhardness distribution of HVOF sprayed multi-modal structured and conventional WC–17Co coatings. *Journal of Materials Processing Technology*. 2006. Vol. 174, No. 1-3. P. 305–311. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.02.006</u>.

59. Multimodal Coatings: A New Concept in Thermal Spraying / G. Skandan et al. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2000. Vol. 9, No. 3. P. 329–331. DOI: https://doi.org/10.1361/105996300770349755.

60. Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings / M. Gell et al. *Surface and Coatings Technology*. 2001. Vol. 146-147.
P. 48–54. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/s0257-8972(01)01470-0</u>.

61. Froes F. H., Senkov O. N., Baburaj E. G. Synthesis of nanocrystalline materials – an overview. *Materials Science and Engineering: A.* 2001. Vol. 301, No. 1. P. 44–53. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/s0921-5093(00)01391-5</u>.

62. Method for Thermal Spraying of Nanocrystalline Coatings and Materials for the Same: patent 5939146 United States: C23C 4/04. No. 08/988881; applied on 11.12.1997; published on 17.08.1999. 9 p.

63. Gang J., Morniroli J.-P., Grosdidier T. Nanostructures in thermal spray coatings. *Scripta Materialia*. 2003. Vol. 48, No. 12. P. 1599–1604. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/s1359-6462(03)00142-8</u>.

64.Processing and Characterization of Nanostructured Cermet Coatings /B. R. Marple et al. *ITSC2001*, Singapore, 28–30 May 2001 / ed. by C. C. Berndt,K. A. Khor,E. F. Lugscheider.2001.DOI:https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2001p0343.

65. Pawlowski L. Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: A review. *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202, No. 18. P. 4318–4328. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.04.004</u>.

66. Повышение ресурса деталей методом газотермического напыления наноструктурированных материалов / Гераськин В.В. та ін. *Сварочное производство*. 2009. № 9. С. 12-15.

67. Wear-resistant amorphous and nanocomposite steel coatings /
D. J. Branagan et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2001. Vol. 32, No. 10.
P. 2615–2621. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s11661-001-0051-8</u>.

68. Влияние термообработки на структуру аморфизированных детонационных Fe-B покрытий / Е.А. Астахов та ін. *Автоматическая сварка*. 2006. №11. С.41-46.

69. Калита В.И. Физика, химия и механика формирования покрытий, упрочненных наноразмерными фазами. *Физика и химия обработки материалов*. 2005. № 4.С. 46-57.

70. Wang W., Yu Q., Liu X., Lu Z. Preparation of Al₂O₃/Y₂O₃ composite coating for deuterium permeation reduction. *Journal of Rare Earths*. 2020. Vol. 38, No. 11. P. 1237-1242. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.06.002

71. Iftikhar A., Mushtaq A. D. Structure and Properties of Y₂O₃-Doped Al₂O₃-MWCNT Nanocomposites Prepared by Pressureless Sintering and Hot-Pressing. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2014. Vol. 23, No. 6. P. 2110-2119. DOI: https://doi.org/10.1007/s11665-014-0975-y

72. Effect of high temperature on the surface morphology and mechanical properties of nanostructured Al₂O₃–ZrO₂/SiO₂ thermal barrier coatings / R. Venkatachalam et al. *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 262. DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.039

73. Microstructure and wear behavior of conventional and nanostructured plasma-sprayed WC-Co coatings / E. Sanchez et al. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2010. Vol. 19, No. 5. P. 964–974. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s11666-010-9480-5</u>

74. Liu S.L., Zheng X.P., Geng G.Q. Influence of nano-WC-12Co powder addition in WC-10Co-4Cr ACHVAF sprayed coatings on wear and erosion behavior. *Wear*. 2010. Vol. 269, No. 5–6. P. 362–367. DOI: https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.04.019

75. Wear resistance enhancement of HVOF-sprayed WC-Co coating by complete densification of starting powder /H. Wang et al. *Materials and Design*. 2020. Vol. 191. P. 108586. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108586</u>

76. Influence of the handling parameters on residual stresses of HVOF-sprayed
WC-12Co coatings / U. Selvadurai et al. *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol.
268. P. 30–35. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.055</u>

77. Кучеренко Ю.С., Матвійчук В.А. Основні технології та способи нанесення покриттів газотермічним напиленням. *Вісник Хмельницького національного університету*. 2021. № 6, (303). С. 240-242.

 78. Астахов Є.А., Артемчук В.В. Особливості застосування газотермічного нанесення відновлювальних покриттів. Восточно-Европейский журнал передовых технологий.

 2012.
 № 3(5).
 С. 4-10.

 URL: <u>http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vejpte_2012_3%285%29_2</u>.

79. Получение покрытий и порошков высокотемпературным распылением металлических и керамических материалов в контролируемой атмосфере. Получение покрытий высокотемпературным распылением / Дружинин Л.К., Лиэпина Е.Д., Перфилов Л.С. и др. Москва: Атомиздат, 1975. С. 194-209.

80. Milewski W. Sartowski M. Some properties of coatings arc-sprayed in nitrogen or argon atmosphere. *Advances in Thermal Spraying*. 1986. P. 467-473.

81. Rao K.V., Somerville D.A., Lee D.A. Properties and characterization of coatings made using jet KOTETM thermal spray technique. *Elsevier eBooks*. 1986. P. 873–882. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/b978-0-08-031878-3.50097-6</u>.

82. Mazaris P., Manesse D., Lepovet C. Structures de revetements de carbure de tungtene oftenys par diffents procedes de projection. *Sandage Et techniques*. 1987. Vol. 41. No. 1-2. P.36-42.

83. Рожков О.Д. Технологія нанесення покриттів. Частина І: Навч. Посібник Дніпропетровськ: НМетАУ, 2008. 51 с.

84. Астахов Е.А., Шаривкер С.Ю., Гарда А.П., Краснов А.Н. Скорость полета напыляемых частиц при детонационном методе нанесения покрытий. Физика и химия обработки материалов. 1975. №4. С. 58-61. 85. Электродуговые генераторы термической плазмы / Жуков М.Ф. и др. Низкотемпературная плазма. Новосибирск: Наука, СП РАН, 1999. Т.17. 712 с.

86. Плазменная наплавка металлов / Вайнерман А. Е., Шоршоров М.Х., Веселков В. Д., Новосадов В.С. Москва: Машиностроение, 1969. 192 с.

87. Coating Qualities Deposited Using Three Different Thermal Spray Technologies in Relation with Temperatures and Velocities of Spray Droplets / Y. Kawaguchi et al. *Coatings*. 2017. Vol. 7, No. 2. P. 27. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/coatings7020027</u>.

88. Куприянов И.Л. Газотермические покрытия с повышенной прочностью сцепления. Минск: Навука і тэхніка, 1990. 175с.

89. Математическая модель дуговой плазмы, генерируемой плазмотроном с проволокой-анодом / М.Ю. Харламов и др. Автоматическая сварка. 2007. Т.12. С.14–20.

90. Влияние рода газа спутного потока на характеристики дуговой плазмы, создаваемой плазмотроном с проволокой-анодом. Харламов и др. *Автоматическая сварка*. 2007. Т. 12. С. 19–24.

91. Ab O. Atmospheric plasma spray process and associated spraying jet. *International Conference on Thermal spraying*. 2015. Vol. 77. P. 35–42.

92. Вплив супутнього обтискаючого потоку повітря на структуру і властивості покриття при плазмоводуговому напилюванні плавким струмопровідним дротом / В.М. Коржик та ін. *Автоматичне зварювання*. 2022. №2. С. 3-10. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/as2022.02.01</u>.

93. Liu Z.Y., Li C., Fang X.Y., Guo Y.B. Energy Consumption in Additive Manufacturing of Metal Parts. *Procedia Manufacturing*. 2018. Vol. 26. P. 834-845. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.07.104</u>.

94. Zhang Z., Yuan X. Applications of Additive Manufacturing for Power Electronics Components and Converters. *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*. 2022. Vol. 10. No. 4. P.4509-4525. DOI: <u>https://doi.org/10.1109/JESTPE.2021.3135285</u>

95. Additive manufacturing for energy: A review / C. Sun et al. *Applied Energy*.
2021. Vol. 282. P. 116041. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116041</u>

96. The effect of additive manufacturing on global energy demand: An assessment using a bottom-up approach / L.A. Verhoef et al. *Energy Policy*. 2018. Vol. 112. P. 349-360. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.10.034</u>

97. A metal additively manufactured (MAM) heat exchanger for electric motor thermal control on a high-altitude solar aircraft – Experimental characterisation / R. Wrobel et al. *Thermal Science and Engineering Progress*. 2020. Vol. 19. P. 100629. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100629</u>

98. Bergeron A., Crigger J.B. Early progress on additive manufacturing of nuclear fuel materials. *Journal of Nuclear Materials*. 2018. Vol. 508. P. 344-347. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.058</u>

99. 3D printed components of microbial fuel cells: Towards monolithic microbial fuel cell fabrication using additive layer manufacturing / Jiseon You et al. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2017. Vol. 19. P. 94-101. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.seta.2016.11.006</u>

100. Левина Д.А., Чернышов Л.И. Аддитивное производство – технология будущего. Порошковая металлургия. 2016. № 11/12. С. 145–150.

101. Зленко М. А., Попович А. А., Мутылина И. Н. Аддитивные технологии
 в машиностроении. Санкт-Петербург: Издательство политехнического университета, 2013. 221 с.

102. Measurement and Simulation of Titanium Alloy Deposit Temperature In Electron Beam Additive Manufacturing / M. Bruce et al. *Trends in Welding Research* 2012 : Proceedings of the 9th International Conference, Chicago, Illinois, 4–8 June 2012. Ohio, 2013. P. 963–969.

103. Kruth J. P. Selective laser melting of iron-based powder. *Journal of Materials Processing Technology*. 2004. Vol. 149. P. 616–622. DOI: https://doi.org/10.1016/s0924-0136(04)00220-1

104. Finite element analysis of single layer forming on metallic powder bed in rapid prototyping by selective laser processing / M. Matsumoto et al. *International*

Journal of Machine Tools and Manufacture. 2002. Vol. 42, No. 1. P. 61-67. DOI: https://doi.org/10.1016/S0890-6955(01)00093-1

105. Basic Powder Metallurgical Aspects in Selective Metal Powder Sintering / J.-P. Kruth et al. *CIRP Annals*. 1996. Vol. 45, No. 1. P. 183-186. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)63043-1</u>

106. Nickel A.H., Barnett D.M., Prinz F.B. Thermal stresses and deposition patterns in layered manufacturing. *Materials Science and Engineering*: A. 2001. Vol. 317, No. 1-2. P. 59-64. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01179-0</u>

107. High temperature air oxidation behavior of Hastelloy X processed by Electron Beam Melting (EBM) and Selective Laser Melting (SLM) / M. Romedenne et al. *Corrosion Science*. 2020. Vol. 171. P. 108647. DOI: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108647

108. Research challenges, quality control and monitoring strategy for Wire ArcAdditive Manufacturing / M.R. Zahidin et al. Journal of Materials Research andTechnology.2023.Vol.24.P.2769-2794.DOI:https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.03.200

109. Killander L. A., Sohlenius G. Future Direct Manufacturing of Metal Parts with Free-Form Fabrication. *CIRP Annals – Manufacturing Technology*. 1995. Vol. 44, No. 1. P. 451-454. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)62361-0</u>

110. Frazier W. E. Metal additive manufacturing: A review. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2014. Vol. 23, No. 2 P. 1917–1928. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s11665-014-0958-z</u>

111. Design for additive manufacturing: Trends, opportunities, constructions, and constraints / M. K. Thompson et al. *CIRP Annals—Manufacturing Technology*. 2016. Vol. 65, No. 2. P. 737–760. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.cirp.2016.05.004</u>

112. Ahn D. G. Direct metal additive manufacturing processes and their sustainable applications for green technology: A review. International *Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*. 2016. Vol. 3, No. 4. P. 381–395. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s40684-016-0048-9</u>

113. Laser based additive manufacturing in industry and academia. / M. Schmidt et al. *CIRP Annals—Manufacturing Technology*. 2017. Vol. 66, No. 2. P. 561–583. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.cirp.2017.05.011</u>

114. Ding D., Pan Z., Cuiuri, D., Li H. Wire-feed additive manufacturing of metal components: Technologies, developments and future interests. *The International Journal of Advanced Manufacturing*. 2015. Vol. 8, No. 1–4. P. 465–481. DOI: https://doi.org/10.1007/s00170-015-7077-3

115. Eyers D. R., Potter A. T. Industrial additive manufacturing: A manufacturing system and perspective. *Computers in Industry*. 2017. Vol. 92–93. P. 208–218. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.compind.2017.08.002</u>

116. Ahn, D. G. Applications of laser assisted metal rapid tooling process to manufacture of molding & forming tools— State of the art. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. 2011. Vol. 12, No. 5 P. 925–938. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s12541-011-0125-5</u>

117. Lewandowski J. J., Seif M. Metal additive manufacturing: A review of mechanical properties. *Annual Review of Materials Research*. 2016. Vol. 46. P. 151–186. DOI: <u>https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-032024</u>

118. Osakada K., Shiomi M. Flexible manufacturing of metallic products by selective laser melting of powder. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2006. Vol. 46, No. 11. P. 1188–1193. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2006.01.024

119. Dickens P. M. Research developments in rapid prototyping. Proceedings ofthe Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture.1995. Vol. 209, No. 4. P. 261–266. DOI:https://doi.org/10.1243/PIME_PROC_1995_209_082

120. The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing. / W.
J. Sames Et al. *International Materials Review*. 2016. Vol. 61, No. 5 P. 315–360. DOI: https://doi.org/10.1080/09506608.2015.1116649

121. Ahn D. G., Lee H. J. Investigation of novel metal additive manufacturing process using plasma electron beam based on powder bed fusion. *CIRP Annals*—

Manufacturing Technology. 2019. Vol. 68, No. 1. P. 245–248. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cirp.2019.04.124

122. Dass A., Moridi A. State of the art in directed energy deposition: From additive manufacturing to materials design. *Coatings*. 2019. Vol. 9, No. 7. P. 418. <u>https://doi.org/10.3390/coatings9070418</u>

123. Review of selective laser melting: Materials and applications. / C. Y. Yap et al. *Applied Physics Reviews*. 2015. Vol. 2, No. 4. P. 041101. <u>https://doi.org/10.1063/1.4935926</u>

124. Byun J. G., Cho S. M. Trend of metal 3D printing by welding. *Journal of Welding and Joining*. 2016. Vol. 34, No. 4. P. 1–8. DOI: https://doi.org/10.5781/JWJ.2016.34.4.1

125. Liu S., Shin Y. C. Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review. *Materials and Design*. 2019. Vol. 164. P. 107552. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.107552</u>

126. Review on electron beam based additive manufacturing. / S. Negi et al. *Rapid Prototyping Journal*. 2020. Vol. 26, No. 3. P. 485–498. DOI: <u>https://doi.org/10.1108/RPJ-07-2019-0182</u>

127. Dev Singh D., Mahender T., Raji Reddy A. Powder bed fusion process: A brief review. *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 46. P. 350–355. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.415</u>

128. Ahn D.-G. Directed Energy Deposition (DED) Process: State of the Art. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*. 2021. Vol. 8, No. 2. P. 703–742. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s40684-020-00302-7</u>.

129. Zhang J., Jung Y.-G. Additive Manufacturing: Materials, Processes, Quantifications and Applications. Butterworth-Heinemann, 2018. 362 p.

130. Brandt M. Laser Additive Manufacturing: Materials, Design, Technologies, and Applications. Elsevier Science & Technology, 2016. 498 p. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/C2014-0-03891-9</u>.

131. Frazier WE. Direct digital manufacturing of metallic components: vision and roadmap. In: *21st, international solid freeform fabrication symposium*, pp.717–732: University of Texas, Austin.

132. Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms. / D. D. Gu et al. *Int Mater Rev.* 2012. Vol. 57. P. 133–164. DOI: <u>https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000014</u>

133. Uriondo A., Esperon-Miguez M., Perinpanayagam S. The present and future of additive manufacturing in the aerospace sector: A review of important a spects. Pro-ceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part G: *Journal of Aerospace Engineering*. 2015. Vol. 229, № 11. P. 2132-2147. DOI: https://doi.org/10.1177/0954410014568797

134. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering /
W. Gao et al. *Computer-Aided Design*. 2015. Vol. 69. P. 65–89.
DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.cad.2015.04.001</u>.

135. Powder Bed Fusion Additive Manufacturing Using Critical Raw Materials: A Review / V. V. Popov et al. *Materials*. 2021. Vol. 14, No. 4. P. 909. DOI: https://doi.org/10.3390/ma14040909.

136. Spreading behavior of Ti 48Al 2Cr 2Nb powders in powder bed fusion additive manufacturing process: Experimental and discrete element method study / S. Yim et al. *Additive Manufacturing*. 2022. Vol. 49. P. 102489. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102489</u>.

137. Advanced gas atomization processing for Ti and Ti alloy powder manufacturing / A. J. Heidloff et al. *JOM*. 2010. Vol. 62, No. 5. P. 35–41. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s11837-010-0075-x</u>).

138. Yolton CF. Gas atomized titnaium and titanium aluminide alloys. *Proceedings of the PM in Aerospace and Defense Technology Conference*. 1989 Nov 2–
3. Seattle, Washington. Metal Powder Industries Federation.1989. P. 123–131.

139. Dunkley J.J., Chang I., Zhao Y. Advances in atomisation techniques for the formation of metal powders. Advances in Powder Metallurgy: Properties, Processing and Applications. Oxford: Woodhead, 2013. P. 3–18.

140. Ничипоренко О.С., Найда Ю.И., Медведовский А.Б. Распыленные металлические порошки. Киев : Наукова думка, 1980. 240 с.

141. Hohmann M., Pleier S. Production Methods and Applications for High-Quality Metal Powders and Sprayformed Products. *Acta Metall. Sinica*. 2005, Vol. 18, N_{2} . 1. P. 15 – 23.

142. Fine spherical powder production during gas atomization of pressurizedmelts through melt nozzles with a small inner diameter. / Xing-gang Li et al. PowderTechnology.2019.Vol.356.P.759-768.DOI:https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.09.023

143. Antipas G. Liquid Column Deformation and Particle Size Distribution in Gas Atomization. *International Journal of Computational Materials Science and Surface Engineering*. 2011. Vol. 4. P. 247-264. DOI: <u>https://doi.org/10.4236/msa.2011.22012</u>

144. Metal powders in additive manufacturing: A review on reusability and recyclability of common titanium, nickel and aluminum alloys. / P. Moghimian et al. *Additive Manufacturing*. 2021. Vol. 43. P. 102017. DOI: https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102017

145. M. Sherif El-Eskandarany. Mechanical Alloying. Energy Storage, Protective Coatings, and Medical Applications. Kuwait Institute for Scientific Research, Kuwait. 2020. 468 p. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/C2018-0-01722-3</u>

146. ALD Vacuum Technologies - Hightech is our Business. URL: <u>https://www.ald-vt.com/wp-content/uploads/2017/10/S_05_-Additive-</u> Manufac_RU_kl4-2.pdf.

147. EIGA-innovative production method for metal powder from reactive and refractory alloys / S. Pleir, W. Goy, B. Schaub et al. PM2TEC, MPIF. Princeton, NJ. 2004.

148. Method of production of metal and ceramic powders by plasma atomization: patent 5707419 United States : B22F9/14. No. 515425 ; applied on 15.08.1995 ; published on 13.01.1998. 6 p.

149. Boulos M. Plasma power can make better powders. *Metal Powder Report*.
2004. Vol. 59, No. 5. P. 16–21. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/s0026-0657(04)00153-5</u>.

150. Sunpreet S., Seeram R., Rupinder S. Material issues in additive manufacturing: A review. *Journal of Manufacturing Processes*. 2017. Vol. 25. P. 185-200. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.11.006</u>

151. Rheological behavior of β-Ti and NiTi powders produced by atomization forSLM production of open porous orthopedic implants. / G. Yablokova et al. PowderTechnology.2015.Vol.283.P.199-209.DOI:https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.05.015

152. Powder metallurgy of titanium – past, present, and future. / Zhigang Zak Fang et al. *International Materials Reviews*. 2018. Vol. 63, No. 7. P. 407-459. DOI: <u>https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1366003</u>

153. Sun P., Fang Z.Z., Zhang Y., Xia Y. Review of the Methods for Production of Spherical Ti and Ti Alloy Powder. *JOM*. 2017. Vol. 69, P. 1853–1860. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s11837-017-2513-5</u>

154. Коробов Ю. С. Восстановление деталей методом активированной дуговой металлизации. *Автомобильная промышленность*. 2000. №1. С. 23–24.

155. Вплив параметрів процесу плазмово-дугової сферодизації струмопровідного дроту із низьковуглецевої сталі на гранулометричний отриманих порошків / Д. В. Строгонов та ін. *Сучасна електрометалургія*. 2022. № 3. С. 29-38. DOI: <u>https://doi.org/10.1037434/sem2022.03.05</u>.

156. Yurtkuran E., Ünal R. Theoretical and experimental investigation of Tialloy powder production using low-power plasma torches. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2022. Vol. 32, No. 1. P. 175–191. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/s1003-6326(21)65786-2</u>.

157. Lowenstien P. Specialty metal powders by the rotating electrode process. *Prog. Powder. Metall.* 1982. P. 37.

158. Centrifugal granulation behavior in metallic powder fabrication by plasma rotating electrode process / Y. Zhao et al. *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10, No. 1. P. 18446. DOI: <u>https://doi.org/10.1038/s41598-020-75503-w</u>.

159. A brief introduction to the selective laser melting of Ti6Al4V powders by supreme-speed plasma rotating electrode process / Y. Liu et al. *Progress in Natural*

Science: Materials International. 2020. Vol. 30, No. 1. P. 94–99. DOI: https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.12.004.

160. Способ получения порошка карбида вольфрама, устройство для реализации способа и порошок карбида вольфрама, полученный этим способом: пат. 2301133 RU: B22F 9/10, C01B 31/34. № 2005133822/02; заявл. 02.11.2005; опубл. 20.06.2007, Бюл. № 17. 13 с.

161. Process for manufacturing alloy powder with dual consumable rotary electrodes arc melting: Pat. 6835227 US: C22C 1/04. No 10387502. applied on 14.03.2003. published on 28.12.2004. 6 p.

162. Гранулометричні характеристики порошку сплаву ВТ20 отриманого методом відцентрового плазмового розпилення електроду / З.А. Дурягіна та ін. *Металознавство та обробка металів*. 2017. № 1. С. 45–51.

163. Установка центробежного распыления стержней из тугоплавких материалов : а. с. 1381840 СССР / А. Белый и др. Заявл. 10.07.1986 ; опубл. 15.11.1987.

164. Спосіб одержання гранульованих тугоплавких матеріалів: пат. 20516 Україна: B22F 9/10. № 94107255; заявл. 14.10.1994; опубл. 15.07.1997.

165. Структура и свойства распыленных порошков сплавов карбида вольфрама WC + W₂C / В. М. Волкогон и др. Сборник научных трудов. Киев, Институт сверхтвердых материалов им В.Н. Бакуля НАН Украины, 2010. №13. С. 414–419.

166. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*. 2001. Vol. 46, No. 1-2. P. 1–184. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/s0079-6425(99)00010-9</u>.

167. Попович А.А. Механохимический синтез тугоплавких соединений. Владивосток: ДВГТУ, 2003. 199 с.

168. Xian-Liang JIANG, Boulos M. I. Induction plasma spheroidization of tungsten and molybdenum powders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2006. Vol. 16, No. 1. P. 13-17. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60003-4</u>

169. Boulos M.I., Gauvin W.H. Powder Processing in a Plasma Jet: A Proposed Model. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1974. Vol. 52. P. 355-363.

170. Boulos M.I. Flow and Temperature Fields in the Fire-Ball of an Inductively Coupled Plasma. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 1976. Vol. PS-4, No. 1. P. 28-39.

171. Boulos M.I. Heating of Powders in the Fire Ball of an Induction Plasma. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 1978. Vol. PS-6, No. 2. P. 93-106.

172. Bourdin E., Fauchais P., Boulos M.I. Transient heat Conduction Under Plasma Conditions. *Int. J. Heat Mass Transfer*. 1983. Vol. 26, No. 4. P. 567-582. DOI: https://doi.org/10.1016/0017-9310(83)90008-X

173. Hossein Sehhat M., Chandler J., Yates Z. A review on ICP powder plasmaspheroidization process parameters. International Journal of Refractory Metals and HardMaterials.2022.Vol.103.P.105764.https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105764

174. Effects of Induction Plasma Spheroidization on Properties of Yttria-Stabilized Zirconia Powders for Thermal Barrier Coating Applications. *Materials*. 2024. Vol. 17, No. 7. P. 1518. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/ma17071518</u>

175. Preparation of spherical tungsten powder with uniform distribution of lanthania by plasma spheroidization. / D.X. Wang et al. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*.
2023. Vol. 117. P. 106400. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106400</u>

176. Boulos M. I. New frontiers in thermal plasmas from space to nanomaterials. *Nuclear Engineering and Technology*. 2012. Vol. 44, No. 1. P. 1–8. DOI: <u>https://doi.org/10.5516/net.77.2012.001</u>.

177. Thermal plasma spheroidization of aluminum oxide and characterization of the spheroidized alumina powder / V. Chaturvedi et al. *Ceramics International*. 2014. Vol. 40, No. 6. P. 8273–8279. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.026</u>.

178. Kumar S., Selvarajan V. Plasma spheroidization of iron powders in a nontransferred DC thermal plasma jet. *Materials Characterization*. 2008. Vol. 59, No. 6. P. 781–785. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.06.011</u>. 179. Preparation of Spherical Titanium Powders from Polygonal Titanium Hydride Powders by Radio Frequency Plasma Treatment / S. Yang et al. *Materials Transactions*. 2013. Vol. 54, No. 12. P. 2313–2316. DOI: https://doi.org/10.2320/matertrans.m2013329.

180. A Comparative Study on Radio-Frequency Thermal Plasma Spheroidizationfor Two Types of Alumina Ceramic Powder / H. L. Zhu et al. Advanced MaterialsResearch.2014.Vol. 1058.P. 221–225.https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1058.221.

181. Fabrication of micro-fine spherical high Nb containing TiAl alloy powder based on reaction synthesis and RF plasma spheroidization / J. B. Tong et al. *Powder Technology*. 2015. Vol. 283. P. 9–15. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.04.062</u>.

182. Плазменная сфероидизация порошков на основе сплавов Nb-Si, полученных механическим легированием / А. Григорьев та ін. *Металлургия и материаловедение*. 2017. Т. 23, № 1. С. 247–255.

183. Fabrication of fine-grained spherical tungsten powder by radio frequency (RF) inductively coupled plasma spheroidization combined with jet milling / R. Li et al. *Advanced Powder Technology*. 2017. Vol. 28, No. 12. P. 3158–3163. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.09.019.

184. Martín A., Cepeda-Jiménez C. M., Pérez-Prado M. T. Gas atomization of γ-TiAl Alloy Powder for Additive Manufacturing. *Advanced Engineering Materials*. 2019.
Vol. 22, No 1. P. 1900594. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/adem.201900594</u>.

185. Atomization of Ti-64 alloy using the EIGA process: comparison of the characteristics of powders produced in labscale and industrial-scale facilities / S. Drawin et al. *MATEC Web of Conferences*. 2020. Vol. 321. P. 07013. DOI: https://doi.org/10.1051/matecconf/202032107013.

186. A comparative study of Inconel 718 formed by High Deposition Rate Laser Metal Deposition with GA powder and PREP powder / C. Zhong et al. *Materials & Design*. 2016. Vol. 107. P. 386–392. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.037</u>.

187. Cacace S., Boccadoro M., Semeraro Q. Investigation on the effect of the gas-to-metal ratio on powder properties and PBF-LB/M processability. *Progress in Additive Manufacturing*. 2023. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s40964-023-00490-z</u>.

188. Effects of zirconia phase on the synthesis of higher alcohols over zirconia and modified zirconia / D. He et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004. Vol. 208, No. 1-2. P. 267–271. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/s1381-1169(03)00542-9</u>;

189. Roy S. Nanocrystalline undoped tetragonal and cubic zirconia synthesized using poly-acrylamide as gel and matrix. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2007. Vol. 44, No. 3. P. 227–233. DOI:<u>https://doi.org/10.1007/s10971-007-1611-1</u>.

190. Chraska T., King A. H., Berndt C. C. On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia. *Materials Science and Engineering: A*. 2000. Vol. 286, No. 1. P. 169–178. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/s0921-5093(00)00625-0</u>.

191. Получение порошков для газотермических покрытий методами механического легирования и механохимического синтеза / Ю. С. Борисов и др. *Сварочное производство*. 2010. № 12. С.18-22.

192. Исследование порошков системы A1-Cu-Fe-Ti-Cr-Si для газотермического напыления, полученных механохимическим синтезом с последующим отжигом / А. Л. Борисова и др. *Порошковая металлургия*. 2009. № 9-10. С. 31-42.

193. Sherif El-Eskandarany M. Controlling the powder-milling process. *Mechanical Alloying*. 3rd ed. Norwich, NY, 2019. P. 55–62.

194. Измельчение и механическое легирование в планетарных мельницах /
 Г. Черник и др. *Наноиндустрия*. 2007. № 5. С. 32–35.

195. Ефект Ребіндера. Мала гірнича енциклопедія: у 3 т. / За редакцією В.С. Білецького. Донецьк: Донбас, 2004. Т. 1. 390 с..

196. В.Н. Коржик, М.Ф. Короб. Механизированная линия PLAZER 30PL-W для плазменно-дугового проволочного напыления покрытий на крупногабаритные детали типа «вал». *Сварщик*. 2012. № 4. С.13–15.

197. Petrov S.V., Korzhik V.N. Installation Plazer 80-PL for plasma spraying. *Сварщик.* 2011. №3. Р. 22-26. 198. Effect of the technological parameters of plasma-arc spraying of flux-cored wire on the structure and properties of intermetallide coatings based on Fe₃Al / V. Korzhyk et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2023. Vol. 1, No. 12 (121). P. 6–15. DOI: https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.274062.

199. Розвиток плазмово-дугових технологій отримання сферичних гранул для адитивного виробництва і гранульної металургії / Коржик В. М. та ін. *Автоматичне зварювання*. 2023. № 11. С. 37-52. URL: <u>http://jnas.nbuv.gov.ua/article/UJRN-0001443388</u>

200. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. Київ: Вища школа, 1973. 280 с.

201. Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия: Теория и практика. Москва: Химия, 1989. 175 с.

202. Лавріненко В.І., Петасюк Г.А., Лубнін А.Г. Особливості впливу зернистості алмазних зерен на характеристики алмазно-гальванічного покриття стосовно правлячого інструменту. Качество, стандартизация, контроль: теория и практика: Матер. 20-й межд. наук.-практ. конф. 07–11 вересня 2020 р., м. Одеса. Київ: АТМ України, 2020. С. 88–91.

203. Беккерей М., Клемм Х. Способы металлографического травления. Москва: Металлургия, 1988. 391 с.

204. Rajath Hegde M. M., Surendranathan A. O. Phase transformation, structural evolution and mechanical property of nanostructured FeAl as a result of mechanical alloying. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2009. Vol. 50, No. 5. P. 474–484. DOI: https://doi.org/10.3103/s1067821209050095.

205. Лебедева С.И. Микротвердость минералов. Москва: Недра, 1977. 118с.

206. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П. Новая методика обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов. Киев : Логос, 2009. 82 с.

207. Игнатович С. Р., Закиев И. М., Закиев В. И. Определение микромеханических характеристик поверхности материалов с использованием наноиндентометра «Микрон-гамма». *Вестник ХНАДУ*. 2008. № 42.

208. Парайко Ю. І. Закономірності зношування робочих поверхонь газоперекачуючого обладнання та розроблення технологій підвищення їх ресурсу. *Проблеми тертя та зношування*. 2011. № 56. С. 71-83.

209. Григорьев, В.А., Зрелов, В.А., Игнаткин Ю.М. Вертолетные газотурбинные двигатели. Москва : Машиностроение, 2007. 491 с.

210. Михайлов, Д.А. Основные особенности эксплуатации лопаток компрессора ГТД и классификация их эксплуатационных функций. *Прогресивні технології і системи машинобудування*. 2014. Т.50, № 4. С. 126-131.

211. Дослідження структури та трибологічних властивостей композиційного плазмового покриття на основі сталі / Р.М. Медюх та ін. *Вісник ВПІ*. 2023. Т. 169, № 4. С. 54–60. DOI: <u>https://doi.org/10.31649/1997-9266-2023-169-</u> <u>4-54-60</u>.

212. Вігілянська Н. В., Коломицев М. В., Янцевич К. В. Корозійна стійкість композиційних покриттів на основі інтерметаліду ТіАl, які отримані методом надзвукового плазмового напилення. VI всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», 20-25 жовтня 2022, Житомир.

213. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. Москва : ООО ТИД «Альянс», 2006. 472с.

214. Семенова, И.В., Флорионович, Г.М., Хорошилов, А.В. Коррозия и защита от коррозии. Москва: Физматлит, 2002. 336 с.

215. von Goldbeck O. K. Iron–Binary Phase Diagrams. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1982. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/978-3-662-08024-5</u>.

216. Johnson D. R. Intermetallic-based composites. *Current Opinion in Solid* State and Materials Science. 1999. Vol. 4, No. 3. P. 249-253. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/S1359-0286(99)00020-0</u>

217. Ward-Close C.M., Minor R., Doorbar P.J. Intermetallic-matrix composites—a review. *Intermetallics*. 1996. Vol. 4, No. 3. P. 217-229. DOI: https://doi.org/10.1016/0966-9795(95)00037-2

218. Understanding Composites and Intermetallic: Microstructure, Properties, and Applications. / Kumar K. et al. *E3S Web of Conferences ICMPC 2023*. 2023. Vol. 430. P. 01196. DOI: <u>https://doi.org/10.1051/e3sconf/202343001196</u>

219. Zamanzade M., Barnoush A., Motz C. A Review on the Properties of Iron Aluminide Intermetallics. *Crystals*. 2016. Vol. 6, No. 1. P. 10. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/cryst6010010</u>

220. Alloy Phase Diagrams / ed. by H. Okamoto, M. E. Schlesinger,E. M. Mueller.ASMInternational,2016.https://doi.org/10.31399/asm.hb.v03.9781627081634

221. Palm M., Stein F., Dehm G. Iron Aluminides. *Annual Review of Materials Research*. 2019. Vol. 49, No. 1. P. 297–326. DOI: <u>https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070218-125911</u>

222. Stein, F. Summer School on Iron Aluminides Part 1: The binary Fe-Al system. In Proceedings of the 5th Discussion Meeting on the Development of Innovative Iron Aluminum Alloys in Prague, Prague, Czech Republic, 21–24 September 2009.

223. Хрущов М. М. Износостойкость и структура твердых наплавок. Москва: Машиностроение, 2014. 95 с.

224. Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением. Москва : МИСиС издательский дом, 2008. 326 с.

225. Palm M. Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe–Al-based alloys. *Intermetallics*. 2005. Vol. 13, No. 12. P. 1286–1295. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.10.015</u>

226. Hadef F. Solid-state reactions during mechanical alloying of ternary Fe–Al–X (X=Ni, Mn, Cu, Ti, Cr, B, Si) systems: A review. Journal of Magnetism and MagneticMaterials.2016.Vol. 419.P. 105–118.https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.021

227. Ordering and disordering processes in MA and MM intermetallic iron aluminide powders / J. M. Guilemany et al. *Journal of Materials Science*. 2009. Vol. 44, No. 8. P. 2152–2161. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s10853-009-3296-z</u>.

228. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник, Москва : Металлургия, 1986. 440.

229. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Москва: Физматлит, 1959. 814 с.

230. Диаграммы состояние на основе железа и магния. Справочник. Москва : Наука, 1977. 227 с.

231. Диаграммы состояния металлических систем. Москва : ВИНИТИ, 1966. Вып. 12. 352 с.

232. Ryan J. A., Botham G. H. Iron in Aluminum Alloys. *Analytical Chemistry*.
1949. Vol. 21, No. 12. P. 1521. DOI: <u>https://doi.org/10.1021/ac60036a026</u>

233. Improving the mechanical and dynamic properties of Al-Zn-Mg-Cu- based aluminum alloy: A combined approach of microstructural modification and heat treatment. / E. B. Moustafa et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2025. Vol. 1013. P. 178558. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.178558</u>

234. Enhancement of mechanical properties and tribological properties of aluminum using Iron(Fe) and Nickel(Ni) additives / S. Madhankumar et al. *Materialstoday: proceedings*. 2021. Vol. 45, No. 7. P. 6852-6856. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1030</u>

235. Jiang L., Marceau R. K. W., Dorin T. Improved Iron-Tolerance in Recycled Aluminum Alloys via Direct Strip Casting Process. *Journal of Sustainable Metallurgy*.
2024. Vol. 10. P. 435-441. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s40831-024-00844-z</u>

236. Dorin T., Stanford N., Birbilis N., Gupta R.K. Influence of cooling rate on the microstructure and corrosion behavior of Al–Fe alloys. *Corrosion Science*. 2015. Vol. 100 P. 396–403. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.017</u>

237. The effect of molybdenum on precipitation behaviour in low-carbon stripcast steels containing niobium. / L. Jiang et al. *Metals*. 2020. Vol. 10, No. 10. P. 1330. DOI: https://doi.org/10.3390/met10101330 238. Baek M.-S., Euh K., Lee K.-A. Microstructure, tensile and fatigue properties of high strength Al 7075 alloy manufactured via twin-roll strip casting. *J Market Res*.
2020. Vol. 9, No. 5. P.9941–9950. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.06.097</u>

239. Effect of solutes on grain refinement / Z. Fanet al. *Progress in Materials Science*. 2022. Vol.123. P. 100809. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100809</u>

240. Spittle J. Grain refinement in shape casting of aluminium alloys. *International Journal of Cast Metals Research*. 2006. Vol. 19, No. 4. P. 210-222. DOI: <u>https://doi.org/10.1179/136404606225023444</u>

241. Liang G., Ali Y., You G., Zhang M.-X. Effect of cooling rate on grain refinement of cast aluminium alloys. *Materialia*. 2018. Vol. 3. P. 113–121. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.08.008</u>

242. Panahi D., Malakhov D.V., Gallerneault M., Marois P. Influence of cooling rate and composition on formation of intermetallic phases in solidifying Al–Fe–Si melts. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2011. Vol. 50, No. 2. P. 173–180. DOI: https://doi.org/10.1179/000844311X12949291728096

243. Atom probe tomography / B. Gault et al. *Nature Reviews Methods Primers*. 2021. Vol. 1, No. 1. P. 51. DOI: <u>https://doi.org/10.1038/s43586-021-00047-w</u>

244. A comparative analysis of solubility, segregation, and phase formation in atomized and cryomilled Al–Fe alloy powders / B.D. Saller et al. *Journal of Materials Science*. 2015. Vol. 50. P.4683–4697. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s10853-015-9019-8</u>

245. Iron in solution with aluminum matrix after non-equilibrium processing: an atom probe tomography study / B.D. Saller et al. *Philosophical Magazine Letters*. 2017. Vol. 97, No. 3. P. 118–124. DOI: https://doi.org/10.1080/09500839.2017.1292055

246. Effects of Mg contents on the microstructure evolution and Fe-bearing phase selection of Al-Mg-Si-Fe alloys under sub-rapid solidification / Z.T. Liu et al. *Materialia*. 2020. Vol. 13. P. 100850. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100850</u>

247. Dutta B., Rettenmayr M. Microsegregation and its effects on quantity and morphology of secondary phases during solidification of Al-Fe-Si alloys. *Materials Science and Technology*. 2002. Vol. 18, No. 12. P. 1428–1434. DOI: https://doi.org/10.1179/026708302225007655

248. Okpalugo D. E., Booth J. G., Faunce C. A. Onset of ferromagnetism in 3dsubstituted FeAl alloys. I. Ti, V and Cr substitutions. *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1985. Vol. 15, No. 3. P. 681–692. DOI: <u>https://doi.org/10.1088/0305-4608/15/3/020</u>.

249. Mahmood S. H., Gharaibeh M. A., Saleh A. S. Mössbauer and structural studies of FeAl_{1-x}Ti_x. *Solid State Communications*. 1995. Vol. 95, No. 4. P. 263–266. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00172-7</u>.

250. Buschow K. H. J., van Engen P. G., Jongebreur R. Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1983. Vol. 38, No. 1. P. 1–22. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)90097-5</u>.

251. Synthesis of Fe-Al-Ti Based Intermetallics with the Use of Laser Engineered Net Shaping (LENS) / M. Kwiatkowska et al. *Materials*. 2015. Vol. 8, No. 5. P. 2311–2331. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/ma8052311</u>.

252. Light Metal Systems. Part 2 / ed. by G. Effenberg, S. Ilyenko. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/b96191</u>.

253. Phase stability and interdiffusivity of the L10-based ordered phases in Alrich portion of the Ti–Al binary system / R. Kainuma et al. *Intermetallics*. 2005. Vol. 13, No. 7. P. 784–791. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.12.028</u>.

254. Sahu P. Lattice imperfections in intermetallic Ti–Al alloys: an X-ray diffraction study of the microstructure by the Rietveld method. *Intermetallics*. 2006. Vol. 14, No. 2. P. 180–188. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.intermet.2005.05.004</u>.

255. Исследование физико-механических свойств интерметаллидных катализаторов, полученных в условиях СВС / Б. П. Середа та ін. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2015. № 2. С. 19-23. URL: <u>http://nbuv.gov.ua/UJRN/mtom_2015_2_6</u>.

256. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: В 3-х т.: Т1. Москва: Машиностроение, 1997. 1024 с.

257. Костин В. А., Григоренко Г. М., Григоренко С. Г. Построение расчетных термокинетических диаграмм анизотермических превращений

титановых сплавов на основе алюминидов. *Сучасна електрометалургія*. 2017. №. 2. С. 45–52. DOI: https://doi.org/10.15407/sem2017.02.07.

258. Boyer R., Welsch G., Collings E. W. Material Properties Handbook: Titanium Alloys. Hawthorne: ASM International,1994. 1176 p.

259. Имаев Р. М., Кайбышев О. А., Салищев Г. Ю. Механические свойства мелкозернистого интерметаллида TiAl. Хрупковязкий переход. *Физика металлов и металлография*. 1991. №3. С.179–187.

260. Имаев Р. М., Имаев В. М. Механическое поведение субмикрокристаллического интерметаллида TiAl при повышенных температурах. Физика металлов и металлография. 1992. №2. С. 125–129.

261. Ahmed T., Flower H.M. The phase transformations in alloys based on titanium aluminides Ti3Al V and TiAl V. *Materials Science and Engineering: A.* 1992. Vol. 152, No. 1-2. P 31-36. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/0921-5093(92)90042-Y</u>

262. Shigehisa N. Advanced titanium-based alloys. *Current Opinion in Solid* State and Materials Science. 1996. Vol. 1, No. 3. P. 333-339. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80022-2</u>

263. Ramanujan R.V. Phase transformations in γ based titanium aluminides. *International Materials Reviews*. Vol. 45, No. 6. P. 217-240. DOI: <u>https://doi.org/10.1179/095066000101528377</u>

264. Mechanical Properties of TiAl and TiAl-Base Alloys. K. Kyosuke et al. Stability of Materials. NATO ASI Series, vol 355. Springer, Boston, MA. 1996. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0385-5_44</u>

265. Ильин А. А., Колачев б. А., Полькин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Москва: ВИЛС-МАТИ, 2009. 502 с.

266. Корнилов И.И., Будберг П.Б. Химическое взаимодействие титана с другими элементами. *Успехи химии*. 1955. Т. 25. Вып. 1. С. 1474–1501.

267. Структура и некоторые свойства литых сплавов на основе TiAl, легированных V, Nb, Ta, Hf, Zr. Металлы / Поварова К. Б. и др. 1998. № 3. С. 31-41.

268. Study of microstructure, phase and mechanical properties of a novel titanium aluminide-based alloy fabricated by direct energy deposition / Sadiq Abiola Raji et al. *Next Materials*. Vol. 6. P. 100329. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2024.100329</u>

269. Microscale mechanical properties of ultra-high-strength polysynthetic TiAl-Ti3Al single crystals / D.P. Wang et al. *Materials Science and Engineering: A.* Vol. 732.
P.14-20. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.076</u>

270. Nartova T.T. Properties of alloys based on the aluminide Ti3Al. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1966. Vol. 5. P. 630-633.

271. Fabrication of Ti3Al-Based Intermetallic Alloy by Laser Powder Bed Fusion Using a Powder Mixture / K. Li et al. *Materials*. 2023. Vol. 16, No. 7. P. 2699. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/ma16072699</u>

272. Qin S., Geng L., Cui X., Zhang J. Microstructure and mechanical properties of TiBw/Ti-Ti3Al metal-intermetallic laminate (MIL) composites. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 397, 6th Annual International Conference on Material Science and Engineering (ICMSE2018) 22–24 June 2018, Suzhou, Jiangsu, China. 2018. Vol. 397. P. 012025. DOI: <u>https://doi.org/10.1088/1757-899X/397/1/012025</u>

273. Study on improving the fluidity of Ti2AlNb alloy / J. Zhang et al. *Calphad*.
2023. Vol. 83. P. 102621. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.calphad.2023.102621</u>

274. Thermal deformation behavior and mechanism of intermetallic alloy Ti2AlNb/Q. Zhang et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2016. Vol. 26, No. 3. P. 722-728. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64162-6</u>

275. Dutta A., Banerjee D. Superplastic behaviour in a Ti₃Al-Nb alloy. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1990. Vol. 24. P. 1319-1322. DOI: https://doi.org/10.1016/0956-716X(90)90349-L

276. Kim J.H., Park C.G., Ha T.K., Chang Y.W. Microscopic observation of superplastic deformation in a 2-phase Ti₃Al-Nb alloy. *Materials Science and Engineering: A.* 1999. Vol. 269, No. 1-2. P. 197-204. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00141-0</u>

277. Rosenberg Y., Mukherjee A.K. The superplastic properties of a Ti3Al Nb alloy. *Materials Science and Engineering: A.* 1995. Vol. 192-193. P. 788-792. DOI: https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)03315-7

278. Wu Y.T., Koo C.H. Effects of texture on the superplasticity of Ti-25Al-10Nb alloy. *Intermetallics*. 1997. Vol. 5. P. 29-36. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/S0966-9795(96)00062-3</u>

279. Fu M.J., Han X.Q., Wu W., Zhang J.W. Superplasticity Research of Ti-23Al-17Nb. *Acta Metallurgica Sinica*. 2014. Vol. 50, No. 8. P. 955-961. DOI: <u>https://doi.org/10.11900/0412.1961.2014.00055</u>

280. Han X. Q., Fu M. J. The Superplastic Properties and Microstructures
Evolution of High Nb Ti₃Al Based Alloy. *Materials Science Forum*. 2016. Vol. 838-839.
P. 568–573. DOI: <u>https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.838-839.568</u>.

281. Fabrication and characterization of carbon fiber reinforced SiC ceramic matrix composites based on 3D printing technology / W. Zhu et al. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38, № 14. P. 4604–4613. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.022.

282. Preparation of reaction bonded silicon carbide (RBSC) using boron carbide as an alternative source of carbon / S. Aroati et al. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017. Vol. 31, No. 5. P. 841-845. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.032</u>

283. Tang S., Hu C. Design, Preparation and Properties of Carbon Fiber Reinforced Ultra-High Temperature Ceramic Composites for Aerospace Applications: A Review. *Journal of Materials Science & Technology*. 2017. Vol. 33, No. 2. P. 117-130. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.08.004</u>

284. The morphology of silicon carbide in C/C–SiC composites / J. Schulte-Fischedick et al. *Materials Science and Engineering: A*. 2002. Vol. 332, No. 1-2. P. 146-152. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01719-1</u>

285. Krenkel W., Berndt F. C/C–SiC composites for space applications and advanced friction systems. *Materials Science and Engineering:* A. 2005. Vol. 412, No. 1-2. P. 177-181. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.204</u>

286. B₄C–TiB₂ composites fabricated by hot pressing TiC–B mixtures: The effect of B excess / J. Zhao et al. *Ceramics International*. 2022. Vol. 48, No. 9. P. 11981-11987. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.047</u>

287. Fabrication and characterization of B_4C -based ceramic composites with different mass fractions of hexagonal boron nitride / Xiuqing Li et al. Ceramics *International*. 2015. Vol. 41, No. 1. P. 27–36. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.042</u>

288. Agne M. T., Anasori B., Barsoum M. W. Reactions Between Ti₂AlC, B₄C, and Al and Phase Equilibria at 1000°C in the Al-Ti-B-C Quaternary System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2015. Vol. 36, No 2. P. 169–182. DOI: https://doi.org/10.1007/s11669-015-0371-9.

289. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Wiley & Sons, Limited, John, 2008. 1936 p. DOI: <u>https://doi.org/10.1002/9783527619825.fmatter</u>.

290. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. Москва : Металлургия, 1975. 416 с.

291. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск : Изд-во Том. Ун-та, 1989. 214 с.

292. Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion. *Materials Science Reports*. 1989. Vol. 3, No. 6. P. 279–365. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/s0920-2307(89)80002-7</u>.

293. Взаимодействие карбида бора с титаном в условиях термического и плазменного нагрева / А.Л. Борисова и др. *Порошковая металлургия*. 1980. № 9. С. 47-53.

294. Акоян А.Г., Долуханян С.К., Боровинская И.П. Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения. *Физика горения и взрыва*. 1978. № 3. С. 70-76.

295. Miedema Calculator: A thermodynamic platform for predicting formation enthalpies of alloys within framework of Miedema's Theory / R. F. Zhang et al. *Computer Physics Communications*. 2016. Vol. 209. P. 58–69. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.08.013</u>.

296. E. Sadeghi E., Karimzadeh F., Abbasi M. H. Thermodynamic analysis of Ti–Al–C intermetallics formation by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 576. P. 317–323. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.196.

297. Sliding wear of TiC-NiMo and Cr₃C₂-Ni cermet particles reinforced FeCrSiB matrix HVOF sprayed coatings / A. Surzhenkov et al. *Estonian Journal of Engineering*. 2013. Vol. 19, No. 3. P. 203. DOI: <u>https://doi.org/10.3176/eng.2013.3.03</u>.

298. Thermodynamic calculation of glass formation for Co–ETM alloys based on Miedema'smodel / H. Li et al. *Physica B: Condensed Matter*. 2013. Vol. 413. P. 24–30. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.12.035</u>.

299. Structural and Phase Transformations in Fe–Al Intermetallic Powders During Mechanochemical Sintering / A. L. Borisova et al. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2015. Vol. 54, No. 7-8. P. 490–496. DOI <u>https://doi.org/10.1007/s11106-015-9740-5</u>

300. Rafiei M., Enayati M. H., Karimzadeh F. Characterization and formation mechanism of nanocrystalline (Fe,Ti)₃Al intermetallic compound prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 480, No. 2. P. 392–396. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.072.

301. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск: Параллель, 2008. 164 с.

302. Механохимия гексагонального нитрида бора. Реакционная способность при взаимодействии с водой / А. Н. Стрелецкий и др. *Коллоидный журнал*. 2010. Т. 72, № 4. С. 542–548.

303. Влияние интенсивности механической активации на структуру гексагонального нитрида бора / А. А. Шульженко и др. «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения». Сборник научных трудов. Вып.14.Киев: ИСМ НАН Украины, 2011. С. 370 – 376.
304. Борисов Ю. С., Борисова А. Л. Плазменные порошковые покрытия. Киев: Техніка, 1986. 223 с.

305. Компьютерное моделирование процесса плазменного напыления Борисов Ю. С. и др. *Автоматическая сварка*. 2000. № 12. С. 42-51.

306. Рябов В.Р. Сварка алюминия и его сплавов с другими металлами. Киев: Наукова думка, 1983. 264 с.

307. Кристаллическая структура диборида алюминия в композитах КНБ, полученных реакционным спеканием при высоких давлениях / Н. П. Беженар и др. Доповіді Національної академії наук України. 2007. №9. С. 77-81.

308. Кудинов В. В., Пекшев П. Ю. Нанесение покрытий плазмой. Москва : Наука, 1990. 408 с.

309. Кулик А.Я., Борисов Ю.С. Газотермическое напыление композиционных порошков. Москва : Машиностроение, 1985. 200 с.

310. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. Москва: Металлургия, 1992. 432 с.

311. Рыкалин Н.Н. Расчеты тепловых процессов при сварке. Москва : Машгиз, 1951. 286 с.

312. An Improved Model of Cored Wire Injection in Steel Melts / S. Sanyal et al. *ISIJ International*. 2004. Vol. 44, № 7. P. 1157–1166. DOI: https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.1157.

313. Hu J., Tsai H. L. Heat and mass transfer in gas metal arc welding. Part I: The arc. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2007. Vol. 50, No. 5-6. P. 833–846. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.08.025 .

314. Hu J., Tsai H. L. Heat and mass transfer in gas metal arc welding. Part II: The metal. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2007. Vol. 50, No. 5-6.
P. 808–820. DOI:<u>https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.08.026</u>.

315. Лесков Г.И. Электрическая сварочная дуга. Москва: Машиностроение, 1970. 335 с.

316. Коробов Ю.С. Оценка сил, действующих на распыляемый материал при электрометаллизации. *Автоматическая сварка*. 2004.№ 7. С. 23-27.

317. Анализ методов управления параметрами напыляемых частиц при дуговой металлизации / В.А. Агеев и др. *Сварочное производство*. 1989. № 12. С. 30-32.

318. Физика и техника низкотемпературной плазмы / С.В. Дресвин, А.В. Донской, В.М. Гольдфарб, В.С. Клубникин. Москва: Атомиздат, 1972. 352 с.

319. Математическая модель дуговой плазмы, генерируемой плазмотроном с проволокой-анодом / М. Ю. Харламов и др. Автоматическая сварка. 2007. № 12.
Р. 14-20.

320. Уточненная математическая модель электрической дуги в плазмотроне с внешней токоведущей проволокой. М. Ю. Харламов и др. *Автоматическая сварка*. 2009. № 1. Р. 53-56.

321. Нагрев и плавление проволоки-анода при плазменно-дуговом напылении. М. Ю. Харламов и др. *Автоматическая сварка*. 2011. №5. Р. 5-11.

322. Simulation of Motion, Heating, and Breakup of Molten Metal Droplets in the Plasma Jet at Plasma-Arc Spraying / M. Y. Kharlamov et al. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2015. Vol. 24, No. 4. P. 659–670. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s11666-015-0216-4</u>.

323. Kharlamov M. Y., Krivtsun I. V., Korzhyk V. N. Dynamic Model of the Wire Dispersion Process in Plasma-Arc Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2013. Vol. 23, No. 3. P. 420–430. DOI:https://doi.org/10.1007/s11666-013-0027-4.

324. Формирование пленки жидкого металла на торце проволоки- анода при плазменно-дуговом напылении. М. Ю. Харламов и др. *Автоматическая сварка*. 2011. №12. Р. 3-8.

325. Peculiarities of the plasma-arc atomization of solid and flux-cored wires / I.V. Krivtsun et al. *In book* Welding and Related Technologies Proceedings of the VIIth International Conference on Welding and Related Technologies (WRT 2024, 7-10 October 2024, Yaremche, Ukraine). London: CRC Press. 2025, 226 p., P. 75-78. DOI: https://doi.org/10.1201/9781003518518-16

326. Математическое моделирование процесса формирования капли электродного металла / А. Семенов, В. Демченко, И. Кривцун и др. Математическое

моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах: Сб.докл. межд. конф./ Под ред. проф. В.И. Махненко. Киев: Ин-т электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, 2010. С. 183-192.

327. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. Москва: Наука, 1987. 464 с.

328. Computational Study and Experimental Comparison of the In-Flight Particle Behavior for an External Injection Plasma Spray Process / K. Remesh et al. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2003. Vol. 12, No. 4. P. 508–522. DOI: <u>https://doi.org/10.1361/105996303772082251</u>.

329. Li H.-P., Chen X. Three-dimensional simulation of a plasma jet with transverse particle and carrier gas injection. *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 390, No. 1-2. P. 175–180. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/s0040-6090(01)00915-4</u>.

330. A review of statistical models for the break-up of an immiscible fluid immersed into a fully developed turbulent flow / J. C. Lasheras et al. *International Journal of Multiphase Flow*. 2002. Vol. 28, No. 2. P. 247–278. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/s0301-9322(01)00046-5</u>.

331. Mathematical framework for higher order breakage scenarios / J. M. Marchetti et al. *Chemical Engineering Science*. 2010. Vol. 65, No. 22. P. 5881–5886. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.08.008</u>.

332. Экспериментальное исследование процесса плазменно-дугового проволочного напыления / И. П. Гуляев и др. *Автоматическая сварка*. 2015. № 3-4. С. 37-43.

333. Особливості мікроструктури та властивості порошків алюмінідів заліза, отриманих методом плазмово-дугової сфероїдизації / Адєєва Л. І. та ін. *Фізикохімічна механіка матеріалів*. 2024. № 4. С. 31-41.

334. Гудремон Э. Специальные стали. Москва : Металлургия. 1966. 1274 с.

335. Ковтунов А. И., Мямин С. В. Интерметаллидные сплавы: электронное учебное пособие. Тольятти : Изд-во ТГУ, 2018. 77 с.

336. Kostin V. A., Hryhorenko H. M. Additive Materials for Producing Thin-Wall Cylindrical Shells. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2021. Vol. 43, No. 8.
P. 1089–1103. DOI: <u>https://doi.org/10.15407/mfint.43.08.1089</u>

337. Походня И. К., Суптель А. М., Шлепаков В. Н. Сварка порошковой проволокой. Киев : Наукова думка, 1972. 223 с.

338. Chandra S., Fauchais P. Formation of solid splats during thermal spray deposition. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2009. Vol. 18, No. 2. P. 148–180. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s11666-009-9294-5</u>.

339. Mostaghimi J. Modeling droplet impact in plasma spray processes. Pure andAppliedChemistry.1998.Vol. 70,No. 6.P. 1209–1215.DOI: https://doi.org/10.1351/pac199870061209.

340. Mathematical Modeling and Numerical Simulation of Splat Cooling in Plasma Spray Coatings / H. Fukanuma et al. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2009. Vol. 18, No. 5-6. P. 965–974. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s11666-009-9366-6</u>.

341. Теория и практика газопламенного напыления / П.А. Витязь, В.С. Ивашко, Е.Д. Манойло и др. Минск: Издательство Минского университета, 1993. 295 с.

342. Planche M. P., Liao H., Coddet C. Relationships between in-flight particle characteristics and coating microstructure with a twin wire arc spray process and different working conditions. *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 182, No. 2-3. P. 215–226. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/s0257-8972(03)00873-9</u>.

343. Fukumoto M., Kato S., Okane I. Splat behavior of plasma sprayed particles on flat substrate surface; Plasma yosha ryushi no heimen kizaijo deno henpei kyodo. *Journal of Japan Thermal Spraying Society*. 1994. Vol. 31, No. 3. P. 353–358.

344. Effects of Substrate Surface Condition on the Flattening Behavior of Impinging Splat / H. Li et al. *ITSC2005*, Basel, Switzerland, 2–4 May 2005 / ed. by E. Lugscheider. 2005. DOI: <u>https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2005p0777</u>.

345. Сварка разнородных металлов и сплавов / В. Р. Рябов та ін. Москва: Машиностроение, 1984. 239 с.

346. Кудинов В.В. Плазменные покрытия. Москва : Наука, 1979. 184 с.

347. Кайзер Х. Влияние коэффициента аккумуляции тепла на температуру поверхности раздела и прочность адгезионного сцепления при высокотемпературном напылении. *Получение покрытий высокотемпературным распылением*. Москва : Атомиздат, 1973. С. 165-170.

348. Кудинов В.В., Иванов В.М. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. Москва : Машиностроение, 1981. 192 с.

349. Астахов Е.А., Шаривкер С.Ю., Гарда А.П. Влияние скорости полета напыляемых частиц на прочность сцепления напыляемых покрытий. *Физика и химия обработки материалов*. 1974. № 5. С. 87-90

350. Газотермическое напыление покрытий на алюминиевые сплавы / Д.М. Карпинос и др. *Порошковая металлургия*. 1988. №12. С. 37-40.

351. Adhesion between thermal sprayed coatings and aluminum alloy substrates / K. <u>Nakanishi</u> et al. *Proc. of ITSC 1995*, Kobe, Japan, 22-26 May 1995. P. 761-765.

352. Никитин М.Д., Кулик А.Я., Захаров И.Н. Напряженное состояние плазменных покрытий. *Физика и химия обработки материалов*. 1978. №2. с. 131-136.

353. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Ленинград : Энергия, 1974. 264 с.

354. Карпинос Д.М. Композиционные материалы. Справочник. Киев : Наукова думка, 1985. 592 с.

355. Проволоцкий А.Е. Струйно-абразивная обработка деталей машин. Киев: Техника, 1989. 177с.

356. Вестбрук Д.Х. Механические свойства металлических соединений. Москва: Металлургиздат, 1962. 247 с.

357. Макеев Д. Н. Влияние вводимых легирующих элементов на свойства стали. Вестник Саратовского государственного технического университета. 2012. № 67. С. 92-97.

358. Mohanty, R., Roy, M. Thermal sprayed WC-Co coatings for tribological application. In *Elsevier eBooks* 2012. P. 121–162. DOI: https://doi.org/10.1533/9780857096036.121

359. Longwell J. Coal: Energy for the future. *Progress in Energy and Combustion Science*. 1995. Vol. 21, No. 4. P. 269–360. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/0360-1285(95)00007-0</u>.

360. Морозова Г. Фазовый состав и коррозионная стойкость магниевых сплавов. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2008. № 3. URL: <u>https://viam.ru/sites/default/files/scipub/2007/2007-204933.pdf</u>

361. Никитин В. Коррозия и защита лопаток газовых турбин. Москва : Машиностроение, 1987. 272 с.

362. Томашов Н., Чернова Г. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. Москва : Металлургия, 1993. 416 с.

363. Corrosion Behavior in 3.5% NaCl Solutions of γ -TiAl Processed by Electron Beam Melting Process / A. Seikh ta ih. *Metals*. 2015. T. 5, No 4. C. 2289–2302. DOI: <u>https://doi.org/10.3390/met5042289</u>.

364. Шеин А. Коррозионно-электрохимическое поведение силицидов металлов триады железа в различных электролитах. *Физикохимия поверхности и защита металлов*. 2010. Т. 46, № 4. С. 403–413.

365. Металлоподобные соединения переходных металлов – новый класс коррозионно-стойких материалов и защитных покрытий / В. Княжева та ін. *Защита металлов*. 1991. Т. 27, № 4. С. 603–616.

366. Улучшение антикоррозионных и триботехнических свойств сплава Ti6Al4V осаждением электроискровых Ti-Al-Si-C покрытий / А. Бурков та iн. *Обработка металлов*. 2018. Т. 20, № 3. С. 85–96.

367. Experimental and Numerical Analysis of a Reverse-polarity Plasma Torch for Plasma Atomization / Z. Yin et al. *Plasma Chem Plasma Process*. 2021. Vol. 41. P. 1471–1495. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s11090-021-10181-8</u>

368. Plasma atomization: A new process for the production of fine, spherical powders. M. Entezarian et al. *JOM*. 1996. Vol. 48. P. 53–55. DOI: https://doi.org/10.1007/BF03222969

369. Ефективність процесу плазмово-дугової сферодизації струмопровідного титанового дроту / В.М. Коржик та ін. *Сучасна* *електрометалургія*. 2023. № 1. С. 33-42. DOI: https://doi.org/10.37434/sem2023.01.05

370. A new approach for a flexible powder production for additive manufacturing / S. Dietrich et al. *Procedia Manufacturing*. 2016. Vol. 6. P. 88–95. DOI: <u>https://doi.org/10.1016/j.promfg.2016.11.012</u>.

371. Properties of powders produced by Plasma-Arc spheroidization of Current-Carrying Fe–Al Flux-Cored wire / L.I. Adeeva et al. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2024. Vol. 63, No. 1–2. P. 12–23. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s11106-024-00434-4</u>.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А.1

CASPSP є пакетом прикладних програм, що складається з двох модулів:

моделювання плазмового струменя;

– моделювання процесу напилення частинок порошку.

Перший модуль призначений для моделювання дозвукових турбулентних плазмових струменів, що генеруються плазмотронами непрямої дії і витікають у відкритий простір. (рис. А.1.1).



Рисунок А.1.1 – Схема плазмотрона з гладким каналом сопло-анод: *d* – діаметр плазмоутворюючого каналу; *L* – довжина плазмоутворюючого каналу; *I* – сила струму дуги; *G* – об'ємна витрата плазмоутворюючого газу [1].

Розрахунок теплових і газодинамічних характеристик плазмового струменя залежно від розмірів каналу сопло-анод плазмотрона, сили струму дуги, роду плазмоутворюючого газу та його витрат виконується на основі математичної моделі, яка описується системою магнітогазодинамічних рівнянь [1]:

$$\rho C_p \left(\overline{\nu} \frac{\partial T}{\partial r} + u \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \overline{\chi} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \sigma E^2 - \psi;$$
(A.1.1)

$$\rho\left(\bar{v}\frac{\partial u}{\partial r} + u\frac{\partial u}{\partial z}\right) = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\bar{\eta}\frac{\partial u}{\partial r}\right) - \frac{\partial}{\partial z}(\rho + \mu_0\frac{H^2}{2}); \qquad (A.1.2)$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\rho\bar{\nu}\right) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u) - 0, \qquad (A.1.3)$$

де T – середня температура плазми; $\bar{v} = \frac{(\rho v + \rho' v')}{\rho}$, де v, ρ – середні значення радіальної швидкості та щільності плазми; v', ρ' – пульсації радіальної швидкості та щільності; u – середня аксіальна швидкість плазми; ρ – щільність; σ , C_p – питома електропровідність та теплоємність плазми при постійному тиску; ψ – об'ємна щільність потужності власного випромінювання; $\bar{\eta}$ и $\bar{\chi}$ – повні коефіцієнти динамічної в'язкості та теплопровідності плазми; E – осьова складова напруженості електричного поля; μ_0 – універсальна магнітна стала; H – азимутальна складова магнітного поля:

$$H = \frac{1}{r} E \int_{0}^{r} \sigma r dr \tag{A.1.4}$$

Аксіальна складова напруженості електричного поля обчислюється за умови збереження повного струму:

$$I = 2\pi E \int_{0}^{R_{c}} \sigma r dr, \qquad (A.1.5)$$

де R_c – радіус розрахункової області для дугової ділянки ($R_c = d/2$).

Розподіл тиску визначається з урахуванням магнітної складової:

$$p = p_{ext} - \int_{z}^{L} \frac{dp_{c}}{dz} dz + \mu_{0} E \int_{r}^{R_{c}} \sigma H dr, \qquad (A.1.6)$$

де $p_{ext.}$ – тиск у зовнішньому середовищі. Градієнт статичного тиску газу dp_o/dz . визначають з умови збереження повної витрати газу через плазмотрон:

$$p_0 G = 2\pi \int_0^{R_c} \rho u r dr,$$
 (A.1.7)

де p_0 – масова щільність плазмоутворюючого газу за стандартних умов.

Система рівнянь (А.1.1)–(А.1.7) для обліку умов стану доповнена рівнянням стану залежно від температури та тиску:

$$\rho = \rho(T, p); C_p = C_p(T, p); \chi = \chi(T, p);$$

$$\eta = \eta(T, p); \sigma = \sigma(T, p); \psi = \psi(T, p).$$
(A.1.8)

Сумарний коефіцієнти в'язкості та теплопровідності плазми має вигляд:

$$\overline{\eta} = \eta + \eta_t; \ \overline{\chi} = \chi + \chi_t, \tag{A.1.9}$$

де індекс *t* – турбулентна складова коефіцієнтів перенесення.

Турбулентна в'язкість η_t для центральної області каналу визначається за формулою:

$$\eta_t = l_m \left| \frac{\partial u}{\partial r} \right|, \tag{A.1.10}$$

де $l_m = 0,41(R_c - r)$ – довжина шляху змішування.

Для пристінної області:

$$\frac{\eta_t}{\eta} = 0.0154u^+ Y^+ \cdot \left[1 - \exp(-0.0154u^+ Y^+) \right], \tag{A.1.11}$$

де

$$u^{+} = \frac{u}{v^{*}}; Y^{+} = \frac{\rho(R_{c} - r)}{\eta} \cdot v^{*}; v^{*} = \sqrt{\frac{\left(\eta \frac{\partial u}{\partial r}\right)_{R_{c}}}{\rho_{R_{c}}}}.$$
 (A.1.12)

Межа області застосовності для формули А.1.10 становить $Y^+>26$, а для рівняння А.1.11 – $0 < Y^+ < 26$.

Коефіцієнт турбулентної теплопровідності (χ_t) виражається через коефіцієнт турбулентної в'язкості;

$$\chi_t = \eta_t \frac{C_p}{\Pr_t},\tag{A.1.13}$$

де *Pr*_t – турбулентне число Прандтля.

Турбулентну в'язкість вільного плазмового струменя визначають за формулою [204]:

$$\eta_t = \rho \gamma F r_{\gamma_2} u. \tag{A.1.14}$$

$$\gamma = \begin{cases} 1, \ 0 < \frac{r}{r_{1/2}} < 0.8; \\ 0.5^m, \ \frac{r}{r_{1/2}} > 0.8 \end{cases}$$
(A.1.15)

де
$$m = \frac{r}{r_{1/2}} - 0.8; F = 0.015(1 + 2.13u); u$$
 – відношення аксіальної швидкості струменя

при середній швидкості відтоку плазми з каналу плазмотрона. Параметр $r_{1/2}$ – відстань від осі струменя до точки, де аксіальна швидкість у 2 рази менша від швидкості на осі.

Граничні умови на осі каналу для розв'язання рівнянь (A.1.1)–(A.1.3) вибирають такими, що система має циліндричну симетрію, тобто при r = 0; 0 < z < L:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0; \ \frac{\partial u}{\partial r} = 0; \ \bar{\nu} = 0.$$
 (A.1.16)

Передбачається, що температура газу на зовнішній межі розрахункової області за межами анодної плями дуги дорівнює температурі стінки каналу, що охолоджується, і виконується умова «прилипання», тобто при $r=R_c$:

$$T = T_w; u = 0,$$
 (A.1.17)

де T_w – температура стінки.

У межах анодної області:

$$T = T_a, \tag{A.1.18}$$

де *T_a* – температура плазми поблизу поверхні мідного аноду.

На початковій ділянці каналу плазмотрона при $0 < r < R_C$, z = 0 тоді:

$$T(r,0) = \begin{cases} T_0 \left[1 - \left(\frac{r}{r_c}\right)^4 \right] + T_w, \ 0 < r < r_c; \\ T_w, \ r_c < r < R_c, \end{cases}$$
(A.1.19)

де r_c – радіус катодної області дуги, що визначається з умови:

$$I = \pi r_c^2 j_c, \tag{A.1.20}$$

де *j_c* – щільність струму на катоді.

Радіальний розподіл аксіальної швидкості плазмоутворюючого газу на початковій ділянці розрахункової області задається виразом:

$$u(r,0) = u_0 \left[1 - \left(\frac{r}{R_c}\right)^2 \right].$$
(A.1.21)

Параметри *T*₀ і *u*₀ в рівняннях (А.1.19) і (А.1.21) вибираються так, щоб задовольнялося співвідношення:

$$IU_c - Q_c = 2\pi \int_0^{R_c} \rho u hr dr, \qquad (A.1.22)$$

яке при z=0 описує повний енергетичний баланс між катодом та плазмою дуги та задовольняє умові (A.1.7). Тут U_c і Q_c – катодне падіння напруги та потужність, що вноситься дугою в катод; h – ентальпія плазмоутворюючого газу:

$$h = \int_{T_w}^T C_p dT.$$
(A.1.23)

Для визначення довжини дуги *L_a* (кордон між дуговою та інерційною областю перебігу плазми), використовується умова:

$$U_{c} + \int_{0}^{L_{a}} E dZ + U_{a} = U$$
 (A.1.24)

де U_a – анодне падіння напруги; U=f(d,I,G) – повна напруга на дузі.

Граничні умови для відкритої області плазмового струменя вибираються так, що на осі струменя (при r=0) граничні умови залишаються такими ж, як і всередині каналу плазмотрона (A.1.16). На зовнішній межі розрахункової області приймаються умови гладкого поєднання з довкіллям. Для плазмового струменя, що витікає в нерухоме зовнішнє середовище, при $r=R_c$, z>L:

$$T = T_{ext}; \ u = 0.$$
 (A.1.25)

Величина R_c на відкритій ділянці струменя вибирається такою, щоб при $r=R_c$ та будь–якому z:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \delta; \ \frac{\partial U}{\partial r} = \delta,$$
 (A.1.26)

де δ – якась мала величина.

Система рівнянь (А.1.1)–(А.1.3) разом із співвідношеннями (А.1.4)–(А.1.15), а також граничними умовами (А.1.16)–(А.1.26) складають основу математичної моделі для розрахунку розподілів температури та швидкості в дозвукових турбулентних плазмових струменях, що генеруються плазмотронами з гладким каналом сопло-анод.

Приклад розподілу температури та швидкості вільної плазми залежно від геометричних розмірів сопла-аноду плазмотрона та параметрів його роботи (струм дуги, склад і витрата плазмоутворюючого газу) показано на рис. А.1.2.



Рисунок А.1.2 – Графічне подання результатів моделювання плазмового струменя

Склад ПГ		Ar										N ₂			
Витрати ПГ, л/хв		25			35			50		30	35	5	0		
Сила струму, А	400	500	600	400	500	600	400	500	600	350	350	250	350		
Напруга, В	26,2	25,7	25,3	29,5	29	28,6	33,6	33	32,5	62,8	67,7	89,2	80,7		
Потужність, кВт	10,5	12,9	15,2	11,8	14,5	17,2	13,45	16,5	19,5	22	23,7	22,3	28,2		
Довжина ефективної зони нагріву плазмового струменя L, мм	100	106	111	100	111	116	105	109	117	141	154	138	156		
Ширина ефективної зони нагріву плазмового струменя В, мм	7,8	8	8,2	7,6	8	8,4	7,6	7,8	8	9	9,6	8,8	9,6		
Площа ефективної зони нагріву плазмового струменя S, мм ²	390	424	455	380	444	505	405	470	520	635	739	630	739		
Максимальна швидкість плазмового струменя V 10 ² , м/с	7,6	8,2	8,9	9,9	11	11,8	12,5	14	15,5	9,8	11,2	12	15		

Таблиця А.1.1 – Результати комп'ютерного моделювання параметрів плазмового струменя.

ДОДАТОК А.2

В основі другого модуля лежить математична модель нагрівання та руху напилюваної частинки сферичної форми, яка описується нестаціонарним нелінійним рівнянням теплопровідності та рівнянням руху частинки у плазмі. У процесі розрахунку враховується діаметр частинки (d_0) і каналу (d_c) , що транспортує, координати точки введення частинки (X_0, Z_0) , кут введення частинки $(\varphi_0), g_c - об'ємна витрата транспортуючого газу, <math>D$ – дистанція напилення (рис. А.2.1).



Рисунок А.2.1 – Схема введення напилюваної частинки у плазмовий струмінь [1]

Розрахунок нагрівання частинки при її русі через високотемпературний плазмовий струмінь проводиться шляхом інтегрування нестаціонарного рівняння теплопровідності:

$$\rho_p C_{ep} \frac{\partial T_p}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \chi_p \frac{\partial T_p}{\partial r}), \qquad (A.2.1)$$

де $T_p(r,T)$ – просторово-часовий розподіл температури в об'ємі частинки; t – час, що відраховується від моменту її вильоту з каналу, що транспортує; $p_p(T_p)$ – щільність; $\chi_p(T_p)$ – коефіцієнт теплопровідності; $C_{ep}(T_p)$ – ефективна теплоємність матеріалу частки, яка визначається з урахуванням прихованої теплоти плавлення та пароутворення:

$$C_{ep} = C_p + W_m \delta \left(T_p - T_m \right) + W_b \delta \left(T_p - T_b \right), \qquad (A.2.2)$$

де $C_p(T_p)$ – питома теплоємність; W_m та W_b – прихована теплота плавлення та пароутворення; T_m та T_b – температура плавлення та кипіння матеріалу частки; $\delta(x)$ – дельта-функція.

Початкові умови для вирішення рівняння (А.2.1):

$$T_p(r)\Big|_{t=0} = T_0,$$
 (A.2.3)

I граничні умови:

$$\frac{\partial T_p}{\partial r}\bigg|_{r=0}; \left(-\chi_p \frac{\partial T_p}{\partial r}\right)\bigg|_{r=a} = q, \qquad (A.2.4)$$

де T_0 – початкова температура частинки; q(t) – тепловий потік, що вводиться плазмою через поверхню частинки; a(t) – поточний розмір частинки, який може змінюватися в часі внаслідок її плавлення та випаровування.

$$\Delta = 1 - \frac{4\pi}{m_0} \int_0^a \rho_p r^2 dr, \qquad (A.2.5)$$

де $m_0 = \frac{\pi \cdot d_0^3 \cdot \rho_P(T_0)}{6}$ – початкова маса частинки. Швидкість плавлення частинки

можна визначити, як: $\beta = 1 - \left(\frac{a_m}{a}\right)^3$, a_m – радіус зони плавлення – відстань від центру частинки до точки, де T_p починає перевищувати T_m .

Обмін енергією між плазмою та часткою описується на підставі моделі конвективно-радіаційного теплообміну:

$$q = \alpha \left(T - T_s \right) + \xi \sigma_0 \left(T^4 - T_s^4 \right), \tag{A.2.6}$$

де \tilde{T} – температура плазми у точці знаходження частинки; T_s – температура поверхні частинки; α – коефіцієнт теплообміну; ζ – ступінь чорноти матеріалу частинки; σ_0 – постійна Стефана-Больцмана. Коефіцієнт конвективного теплообміну для сферичної частинки розраховують за формулою:

$$Nu = 2\frac{\chi_s}{\chi} + 0.5 \,\mathrm{Re}^{0.5} \,\mathrm{Pr}^{0.4} \left(\frac{\rho\eta}{\rho_s \eta_s}\right)^{0.2}.$$
 (A.2.7)

Тут $Nu = 2\alpha a$ – число Нуссельта; $\text{Re} = \frac{\left(\rho | u - w | 2\alpha\right)}{\eta}$ – число Рейнольдса;

 $\Pr = \frac{C_p \eta}{\chi}$ – число Прандтля; χ , η , ρ , C_p – коефіцієнти перенесення, щільність та теплоємність плазми; \tilde{u} – швидкість плазмового потоку; $w = (w_x, w_y, w_z)$ – швидкість частинки.

При русі частинка в плазмовому потоці на неї діє тільки аеродинамічний опір:

$$F = 0.5C_d S\rho(u-w)|u-w|, \qquad (A.2.8)$$

де $S = \pi \cdot a^2$ – міделевий переріз частки; C_d – коефіцієнт лобового опору та для його визначення використовуються критеріальні залежності:

$$\begin{split} & C_d = 24 \, \mathrm{Re}^{-1}, \ \mathrm{Re} < 0.2; \\ & C_d = 24 \, \mathrm{Re}^{-1} + 3.6 \, \mathrm{Re}^{-0.317}, \ 0.2 < \mathrm{Re} < 4; \\ & C_d = 24 \, \mathrm{Re}^{-1} + 4 \, \mathrm{Re}^{-0.333}, \ 4 < \mathrm{Re} < 400. \end{split} \tag{A.2.9}$$

Розрахунок швидкості та траєкторії руху напилюваної частинки в ПС вирішується системою диференціальних рівнянь:

$$\frac{d(mw)}{dt} = F; \ \frac{dr}{dt} = w, \tag{A.2.10}$$

де m(t) и r(t)=(x, y, z) – поточне значення маси та радіус-вектор частки.

Початкові умови для вирішення рівняння (А.2.10) наступні:

$$\begin{aligned} x|_{t=0} &= 0; \ y|_{t=0} = 0; \ z|_{t=0} = Z_0; \\ w_x|_{t=0} &= -w_0 \cos \varphi_0; \ w_y|_{t=0} = 0; \\ w_z|_{t=0} &= w_0 \cos \varphi_0. \end{aligned}$$
(A.2.11)

Тут *w*₀ – початкова швидкість частинки в потоці газу, що транспортує:

$$w_0 = k \frac{4g_c}{\pi d_c^2},$$
 (A.2.12)

де g_c – об'ємна витрата транспортуючого газу; d_c – діаметр каналу подачі порошку (див. рис. 4.3); k – коефіцієнт, що залежить від форми та розмірів частинок, складу та швидкості потоку транспортуючого газу, а також від геометрії каналу подачі порошку ($k\approx0,5$).

Ця модель дозволяє розраховувати і відображати траєкторію, швидкість і параметри теплового стану частинки, залежно від складу її матеріалу, його теплофізичних характеристик, початкового діаметра частинки та витрати напилюваного матеріалу. (рис. А.2.2).



Рисунок А.2.2 – Результати моделювання процесу плазмово-дугового розпилення частинок

Умови роботи плазмотрона																		
Склад ПГ					Ar									N_2				
Сила струму, А		400			500			600			250			300			350	
Напруга, В		26,2			25,9			25,7			69,5			65,8			62,8	
Потужність, кВт	10,5			11,7			12,9		17,4		19,7		22					
Розмір частинок, мкм	20	40	80	20	40	80	20	40	80	20	40	80	20	40	80	20	40	80
Ступінь проплавлення частинок, %	_	0	100	_	0	100	_	0	100	0	100	100	_	100	100	0	100	100
Ступінь випаровування частки, %	_	0	0	_	0	0		0	0	0	0	0	_	0	0	0	0	0
Швидкість частинки у точці h, м/с	_	43	77,6	_	38,2	80,7	_	34,8	83,8	7,4	80,1	87	_	79	90,2	2,7	83,9	94,4
Т–ра поверхні, К	_	940	1610	_	940	1890		950	2200	710	2700	2710		2700	2710	530	2700	2710
Т–ра центру, К	_	940	1610	_	940	1890	_	950	2200	710	2700	2710	_	2700	2710	530	2710	2710

Таблиця А.2.1 – Результати комп'ютерного моделювання плазмового напилення покриттів із порошку алюмінію.

	Умови роботи плазмотрона																	
Склад ПГ					Ar									N2				
Сила струму, А		400			500			600			250			300			350	
Напруга, В	26,2				25,9			25,7			69,5			65,8			62,8	
Потужність, кВт	10,5			11,7			12,9		17,4		19,7			22				
Розмір частинок, мкм	20	40	80	20	40	80	20	40	80	20	40	80	20	40	80	20	40	80
Ступінь проплавлення частинок, %	0	100	100	0	100	100	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ступінь випаровування частки, %	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Швидкість частинки у точці h, м/с	42	79,9	55	38,9	83,1	60,1	37,5	86,2	64	80,7	87	46,8	80,6	90,3	49,6	85,5	94,5	52,8
Т–ра поверхні, К	1390	2290	2760	1370	2710	3050	1400	3050	3060	3060	3070	3060	3060	3070	3060	3060	3070	3060
Т–ра центру, К	1390	2290	2760	1370	2710	3050	1400	3050	3060	3060	3070	3060	3060	3070	3060	3060	3070	3060

Таблиця А.2.2 – Результати комп'ютерного моделювання плазмового напилення покриттів із порошку нікелю.

Умови роботи плазмотрона																		
Склад ПГ					Ar									N_2				
Сила струму, А		400			500			600			250			300			350	
Напруга, В	26,2				25,9			25,7			69,5			65,8			62,8	
Потужність, кВт	10,5			11,7			12,9		17,4		19,7		22					
Розмір частинок, мкм	20	40	80	20	40	80	20	40	80	20	40	80	20	40	80	20	40	80
Ступінь проплавлення частинок, %	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ступінь випаровування частки, %	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Швидкість частинки у точці h, м/с	13,4	68,7	70	9,9	68,3	75,3	7,8	68,8	79,5	48,2	93,5	65,1	44,3	96,2	68,3	49	100,5	72,2
Т–ра поверхні, К	770	2380	3440	700	2570	3450	650	2810	3730	1740	3450	3440	1600	3450	3450	1760	3460	3450
Т–ра центру, К	770	2380	3450	700	2580	3460	650	2820	3740	1740	3460	3450	1600	3460	3460	1760	3470	3460

Таблиця А.2.3 – Результати комп'ютерного моделювання плазмового напилення покриттів із порошку карбіду титану.



Рисунок А.2.3 – Результати комп'ютерного моделювання плазмового напилення порошків нікелю при ПГ – аргон (*a*) та азот (*б*): *d*₁ – 20мкм; *d*₂ – 40мкм; *d*₃ – 80мкм



Рисунок А.2.4 – Результати комп'ютерного моделювання плазмового напилення порошків заліза при ПГ – аргон (*a*) та азот (*б*): *d*₁ – 20мкм; *d*₂ – 40мкм; *d*₃ – 80мкм







Рисунок А.2.5 – Результати комп'ютерного моделювання плазмового напилення порошків карбіду титану при ПГ – аргон (*a*) та азот (*б*): *d*₁ – 20мкм; *d*₂ – 40мкм; *d*₃ – 80мкм

Література:

1. Компьютерное моделирование процесса плазменного напыления Борисов Ю. С. и др. *Автоматическая сварка*. 2000. № 12. С. 42-51.

Таблиця Б.1- Характеристика плазмових покриттів із інтерметалідних порошків, отриманих методом

UNIN				
Склад	Метод отримання	Мікротвердість Н _µ *, МПа	РСФА	Характеристика мікроструктури
Fe ₃ Al	ндпд	3630±1240 (3910, рис. 6.14 <i>a</i>)	Fe ₃ Al, FeAl, сліди Al ₂ O ₃ (рис. 6.13 <i>a</i>)	Структура ламелярна, шільна, без тріщин та відшарувань від основи (рис. 6.12 <i>a</i>)
	НЦЛПН	5090±620 (4890 рис. 6.20 <i>a</i>)	Fe(Al), FeAl, Fe _x Al ₂ O ₄ (рис. 6.19 <i>a</i>)	Структура ламелярна, щільна, вміст оксидів – ~50 об.% (рис. 6.17 <i>a</i>)
FeAl	ндпд	4150±900 (4600, рис. 6.14 б)	FeAl, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Al ₃ Fe ₅ O ₁₂ (рис. 6.13 <i>б</i>)	Структура ламелярна, щільна, без тріщин та відшарувань від основи (рис. 6.12 б)
	НЦЛПН	5230±1040 (4640 рис. 6.20 б)	Fe(Al), FeAl, FeO, Al ₂ O ₃ , Fe _x Al ₂ O4 (рис. 6.19 <i>б</i>)	Структура ламелярна, щільна. Вміст оксидів – ~25 об.% (рис. 6.17 б)
E2. A1.	ндпд	5200±1250 (5600, рис. 6.14 в)	FeAl, FeAl ₂ O ₄ , Fe ₂ Al ₅ (рис. 6.13 <i>в</i>)	Структура ламелярна, щільна, без тріщин та відшарувань від основи (рис. 6.12 <i>в</i>)
F62A15	НПТПН	5360±850 (5620 рис. 6.20 в)	Fe(Al), FeAl, Fe ₃ Al, Fe _x Al ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃ (рис. 6.19 <i>в</i>)	Структура ламелярна з незначне викришування. Вміст оксидів – ~25 об.% (рис. 6.17 в)
Eo AIMG	НДПД	3280±450 (3450, рис. 6.16 <i>a</i>)	TB. p–p Mg B Fe3Al, MgAl2O4, MgFeAlO4	Структура ламелярна, щільна. Вміст оксидів до 1306.% (рис. 6.15 <i>a</i>)
givity-01	НПТПН	4460±740 (4390 рис. 6.20 <i>г</i>)	Fe(AlMg), MgAl ₂ O ₄ , FeO, (рис. 6.19 <i>г</i>)	Має щільну ламелярну структуру, вміст оксидів у покритті ~30–35% (рис. 6.18)
Fe-TiAl	ндпд	6910±1640 (7650, рис. 6.16 б)	Fe ₃ Al, FeTi, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO	Структура ламелярна з викришуванням (5–6 об.%) (рис. 6.156)
$^* - V$ 1	габл. вказані середь	ні та найбільш ймовірні (в	дужках) значення мікротвердості пок	риттів

ДОДАТОК Б

ДОДАТОК В

Таблиця В.1 – Властивості розроблених інтерметалідних та металокерамічних покриттів, отриманих методом ПДН з використанням КП та ПД

Характер	ристики	напилюваного		Властивості покриття									
	матері	алу	КНН				Три	ботехнічні вл	астивості	/S),			
	ГЦ		напиле	рдість, а	cTb, %	icTb,	Газоабраз м	зивний знос, п/кг		ть (Ат M ²			
Система	Матеріа напилен	Склад	Метод н	Мікротве ГП4	Пористі	Зносостійк г/км	20°C	550°C	Тертя об нежорстко закріплені абразивні частинки, мг/кг	Жаростійкіс [,] _{мг/сі}			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11			
				Інте	ерметал	ідні по	криття						
		Fe ₃ Al		3,6±1,2	2	_	11,7±2,8	64,2±6,7	31,4±4,8	2,50±1,05			
	КП	Fe-AlMg	ДПДН	3,3±0,5	4	_	23,4±3,9	91,5±9,7	54,3±8,2	$1,90\pm1,40$			
		Fe-TiAl		6,9±1,6	5	_	37,0±2,9	81,7±10,1	56,2±7,1	2,67±0,83			
Fe-Al		Fe-Al		3,0±0,8	1,5	_	23,4±5,8	173,2±11,7	65,6±7,1	2,9±0,45			
	пл Бе		вплн	3,3±0,8	1,0	_	13,6±4,3	75,9±11,7	32,7±5,4	2,5±0,25			
ПД (на		Fe-Al- (нано Si ₃ N ₄)	~~~~~	3,0±0,8	1,5	_	17,5±3,8	101,2±8,5	44,4±6,1	2,6±0,36			

Продовження табл. В.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
			Металон	серамічні	покрит	RT				
		TiAl-SiC	ππππ	4,3±0,8	17	0,27	30,9±4,7			_
		TiAl-Si ₃ N ₄	дидп	5,7±0,7	12	0,23	37,5±6,2			_
ПАНПС	NII	TiAl-SiC	ингни	6,0±0,8	3	0,05	7,2±1,5	_	_	_
		TiAl-Si ₃ N ₄		5,7±1,0	4	0,07	8,2±1,6			_
		Fe-WC		4,5±1,5	3,5	0,13	29±3	35±6	95±28	_
		Fe-WC-Co		6,6±2,5	2,5	_	39±3	45±6	89±28	_
re-wC	C	Fe-WC-NbC		4.9±0.9	2,0	0,11	23±3	35±6	70±28	_
		Fe-WC-ZrO ₂		4,5±1,1	2,0	0,14	25±3	39±6	75±28	_
		Fe-B ₄ C		6,8±1,2	1,0	0,12	16±3		68±28	_
ге-d ₄ C	пп	Fe-B ₄ C-ZrO ₂		6,9±2,1	1,0	0,09	15±3		58±18	_
	ШД	Fe-Al-Cr ₃ C ₂ -B ₄ C	видн	6,6±1,5	2.5	0,27	15±3	29±6	41±22	_
Ee Al	Fe-Al- r_3C_2 -B ₄ C	Fe-Al-Cr ₃ C ₂ -B ₄ C- (нано ZrO ₂)		6,5±1,5	2,0	0,23	10±3	25±6	34±12	_
$Cr_3C_2-B_4C$		Fe-Al-Cr ₃ C ₂ -B ₄ C- (нано SiC)		6,9±1,1	2,0	0,09	8±3	19±6	29±15	
	Fe-Al-Cr ₃ C ₂ -B ₄ C- (нано Si ₃ N ₄)		6,8±1,1	2,5	0,11	9±3	23±6	38±16	_	

Методики досліджень наведено в розділах 2.8.4 та 2.8.5.

ДОДАТОК Г

Інститут електрозварювання ім Є.О. Патона Національної академії наук України



Відділ № 73 «Захисних покриттів» вул. Казимира Малевича, 11, Київ, 03680, Україна

Інтерметалідні порошки для газотермічного напилення покриттів системи Fe-Al ТЕХНІЧНІ УМОВИ 005-73-2025

Київ – 2025

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона Національної академії наук України

> "Затверджую" Заст. Директора 153 ім. Є.О.Патона НАН України Чл.-кор. НАНУ, д.т.н. Сергій МАКСИМОВ МП

Інтерметалідні порошки системи Fe-Al для газотермічного напилення ТЕХНІЧНІ УМОВИ 005-73-2025

РОЗРОБЛЕНА:

Зав. від. №73, к.т.н. Наталія ВІГІЛЯНСЬКА

Ст.н.с. від.№73, к.т.н. Олексій БУРЛАЧЕНКО

Київ – 2025

Зміст

1.	Визначення та призначення	4
2.	Технологічна схема виготовлення інтерметалідних порошків	4
3.	Характеристика вихідних матеріалів	5
4.	Перелік технологічного обладнання	5
5.	Технологічний процес	5
	5.1. Підготовка шихти	5
	5.2. Процес механохімічного синтезу	6
	5.3. Розсів	6
	5.4. Конгломерування	6
	5.5. Дослідження технологічних властивостей	6
6.	Вимоги безпеки	7
	6.1. При виготовленні інтерметалідних порошків	7
	6.2. При газотермічному напиленні інтерметалідних порошків	7
	6.2.1. Загальні зауваження	7
	6.2.2. Небезпека для здоров'я (гострі та хронічні випадки)	7
	6.2.3. Заходи безпеки при роботі на обладнані для газотермічного напилення	8
	6.2.4. Персональні засоби захисту	8
7.	Правила прийому готової продукції	9
8.	Упаковка, маркування та транспортування порошків	9
9.	Нормативні посилання	9

3

1. Визначення та призначення

Дані технічні умови поширюються на інтерметалідні порошки системи Fe-Al для процесів газотермічного напилення багатофункціональних інтерметалідних покриттів з метою захисту поверхні деталей від впливу високих температур, сірковмісних середовищ, абразивних частинок, а також для отримання сферичних гранул методом плазмово-дугового розпилення для адитивних технологій.

Порошки для газотермічного напилення класифікуються за стандартом ДСТУ EN ISO 14232-1:2022 Thermal spraying – Powders – Part 1: Characterization and technical supply conditions.

Інтерметалідний порошок для газотермічного напилення: FA-14 (П-МСА); FAM-14 (П-МСА) та FAT-14 (П-МСА), де:

F – залізо;

А – алюміній;

М – магній;

Т – титан;

П – порошок;

MC – спосіб одержання порошку, механохімічний синтез; A – агломерат, отриманий методом конгломерування. Розмір частинок: <40 та 40...80 мкм.</p>

2. Технологічна схема виготовлення інтерметалідних порошків



№ п.п.	Найменування матеріалу	d _ч , мкм	Хімічний склад (формула), мас.%
1.	Алюмінієвий порошок марки ПА	40100	$\begin{array}{l} Al \geq 98,5;\\ Fe \leq 1,2;\\ Si \leq 1,5 \end{array}$
2	Алюмінієво-магнієвий порошок AMr5 (AlMg)	40100	$\begin{array}{l} Al \geq 92,3; \\ Mg \geq 5; \\ Fe \leq 1,2; \\ Si \leq 1,5 \end{array}$
4	Титано-алюмінієвий порошок ПВТ65Ю35 (TiAl)	_≤20 мкм	$Ti \ge 62,2;$ $Al \ge 37,5;$ $Fe \le 0,2$
5	Олеїнова кислота по ТУ 9145-172-4731297-94	-	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
6	Полівініловий спирт	-	(C2H4O)x

3. Характеристика вихідних матеріалів

4. Перелік технологічного обладнання

Установки для одержання порошків (високоенергетичні млини):

- планетарний млин «Активатор 2-Sl»;
- вібромлин М10.

Сіта дротяні металоткані з № 004, 0063, 008, 01, 016, 02, 0315, 05, 1.0, 2.0 по

ТУ У 28.7-2210200135-002:2007.

Ваги для статичного зважування по ДСТУ EN 45501:2007.

Прилад Холла для визначення плинності порошків по ISO 4490:2018.

Волюмерт Скота для визначення насипної шільності ДСТУ ISO 3923-2:2016.

Примітка: Усі контрольні вимірювальні прилади повинні мати свідоцтва чи тавро про проходження державної перевірки.

5. Технологічний процес

5.1. Підготовка шихти

Зважування порошків проводять на електричних вагах з точністю вимірювання до 0,02 граму. Якість матеріалів, що завантажуються, повинна відповідати вказаній в розділі 3. Склад компонентів шихти наведено в табл. 5.1.

Табл. 5.1

Розрахунковий склад компонентів шихти для отримання інтерметалідних порошків системи Fe-Al (мас.%)

Марка порошку	Fe	Al	AlMg	TiAl
FA-1 4 (П-МСА)	86	14	-	-
FAM-14 (П-МСА)	86	-	14	-
FAT-14 (П-МСА)	60,8	-	-	39,2

5

5.2. Процес механохімічного синтезу

Отримання порошків проводять при частоті коливання барабану для вібромлина 1/3600 хв⁻¹ і швидкості обертання барабану 1500 хв⁻¹ для планетарного млина. З метою запобігання процесу приварювання порошкової шихти, яка оброблюється, до стінки барабану в суміш додають 0,5 мас.% поверхнево-активної речовини (олеїнова кислота). Тривалість процесу механохімічного синтезу складає 5,0 годин.

5.3. Розсів

Отримані після механохімічного синтезу порошки розсіюють на ситах № 004 і 008.

5.4. Конгломерування

Після розсіву порошку частинки з розміром <40 мкм піддаються конгломеруванню 5% розчином полівінілового спирту у воді з наступним сушінням, подрібненням і відсівом частинок з розміром: 40...80 мкм.

5.5. Дослідження технологічних властивостей

Після відсіву необхідної фракції частинок визначають технологічні властивості порошку (плинність, насипна щільність).

Насипна шільність по ДСТУ ISO 3923-2:2016.

Гранулометричний склад порошку контролюють по ДСТУ 2640-94.

Плинність порошків визначають по ISO 4490:2018.

Гранулометричний склад інтерметалідних порошків має відповідати нормам, зазначеним у таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

	Domrin	Залишо	к на ситі по	Проходження через			
	гозмір	ISO 9	044:2016	сито по 1	SO 9044:2016		
Марка порошку	частинок,	Номер	% залишку,	Номер	% залишку,		
	MKM	сита	не більше	сита	не більше		
FA-14 (P-MCA)-S	<40	004	3	-	-		
FA-14 (P-MCA)-L	40-80	008	3	004	4		
FAM-14 (P-MCA)-S	<40	004	4	-	-		
FAM-14 (P-MCA)-L	40-80	008	4	004	4		
FAT-14 (P-MCA)-S	<40	004	4	-	-		
FAT-14 (P-MCA)-L	40-80	008	3	004	4		

Гранулометричний склад інтерметалідних порошків

Примітки:

 порошок додатково містить в якості сполучного компоненту полівініловий спирт у кількості ~0,15%;

- S, L - гранулометричний склад порошку: S - <40мкм; L - 40-80 мкм;

 за узгодженням із споживачем допускається виготовлення порошків іншого гранулометричного складу.

6. Вимоги безпеки

6.1. При виготовленні інтерметалідних порошків

6.1.1. За ступенем впливу на організм усі компоненти порошків відносяться до III класу – речовини помірно небезпечні (ГОСТ 12.1.007-76).

6.1.2. Гранично-допустима концентрація аерозолів зазначених порошків, що містяться в повітрі робочої зони, становить 4,0 кг/м³ (ГОСТ 12.1.005-88).

6.1.3. У повітряному середовищі порошки токсичних сполук не утворюють. Для визначення вмісту порошку у повітрі робочої зони керуються "Методичними вказівками на визначення шкідливих речовин у повітрі".

6.1.4. Порошки повинні зберігатися в пластмасових ємностях об'ємом до 5 кг, шільно закритих кришкою, з етикеткою, у спеціально відведених для порошків вентильованих місцях.

6.1.5. Матеріали не мають пожежо- та вибухонебезпечних властивостей.

6.1.6. Обладнання та виробничі процеси, що характеризуються утворенням пилу, повинні відповідати вимогам «Санітарних правил організації технологічних процесів та гігієнічним вимогам до виробничого обладнання» НПАОП 0.00-7.14-17, ДСТУ EN ISO 11161:2014, ДСТУ-Н Б А.3.2-1:2007.

6.1.7. Робоче приміщення має бути оснащене припливно-витяжною вентиляцією, що забезпечує концентрацію матеріалу в повітрі робочої зони нижче за гранично допустиму; обсяг повітря, що видаляється вентиляційною установкою повинен бути не нижче 1900 м³/год. Необхідний 2-кратний обмін повітря.

6.1.8. Роботи з порошками проводити в протипилових респіраторах по ДСТУ EN 140:2004, в спецодязі по ГОСТ 12.4.131-83 и ГОСТ 12.4.132-83, у взуті по ДСТУ EN ISO 20344:2016, в захисних окулярах по ДСТУ EN 166:2017, з засобами захисту слуху ДСТУ EN 352-1:2022, ДСТУ EN 352-2:2022 відповідно до затверджених ФПУ норм.

6.1.9. Роботи з порошками, що виготовляються за даними технологічними умовами, відносяться до робіт малої точності, розряд зорових робіт V, освітленість (при комбінованому освітленні) - 400 лк, суміщене освітлення КПО 48н 5Ш 0 - 1,8% (при верхньому або верхньому та бічному освітленні) (ДБН В.2.5-28-2006).

6.1.10. Після закінчення роботи необхідно вимити обличчя та руки з милом, прийняти душ, випрати халат.

6.2. При газотермічному напиленні інтерметалідних порошків

6.2.1. Загальні зауваження

У процесі підготовки поверхні для нанесення покриттів і в процесі газотермічного напилення можуть утворюватися різноманітні пиловидні речовини та аерозолі, що містять твердофазні частинки діоксиду титану, який кваліфікується як можливий канцероген. Крім того, також можуть утворюватися речовини, які мають подразнювальну дію, такі як оксиди заліза, алюмінію, магнію.

6.2.2. Небезпека для здоров'я (гострі та хронічні випадки)

Інтерметалідні порошки системи Fe-Al не становлять небезпеки для здоров'я людини при зберіганні при кімнатній температурі.

Основний шлях потрапляння аерозолю та газів в організм людини проходить через дихальні шляхи. Як результат впливу аерозолю, відзначають розвиток бронхітів та легеневого фіброзу.

Утворення аерозолів (димів) в процесі газотермічного напилення становить небезпеку для здоров'я оператора установки, але класнфікувати їх простими способами неможливо. Реальна тривалість дії аерозолю повинна визначатися шляхом контролю складу аерозолю в зоні дихання оператора, який залежить від матеріалу, що напилюється, та режимів напилення. Сполуки діоксиду титану в аерозолі повинні розглядатися як можливі канцерогени відповідно до OSHA 29 CFR 1910.1200, незважаючи на те, що жодного чіткого зв'язку між вмістом діоксиду титану в аерозолі та розвитком раку не встановлено.

При плазмово-дуговому напиленні випромінювання плазмової дуги може пошкодити очі і, внаслідок впливу ультрафіолетового випромінювання, можливо отримати опіки шкіри.

Слід пам'ятати, що ураження електричним струмом може призвести до загибелі.

6.2.3. Заходи безпеки при роботі на обладнанні для газотермічного напилення

При газотермічному напиленні порошкових матеріалів слід прочитати та зрозуміти вказівки виробника щодо безпечного використання обладнання, а також дотримуватися техніки безпеки, що практикується роботодавцем. Ділянки для газотермічного напилення за нормами необхідно забезпечити загальнообмінною або витяжною вентиляцією в зоні напилення або обома вентиляціями одночасно, прибирати аерозолі та дими, що утворилися, із зони дихання оператора установки і загальноцехової зони. Слід використовувати належний захист для очей, вух та тіла. Забороняється торкатися електричних елементів, що є під напругою. Необхідно суворо дотримуватись вимог системи стандартів безпеки праці, санітарних правил та охорони здоров'я. При роботі з балонами, що знаходяться під тиском, необхідно дотримуватися НПАОП 0.00-1.81-18 «Правила охорони праці під час експлуатації обладнання, що працює під тиском».

6.2.4. Персональні засоби захисту

Вентиляція. Необхідно використовувати задану за нормами загальнообмінну та місцеву витяжну вентиляцію в зоні газоабразивної обробки деталей та в зоні напилення та/або обидва типи вентиляції одночасно, прибирати аерозоль та дими із зони дихання оператора та загальноцехової зони. Скорочувати наскільки можливо час впливу аерозолів.

Захист органів дихання. При напиленні в обмежених просторах або в місцях, де загальнообмінна та місцева витяжна вентиляція не забезпечують концентрацію шкідливих речовин нижче за встановлені порогові значення, слід використовувати респіратор ffp3, пристосований для вдихання, або респіратор, що подає повітря в зону дихання.

Захист рук. При напиленні слід використовувати захисні рукавички для захисту відкритих ділянок шкіри від ультрафіолетового впливу.

Захист очей. При напиленні слід використовувати шолом або щиток для обличчя зі світлофільтрами. Необхідно забезпечити встановлення захисних екранів та надати захисні окуляри, щоб захистити працюючих поруч.

Одяг захисний. При напиленні робітник повинен одягати головний убір та захисний одяг для тіла, які допоможуть уникнути ураження від випромінювання плазмової дуги або ураження електричним струмом. Захисний одяг, щонайменше, повинен включати рукавички та захисний щиток для обличчя та може включати також захисний халат, головний убір.

7. Правила прийому готової продукції

7.1. Порошок приймають партіями:

Партія повинна складатися із порошку одного хімічного складу і бути виготовленою за одним технічним процесом.

Партія має бути оформлена документом про якість, що містить:

- найменування та (або) товарний знак підприємства-виробника;
- найменування продукції;
- хімічний склад, гранулометричний склад, плинністиь, насипна шільність;

8

- номер реальних технічних умов;
- номер та масу партії;
- кількість місць;
- дату приймання та підпис (штамп) технічного контролю.

7.2 У кожній партії порошку контролюється хімічний та гранулометричний склад, плинність, насипна щільність.

7.3 Для контролю хімічного та гранулометричного складу, плинність та насипної шільності від партії порошку методом квартування відбирається проба в кількості 100 г.

7.4 При отриманні незадовільного результату за пунктом 7.3 проводять повторне випробування на подвоєній пробі. При отриманні незадовільних результатів повторних випробувань партію бракують.

8. Упаковка, маркування та транспортування порошків

8.1. Порошок упаковують у поліетиленові банки та поміщають у дощаті ящики з конструкторською документацією виробника або іншу тару, що відповідає нормативній (конструкторській) документації та забезпечує збереження продукції при транспортуванні та зберіганні.

На кожну банку кріпиться ярлик, на якому вказується:

- назва виробника або товарний знак виробника;
- умовне позначення порошку;
- номер партії;
- дата виготовлення;
- штамп технічного контролю підприємства-виробника.

8.2. Порошок слід зберігати при температурі +17...27°С та відносній вологості повітря, що не перевищує 55 %. Порошок після відкриття банки слід використати протягом робочої зміни. Допускається зберігати невикористаний залишок порошку в шільно закритій банці протягом 12 місяців у сухому приміщенні, що опалюється (температура – +15 ...30 °С, відносна вологість – не більше 55 %). При тривалому терміні зберігання рекомендується перед напиленням перевірити технологічні властивості порошку (плинність, насипна щільність, гранулометричний склад). Допускається сушіння порошку в сушильній шафі при температурі не більше 80°С протягом 90 хвилин. Перед сушінням порошок невеликим шаром рівномірно розподіляється на металевому деко.

8.3. Транспортне маркування по ДСТУ EN ISO 6346:2022.

9. Нормативні посилання

У цих технічних умовах використовуються посилання на документи, які наведені нижче. Документи, посилання на які не містять дати, мають використовуватись у своїй останній редакції.

ISO 31-0:1992 Quantities and units - Part 0: General principles.

<u>JCTV EN ISO 14232-1:2022</u> Thermal spraying – Powders – Part 1: Characterization and technical supply conditions.

ДСТУ ISO 3923-2:2016.

ДСТУ 2640-94.

ДСТУ ISO 4490.

ГОСТ 14192-96.

ISO 9044:2016 Industrial woven wire cloth - Technical requirements and tests.

ДСТУ 2545-94. Устаткування для газотермічного напилювання. Загальні вимоги безпеки
Нормативні документи, що регламентують безпеку праці при газотермічному напиленні.

Основу цієї групи нормативних документів становлять система національних (діючі в країні виробника) стандартів безпеки праці:

ДСТУ ГОСТ 12.0.230:2008. Система стандартів безпеки праці. Системи управління охороною праці. Загальні вимоги.

ДСТУ EN ISO 10882-1:2021. Охорона здоров'я та безпека у зварюванні та споріднених процесах. Відбирання проб аерозолів і газів у зоні дихання оператора. Частина 1. Відбирання проб частинок аерозолів

ДСТУ ISO 23932:2018. Інжиніринг пожежної безпеки. Загальні принципи

Наказ № 1596 Міністерства охорони здоров'я України «Про затвердження гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони».

ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ДСТУ EN 482:2022. Повітря робочої зони. Загальні вимоги до характеристик методик вимірювання вмісту хімічних речовин.

ДСТУ 7237:2011. Система стандартів безпеки праці. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту.

ДСТУ ГОСТ 12.4.041:2006. Система стандартів безпеки праці. Засоби індивідуального захисту органів дихання фільтрувальні. Загальні технічні вимоги.

OSHA standard Subpart Q - Welding, Cutting, and Brazing of 29CFR 1910.

ДСТУ EN ISO 11611:2016. Одяг захисний для використания під час зварювания та суміжних процесів.

ДСН 3.3.6.042-99. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.

НПАОП 28.52-1.31-13. Правила охорони праці під час зварювання металів.

НПАОП 0.00-7.14-17. Вимоги безпеки та захисту здоров'я під час використання виробничого обладнання працівниками.

ДСТУ 4462.3.01:2006. Охорона природи. Поводження з відходами. Порядок здійснення операцій.

Наказ № 309 від 27.06.2006. Про затвердження нормативів граничнодопустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел.

OSHA 29 CRF 1910.1200. Occupational Safety and Health Administration — Occupational Safety and Health Standards — Toxic and Hazardous Substances — Hazard Communication.

ДОДАТОК Д

Інститут електрозварювання ім Є.О. Патона

Національної академії наук України



Відділ № 73 «Захисних покриттів» вул. Казимира Малевича, 11, Київ, 03680, Україна

Металокерамічні порошки системи TiAl-неметалеві тугоплавкі сполуки для газотермічного напилення TEXHIЧНІ УМОВИ 006-73-2025

Київ – 2025

Інститут електрозварювання ім. С.О. Патона Національної академії наук України

Металокерамічні порошки системи TiAl-неметалева тугоплавка сполука для газотермічного напилення TEXHIЧНІ УМОВИ 006-73-2025

РОЗРОБЛЕНА:

"Затверджую" Заст. Директора

О.Патона НАН України Чл.-кор. НАНУ, д.т.н. Сергій МАКСИМОВ

Зав. від. №73, к.т.н. Наталія ВІГІЛЯНСЬКА

Ст.н.с. від.№73, к.т.н. Олексій БУРЛАЧЕНКО

Київ 2025

Зміст Визначення та призначення 4 1. 2. Технологічна схема виготовлення металокерамічних порошків 4 Характеристика вихідних матеріалів 3. 5 4. Перелік технологічного обладнання 5 5. Технологічний процес 5 5.1. Підготовка шихти 5 5.2. Процес механохімічного синтезу 6 5.3. Розсів 6 5.4. Конгломерування 6 5.5. Дослідження технологічних властивостей 6 6. Вимоги безпеки 7 7 6.1. При виготовленні металокерамічних порошків 6.2. При газотермічному напиленні металокерамічних порошків 7 7 6.2.1. Загальні зауваження 6.2.2. Небезпека для здоров'я 8 6.2.3. Заходи безпеки при роботі на обладнані для газотермічного напилення 8 6.2.4. Персональні засоби захисту 9 7. Правила прийому готової продукції 9 Упаковка, маркування та транспортування порошків 9 8. 10 9. Нормативні посилання

1. Визначення та призначення

Дані технічні умови поширюються на металокерамічні порошки системи TiAlнеметалеві тугоплавкі сполуки для процесів газотермічного напилення багатофункціональних металокерамічних покриттів з метою захисту поверхні деталей від впливу агресивних середовищ та абразивних частинок, а також для отримання сферичних гранул методом плазмово-дугового розпилення для адитивних технологій.

Порошки для газотермічного напилення класифікуються за стандартом ДСТУ EN ISO 14232-1:2022 Thermal spraying — Powders — Part 1: Characterization and technical supply conditions.

Металокерамічний порошок для газотермічного напилення: TA-B₄C (П-MCA); TA-BN (П-MCA); TA-SiC (П-MCA) та TA-Si₃N₄ (П-MCA), де:

Т – <mark>ті</mark>тан;

А – алюміній;

В4С – карбід бору;

BN – нітрид бору;

SiC – карбід кремнію;

Si₃N₄ – нітрид кремнію;

П – порошок;

МС - спосіб одержання порошку, механохімічний синтез;

А – агломерат, отриманий методом конгломерування.

Розмір частинок: <40 та 40...80 мкм.

2. Технологічна схема виготовлення порошків



№ п.п.	Найменування матеріалу	d _ч , мкм	Хімічний склад (формула), мас.%
1	Титано-алюмінієвий порошок ПВТ65Ю35 (TiAl)	_≤20 мкм	$\label{eq:time_states} \begin{split} Ti &\leq 62,5;\\ Al &\geq 37,5 \end{split}$
2	Карбід бору М5 F220	4080	$\begin{split} B &\geq 74;\\ C &\geq 25;\\ O &\leq 0,5 \end{split}$
3	Нітрид бору	<5	$B \ge 30;$ $N \ge 56;$ C < 10; O < 0,5
4	Карбід кремнію МЗ	<5	$\begin{array}{l} Si \geq 76;\\ C \geq 21;\\ O \leq 2,5 \end{array}$
5	Нітрид кремнію	<5	$\begin{array}{l} Si \geq 50; \\ N \geq 45; \\ C < 1.5; \\ O < 1.5 \end{array}$
6	Олеїнова кислота по ТУ 9145-172-4731297-94	-	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
7	Полівініловий спирт	-	$(C_2H_4O)_x$

3. Характеристика вихідних матеріалів

4. Перелік технологічного обладнання

Установка для одержання порошків (високоенергетичний млин) – планетарний млин «Активатор 2-Sl».

Сіта дротяні металоткані з № 004, 0063, 008, 01, 016, 02, 0315, 05, 1.0, 2.0. по **ТУ У 28.7-2210200135-002:2007**.

Вагн для статичного зважування по ДСТУ EN 45501:2007. Прилад Холла для визначення плинності порошків по ISO 4490:2018. Волюмерт Скота для визначення насипної шільності ДСТУ ISO 3923-2:2016. Примітка: Усі контрольні вимірювальні прилади повинні мати свідоцтва чи тавро про проходження державної перевірки.

5. Технологічний процес

5.1. Підготовка шихти

Зважування порошків проводять на електричних вагах з точністю вимірювання до 0,02 граму. Якість матеріалів, що завантажуються, повинна відповідати вказаній в розділі 3.

6

Таблиця 5.1.

Марка порошку Р-МСА	TiAl	B ₄ C	BN	SiC	Si ₃ N ₄
TA-B ₄ C	73	27	-	-	-
TA-BN	69	-	31	-	-
TA-SiC	88	-	-	12	-
TA-Si ₃ N ₄	83	-	-	-	17

Розрахунковий склад компонентів шихти для отримання металокерамічних порошків системи TiAl-неметалеві тугоплавкі сполуки (мас. %)

5.2. Процес механохімічного синтезу

Отримання порошків проводять при швидкості обертання барабану 900 хв⁻¹. З метою запобігання процесу приварювання порошкової шихти, яка оброблюється, до стінки барабану в суміш додають 0,5 мас.% поверхнево-активної речовини (олеїнова кислота). Тривалість процесу механохімічного синтезу складає 5,0 годин.

5.3. Розсів

Отримані після механохімічного синтезу порошки розсіюють на ситах № 004 і 008.

5.4. Конгломерування

Після розсіву порошку частинки з розміром <40 мкм піддаються конгломеруванню 5% розчином полівінілового спирту у воді з наступним сушінням, подрібненням і відсівом частинок з розміром: 40...80 мкм.

5.5. Дослідження технологічних властивостей

Після відсіву необхідної фракції частинок визначають технологічні властивості порошку (плинність, насипна шільність).

Насипна шільність по ДСТУ ISO 3923-2:2016.

Гранулометричний склад порошку контролюють по ДСТУ 2640-94.

Плинність порошків визначають по ISO 4490:2018.

Гранулометричний склад металокерамічних порошків має відповідати нормам, зазначеним у таблиці 5.2.

7

	Розмір	Залишок на ситі по ISO 9044:2016		Проходження через сито по ISO 9044:2016	
Марка порошку	частинок, МКМ	Номер сита	% остатка, не более	Номер сита	% остатка, не более
TA-B ₄ C (P-MCA)-S	<40	004	4	-	-
TA-B4C (P-MCA)-L	40-80	008	3	004	4
TA-BN (P-MCA)-S	<40	004	4	-	-
$TA\text{-}B_4C \text{ (P-MCA)-}L$	40-80	008	3	004	4
TA-SiC (P-MCA)-S	<40	004	4	-	-
TA-SiC (P-MCA)-L	40-80	008	3	004	4
TA-Si ₃ N ₄ (P-MCA)-S	<40	004	4	-	-
$\text{TA-Si}_3\text{N}_4 \text{ (P-MCA)-L}$	40-80	008	3	004	4

Гранулометричний склад металокерамічних порошків

Примітки:

 порошок додатково містить в якості сполучного компоненту полівініловий спирт у кількості ~0.15%;

- S, L - гранулометричний склад порошку: S - <40мкм; L - 40-80 мкм;

 за узгодженням із споживачем допускається виготовлення порошків іншого гранулометричного складу.

6. Вимоги безпеки

6.1. При виготовленні металокерамічних порошків

6.1.1. За ступенем впливу на організм усі компоненти порошків відносяться до III класу – речовини помірно небезпечні (ГОСТ 12.1.007-76).

6.1.2. Гранично-допустима концентрація аерозолів зазначених порошків, що містяться в повітрі робочої зони, становить 4,0 кг/м³ (ГОСТ 12.1.005-88).

6.1.3. У повітряному середовищі порошки токсичних сполук не утворюють. Для визначення вмісту порошку у повітрі робочої зони керуються "Методичними вказівками на визначення шкідливих речовин у повітрі".

6.1.4. Порошки повинні зберігатися в пластмасових ємностях об'ємом до 5 кг, шільно закритих кришкою, з етикеткою, у спеціально відведених для порошків вентильованих місцях.

6.1.5. Матеріали не мають пожежо- та вибухонебезпечних властивостей.

6.1.6. Обладнання та виробничі процеси, що характеризуються утворенням пилу, повинні відповідати вимогам «Санітарних правил організації технологічних процесів та гігієнічним вимогам до виробничого обладнання» НПАОП 0.00-7.14-17, ДСТУ ЕN ISO 11161:2014, ДСТУ-Н Б А.3.2-1:2007.

6.1.7. Робоче приміщення має бути оснащене припливно-витяжною вентиляцією, що забезпечує концентрацію матеріалу в повітрі робочої зони нижче за гранично допустиму; обсяг повітря, що видаляється вентиляційною установкою повинен бути не нижче 1900 м³/год. Необхідний 2-кратний обмін повітря.

6.1.8. Роботи з порошками проводити в протипилових респіраторах по ДСТУ EN 140:2004, в спецодязі по ГОСТ 12.4.131-83 и ГОСТ 12.4.132-83, у взуті по ДСТУ EN ISO 20344:2016, в захисних окулярах по ДСТУ EN 166:2017, з засобами захисту слуху ДСТУ EN 352-1:2022, ДСТУ EN 352-2:2022 відповідно до затверджених ФПУ норм.

6.1.9. Роботи з порошками, що виготовляються за даною технологічною інструкцією, відносяться до робіт малої точності, розряд зорових робіт V, освітленість (при комбінованому освітленні) - 400 лк, суміщене освітлення КПО 48н 5Ш 0 - 1,8% (при верхньому або верхньому та бічному освітленні) (ДБН В.2.5-28-2006).

6.1.10. Після закінчення роботи необхідно вимити обличчя та руки з милом, прийняти душ, випрати халат.

6.2. При газотермічному напиленні металокерамічних порошків

6.2.1. Загальні зауваження

У процесі підготовки поверхні для нанесення покриттів і в процесі газотермічного напилення можуть утворюватися різноманітні пиловидні речовини та аерозолі, що містять твердофазні частинки, що мають у своєму складі оксид кремнію, що викликає ризики виникнення новоутворень в легенях, а також діоксид титану, який кваліфікується як можливий канцероген. Крім того, також можуть утворюватися речовини, які мають подразнювальну дію, такі як оксид алюмінію.

6.2.2. Небезпека для здоров'я.

Металокерамічнні порошки на основі алюмінідів титану не становлять небезпеки для здоров'я людини при зберіганні при кімнатній температурі.

Основний шлях потрапляння аерозолю та газів в організм людини проходить через дихальні шляхи. Як результат впливу аерозолю, відзначають розвиток бронхітів та легеневого фіброзу.

Утворення аерозолів (димів) в процесі газотермічного напилення становить небезпеку для здоров'я оператора установки. Але класифікувати їх простими способами неможливо. Реальна тривалість дії аерозолю повинна визначатися шляхом контролю складу аерозолю в зоні дихання оператора, який залежить від напилюванного матеріалу та режимів напилення. З'єднання діоксиду титану в аерозолі повинні розглядатися як можливі канцерогени відповідно до OSHA 29 CFR 1910.1200, незважаючи на те, що жодного чіткого зв'язку між вмістом діоксиду титану в аерозолі та розвитком раку не встановлено.

Перевищення норми на понад 10% вільного SiO₂ веде до розвитку пневмоконіози. На токсичність оксидів кремнію суттєво впливає присутність у складі пилу металів та їх оксидів, насамперед заліза. Комбінування кремнеземів з оксидами інших елементів найчастіше прискорює розвиток силікозу та збільшує ризик виникнення новоутворень легень, як, наприклад, сумісний вплив кремнеземів та оксидів заліза. Наявність оксидів алюмінію зменшує негативний вплив кристалічного кремнезему на клітини легень.

При плазмово-дуговому напиленні випромінювання плазмової дуги може пошкодити очі і, внаслідок впливу ультрафіолетового випромінювання, можливо отримати опіки шкіру.

Слід пам'ятати, що ураження електричним струмом може призвести до загибелі.

6.2.3. Заходи безпеки при роботі на обладнані для газотермічного напилення

При газотермічному напиленні порошкових матеріалів слід прочитати та зрозуміти вказівки виробника щодо безпечного використання обладнання, а також дотримуватися техніки безпеки, що практикується роботодавцем. Ділянки для газотермічного напилення за нормами необхідно забезпечити загальнообмінною або витяжною вентиляцією в зоні напилення або обома вентиляціями одночасно, прибирати аерозолі та дими, що утворилися, із зони дихання оператора установки і загальноцехової зони. Слід використовувати належний захист для очей, вух та тіла. Забороняється торкатися електричних елементів, що є під напругою. Необхідно суворо дотримуватись вимог системи стандартів безпеки праці, санітарних правил та охорони здоров'я. При роботі з балонами, що знаходяться під тиском, необхідно дотримуватися НПАОП 0.00-1.81-18 «Правила охорони праці під час експлуатації обладнання, що працює під тиском».

6.2.4. Персональні засоби захисту

Вентиляція. Необхідно використовувати задану за нормами загальнообмінну та місцеву витяжну вентиляцію в зоні газоабразивної обробки деталей та в зоні напилення та/або обидва типи вентиляції одночасно, прибирати аерозоль та дими із зони дихання оператора та загальноцехової зони. Скорочувати наскільки можливо час впливу аерозолів.

Захист органів дихання. При напиленні в обмежених просторах або в місцях, де загальнообмінна та місцева витяжна вентиляція не забезпечують концентрацію шкідливих речовин нижче за встановлені порогові значення, слід використовувати респіратор ffp3, пристосований для вдихання, або респіратор, що подає повітря в зону дихання.

Захист рук. При напиленні слід використовувати захисні рукавички для захисту відкритих ділянок шкіри від ультрафіолетового впливу.

Захист очей. При напиленні слід використовувати шолом або щиток для обличчя зі світлофільтрами. Необхідно забезпечити встановлення захисних екранів та надати захисні окуляри, щоб захистити працюючих поруч.

Одяг захисний. При напиленні робітник повинен одягати головний убір та захисний одяг для тіла, які допоможуть уникнути ураження від випромінювання плазмової дути або ураження електричним струмом. Захисний одяг, щонайменше, повинен включати рукавички та захисний щиток для обличчя та може включати також захисний халат, головний убір.

7. Правила прийому готової продукції

7.1. Порошок приймають партіями:

Партія повинна складатися із порошку одного хімічного складу і бути виготовленою за одним технічним процесом.

Партія має бути оформлена документом про якість, що містить:

- найменування та (або) товарний знак підприємства-виробника;
- найменування продукції;
- хімічний склад, гранулометричний склад, плинністиь, насипна щільність;
- номер реальних технічних умов;
- номер та масу партії;
- кількість місць;
- дату приймання та підпис (штамп) технічного контролю.

7.2 У кожній партії порошку контролюється хімічний та гранулометричний склад, плинність, насипна щільність.

7.3 Для контролю хімічного та гранулометричного складу, плинність та насипної шільності від партії порошку методом квартування відбирається проба в кількості 100 г.

7.4 При отриманні незадовільного результату за пунктом 7.3 проводять повторне випробування на подвоєній пробі. При отриманні незадовільних результатів повторних випробувань партію бракують.

8. Упаковка, маркування та транспортування порошків

8.1. Порошок упаковують у поліетиленові банки та поміщають у дощаті ящики з конструкторської документації виробника або іншу тару, що відповідає нормативній (конструкторській) документації та забезпечує збереження продукції при транспортуванні та зберіганні.

На кожну банку кріпитиметься ярлик, на якому вказується:

- назва виробника або товарний знак виробника;
- умовне позначення порошку;
- номер партії;
- дата виготовлення;
- штамп технічного контролю підприємства-виробника.

8.2. Порошок слід зберігати при температурі +17...27°С та відносній вологості повітря, що не перевишує 55 %. Порошок після відкриття банки слід використати протягом робочої зміни. Допускається зберігати невикористаний залишок порошку в шільно закритій банці протягом 12 місяців у сухому приміщенні, що опалюється (температура – +15 ...30 °С, відносна вологість – не більше 55 %). При тривалому терміні зберігання рекомендується перед напиленням перевірити технологічні властивості порошку (текучість, насипна шільність, гранулометричний склад). Допускається сушіння порошку в сушильній шафі при температурі не більше 80°С протягом 90 хвилин. Перед сушінням порошок невеликим шаром рівномірно розподіляється на металевому деко.

8.3. Транспортне маркування по ДСТУ ЕN ISO 6346:2022.

9. Нормативні посилання

У цих технічних умовах використовуються посилання на документи, які наведені нижче. Документи, посилання на які не містять дати, мають використовуватись у своїй останній редакції.

ISO 31-0:1992 Quantities and units - Part 0: General principles.

<u>JCTV EN ISO 14232-1:2022</u> Thermal spraying – Powders – Part 1: Characterization and technical supply conditions.

ДСТУ ISO 3923-2:2016.

ДСТУ 2640-94.

ДСТУ ISO 4490.

ГОСТ 14192-96.

ISO 9044:2016 Industrial woven wire cloth – Technical requirements and tests.

ДСТУ 2545-94. Устаткування для газотермічного напилювання. Загальні вимоги безпеки

Нормативні документи, що регламентують безпеку праці при газотермічного напиленні.

Основу цієї групи нормативних документів становлять система національних (діючі в країні виробника) стандартів безпеки праці:

ДСТУ ГОСТ 12.0.230:2008. Система стандартів безпеки праці. Системи управління охороною праці. Загальні вимоги. ДСТУ EN ISO 10882-1:2021. Охорона здоров'я та безпека у зварюванні та споріднених процесах. Відбирання проб аерозолів і газів у зоні дихання оператора. Частина 1. Відбирання проб частинок аерозолів

ДСТУ ISO 23932:2018. Інжиніринг пожежної безпеки. Загальні принципи

Наказ № 1596 Міністерства охорони здоров'я України «Про затвердження гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони».

ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ДСТУ EN 482:2022. Повітря робочої зони. Загальні вимоги до характеристик методик вимірювання вмісту хімічних речовин.

ДСТУ 7237:2011. Система стандартів безпеки праці. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту.

ДСТУ ГОСТ 12.4.041:2006. Система стандартів безпеки праці. Засобн індивідуального захисту органів дихання фільтрувальні. Загальні технічні вимоги.

OSHA standard Subpart Q - Welding, Cutting, and Brazing of 29CFR 1910.

ДСТУ EN ISO 11611:2016. Одяг захисний для використання під час зварювання та суміжних процесів.

ДСН 3.3.6.042-99. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.

НПАОП 28.52-1.31-13. Правила охорони праці під час зварювання металів.

НПАОП 0.00-7.14-17. Вимоги безпеки та захисту здоров'я під час використання виробничого обладнання працівниками.

ДСТУ 4462.3.01:2006. Охорона природи. Поводження з відходами. Порядок здійснення операцій.

Наказ № 309 від 27.06.2006. Про затвердження нормативів граничнодопустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел.

OSHA 29 CRF 1910.1200. Occupational Safety and Health Administration — Occupational Safety and Health Standards — Toxic and Hazardous Substances — Hazard Communication.

ДОДАТОК Е

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона Національної академії наук України



Відділ № 21 «Електротермічних процесів обробки матеріалів» вул. Казимира Малевича, 11, Київ, 03150, Україна

Металопорошковий дріт системи «Fe–Al–Cr₃C₂–B₄C– SiC(наномодифікатор)» для плазмово-дугового розпилення сферичних гранул та нанесення покриттів (марка FA 5Al–Cr₃C₂–B₄C–SiC (FCW))

ТЕХНІЧНІ УМОВИ 001-21-2024

Київ – 2024

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона Національної академії наук України

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор Інституту електрозварювання ім Є.О.Патона НАН України, академік



Металопорошковий дріт системи «Fe–Al–Cr₃C₂–B₄C–SiC(наномодифікатор)» для плазмово-дугового розпилення сферичних гранул та нанесення покриттів (марка FA 5Al–Cr₃C₂–B₄C–SiC (FCW))

ТЕХНІЧНІ УМОВИ 001-21-2024

РОЗРОБНИКИ:

Завідувач відлділом №21, Старший науковий співробітник, член-кореспондент НАН України, к.ф.-м.н. _____д.т.н., проф. Оксана КОНОРЕВА Володимир КОРЖИК Старший науковий співробітник, Докторант, Ph.D. K.T.H. Олексій БУРЛАЧЕНКО Дмитро СТРОГОНОВ

Київ 2024

Зміст

1.	Визначення та призначення	4
2.	Технологічна схема виготовлення металопорошкових дротів	5
3.	Характеристика вихідної сировини і матеріалів	5
	3.1. Технічні вимоги до сталевої стрічки	5
	3.2. Технічні вимоги до матеріалів шихти	6
4.	Перелік технологічного обладнання	6
	4.1. Обладнання для підготовки стрічки	6
	4.2. Обладнання для підготовки суміші порошків наповнювача	6
	4.3. Обладнання для виготовлення металопорошкового дроту	6
5.	Технологічний процес отримання металопорошкового дроту	7
б.	Технічні вимоги до металопорошкового дроту	8
7.	Методи контролю металопорошкового дроту	8
8.	Вимоги безпеки при плазмово-дуговому розпиленні металопорошкових дротів	9
	8.1. Загальні зауваження	9
	8.2 Небезпека для здоров'я (гострі та хронічні випадки)	9
	8.3. Заходи безпеки	10
	8.4. Персональні засоби захисту	10
9.	Пакування, маркування та транспортування	11
10.	Нормативні посилання	13

1. Визначення та призначення

Дані технічні умови поширюються на металопорошковий дріт трубчастої конструкції системи «Fe-Al-Cr₃C₂-B₄C-SiC(наномодифікатор)» для:

- плазмово-дугового розпилення сферичних гранул, які використовуються в якості матеріалів для адитивного наплавлення твердих зносостійких шарів та матеріалів 3D друку виробів із функціонально-градієнтних матеріалів методами DED (directed energy deposition);
- плазмово-дугового напилення покриттів для захисту деталей, від абразивного зношування в корозійних середових, а також при підвищених температурах (до 600 °C).

Згідно даних технічних умов, дріт випускається під маркою FA10-Cr3C2-B4C-SiC (FCW) та класифікується за стандартом ДСТУ EN ISO 14919:2022 – Термічне напилення. Дріт, стрижні та шнури для полуменевого та дугового напилення. Класифікація. Технічні умови постачання:

Металопорошковий дріт EN 14919 Т FA10-Cr3C2-B4C-SiC, де:

Т – позначення дроту порошкової трубчастої конструкції (трубчастого електрода);

F – матеріал оболонки – сталь;

А – матеріал наповнювача – алюміній;

Cr₃C₂ - матеріал наповнювача - карбід кремнію;

В4С - матеріал наповнювача - карбід бору;

SiC – наномодифікатор карбіду кремнію з розміром частинок d_v-80 нм.

Цифра вказує вміст алюмінію у шихті (мас.%).

Діаметр дроту - 1,8 мм.

Вибір параметрів режиму напилення здійснюється відповідно до рекомендацій щодо напилення металопорошкового дроту ECW FA10 Cr.C. B.C. SiC

FCW-FA10-Cr₃C₂-B₄C-SiC.

Плазмово-дугове розпилення металопорошкового дроту FA10--Cr₃C₂--B₄C-SiC (FCW) для отримання сферичних гранул виконується в камерах з захисною атмосферою, а плазмово-дугове напилення функціональних покриттів – у відкритій атмосфері. Вибір параметрів отримання сферичних гранул і напилення покриттів здійснюється відповідно до рекомендацій щодо режимів плазмово-дугового розпилення гранул і напилення покриттів з використанням металопорошкового дроту FA10--Cr₃C₂--B₄C-SiC (FCW).

2. Технологічна схема виготовлення металопорошкових дротів

Bridant	Cranesa (b-1.	стрэчка AISI 1008 2 мм; ё-0,4 мм)	Порошкова шихта	
scorolpexite 1		1	4	
Поточка імен	wagin	Формения строван	4	
		Дотупання порошкової шихти		
	-	1		
Поточна інсп	vecute	Волочіння дроту до заданого діаметря (1 s60 2 сталії)		
	211	1		
Перкодична інс	MARTIN	Обробка дроту		
		÷		
Перходична інс	2M/KIJIN	Намотувания дроту		
		4		
Incremptor	na 🗌	Вапробуваемя дроту		
приклання готового — дрожу		+		
Періодичка інс	WWWWW	Упаковка та маркування дроту		
	-	1		
Incrementar n	ni#	4		
гриймски комерційно кродукта	я 200	Складувания та відпров	ка дроту замовнику	

3. Характеристика вихідної сировини і матеріалів

3.1. Технічні вимоги до сталевої стрічки

Сталева холоднокатана стрічка якості St4 за стандартом DIN 1624/1544, злегка покрита мастилом, що має блискучу поверхню. Стрічка має бути упакована у дерев'яні ящики із заводським сертифікатом випробувань.

Механічні властивості стрічки:

Тимчасовий опір розриву	Відносне подовження, А80
275 340 МПа	не менше 28 %

Розміри стрічки:

Ширина	Товщина		
$12\pm0,15$ mm	$0.4\pm0.010~\mathrm{mm}$		

№ п.п.	Найменування матеріалу	Нормативний документ	d ₁ , мкм	Хімічний склад, мас.%	Сипучість*
1.	Алюмінієвий порошок марки ПА	ДСТУ ГОСТ 9722	40100	$\begin{array}{l} Al \geq 98,5;\\ Fe \leq 1,2;\\ Si \leq 1,5 \end{array}$	Середня
2	Карбід хрому ПКХ-1С	ТУ 14-22-28- 90	4080	Cr C C	Хороша
3	Карбід бору M5 F220	TV.V 24.1- 0022222- 047:2005	4080	B C C	Хороша
4	Карбід кремнію	*	0,08	>99,9	Не сипуче

3.2. Технічні вимоги до матеріалів шихти

Для зручності розрахунку компоненти шихти-наповнювача для металопорошкового дроту позначаються наступним маркуванням їх за стандартом чи технічними умовами: алюміній – Ю; карбід хрому – КХ; карбід бору – КБ; карбід кремнію – КК.

4. Перелік технологічного обладнання

4.1. Обладнання для підготовки стрічки

4.1.1. Лінія поздовжнього різання рулонів холоднокатаної стрічки: розмотувальний пристрій; дискові ножиці; намотувальний пристрій; кромкозмотувач та/або кромкоподрібнювач для утилізації відходів (комплектується при різанні рулонів великої ширини); привід та апаратуру управління.

Лінія призначена для точного різання рулонів стрічки шириною до 300 мм та товщиною від 0,15 до 1,2 мм на вузькі смуги. Швидкість різання – 30 м/хв.

4.1.2. Лінія попередньої підготовки стрічки: очищення та знежирення поверхні стрічки від консерваційного мастила та можливих забруднень, а також для укрупнення рулонів стрічки шляхом зварювання кінців струмків до обсягу заповнення технологічної котушки.

4.2. Обладнання для підготовки суміші порошків наповнювача

4.2.1. Автоматична з програмним керуванням дозувально-вагова система.

4.2.2. Змішувач інтенсивного типу для сухої шихти.

4.2.3. Термічне обладнання для сушіння та прокалювання порошкових матеріалів та сумішей. Об'єм печей повинен бути розрахований не менш, як на змінний запас порошкових матеріалів.

4.3. Обладнання для виготовлення металопорошкового дроту

До складу лінії входять: приводне розмотування технологічних котушок з регулятором натягу стрічки і петлерегулятором демпфером; приводний формувальний пристрій з дозатором (диско-евольвентно-плужного або транспортерного типів) та приладом моніторингу заповнення дроту; волочильний стан 6-ти або 10-ти кратний прямоточний; демпферно-натяжний пристрій з лазерним вимірювачем діаметра та намотувальний апарат на технологічні котушки.

5. Технологічний процес отримання металопорошкового дроту

Для забезпечення заданого хімічного складу при отриманні металокерамічних покриттів необхідно визначити склад шихти металопорошкового дроту. Склад компонентів шихти при коефіцієнт заповнення K₂=11,5% наведено в табл. 5.1.

Табл. 5.1

Розрахунковий склад компонентів шихти для металопорошкового дроту (мас.%)

Ю	KX	КБ	KK	
1,14	2,29	8,01	0,06	

Технологічний процес виготовлення металопорошкового дроту передбачає потокове виконання на механізованих та автоматизованих лініях та установках операцій з переробки сировинних компонентів, приготування шихти та стрічки, формування стрічки, дозування шихти та волочіння порошкового дроту та його упаковки та маркування.

Підготовка порошкових матеріалів і стрічки



6.1. Схематичний переріз металопорошкового дроту FCW-FA10-Cr₃C₂-B₄C-SiC, згорнутого встик наведено на рис. 6.1.



Рис. 6.1 – Переріз порошкового дроту, згорнутий встик

6.2. Поверхня металопорошкового дроту має бути без вм'ятин, надривів. На ній не повинно бути слідів корозії, олії та інших забруднень.

6.3. Порошок-наповнювач повинен рівномірно заповнювати дріт без пропусків і нещільностей.

6.4. Величина граничних відхилень коефіцієнта заповнення від номінального значення не повинна перевищувати ±1,5 %.

6.5. Металокерамічні покриття, отримані плазмово-дуговим напиленням металопорошкового дроту FCW-FA10-Cr₃C₂-B₄C-SiC на оптимальних режимах напилення повинні характеризуватися пористістю <4% та твердістю HV 68,0...70,9.</p>

7. Методи контролю металопорошкового дроту

7.1. Дріт приймають партіями. Партія повинна складатися з дроту однієї марки та одного діаметра, яка виготовлена із сировинних матеріалів одних і тих самих партій.

Партія дроту повинна супроводжуватись документом про якість, у якому зазначаються:

товарний знак або найменування підприємства-виробника;

 дані результатів випробувань дроту відповідно до нормативно-технічної документації.

 Для перевірки якості виготовленого металопорошкового дроту з партії відбирають зразки дроту:

 для перевірки якості поверхні та діаметра дроту зразки відбираються з однієї або двох котушок дроту;

 для перевірки рівномірності заповнення дроту (величини відхилень коефіцієнта заповнення дротів) зразки дроту відбираються не менше ніж з двох котушок дроту;

 для перевірки фазового складу напиленого металу дріт для напилення відбирається з однієї котушки.

7.3. При отриманні незадовільних результатів випробувань хоча б за одним із вказаних вище показників повинні бути проведені повторні випробування на подвоєній кількості котушок дроту, взятих із числа не випробуваних. Результати повторних випробувань поширюються на всю партію дроту.

7.4. Діаметр дроту вимірюється з одного кінця дроту на котушці на відстані не менше 0,1 м від зовнішнього кінця мотка. Визначення діаметра виконують у двох взаємно перпендикулярних напрямках з похибкою не більше 0,01 мм за допомогою вимірювального інструмента, що забезпечує необхідну точність.

Якість поверхні дроту оцінюють візуально.

7.6. Показники якості заповнення дроту перевіряються шляхом статистичної обробки даних сертифікованих приладів безперервного контролю заповнення дроту. Для вибіркової інспекції коефіцієнта заповнення від кожної з відібраних для випробувань котушок відрізають по одному зразку дроту довжиною 100...150 мм. Зразки дроту зважують з похибкою не більше 0,01 г. Потім оболонку дроту розкривають і ретельно очищають від шихти (порошку-наповнювача). Після зважування очищеної оболонки для кожного зразка дроту обчислюють коефіцієнт заповнення К₃ за формулою:

$$K_{2} = \frac{G_{nc}}{G_{nc} + G_{a}},$$
7.1.

де G_m – вага порошкового стрижня встановленої довжини дроту без ваги стрічки; G_o – вага аналізованої встановленої довжини дроту.

За отриманими даними визначають відповідність заповнення дроту вимогам технічної документації (відхилення коефіцієнта заповнення від регламентованої величини не повинно перевищувати ±1,5 %, див. п. 6.4).

 Нанесення покриттів для визначення їх властивостей проводять на сталеві зразки з розміром 15х15х3 мм.

7.8. При отриманні результатів, які не відповідають встановленим вимогам, повинні бути проведені повторні випробування на подвоєній кількості зразків.

8. Вимоги безпеки при плазмово-дуговому розпилений металопорошкових дротів

В.1. Загальні зауваження

При підготовці поверхні для плазмово-дугового напилення металопорошкового дроту та під час самого процесу напилення в повітря потрапляють твердофазні частинки Al₂O₃-TiO₂ і різноманітні аерозолі, що містять твердофазні частинки оксиду хрому, які кваліфікуються як канцерогенні та оксиду заліза і алюмінію, що мають подразнюючу дію, а також дуже дрібний пил.

8.2. Небезпека для здоров'я (гострі та хронічні випадки)

Напиленні металопорошкові дроти не становлять небезпеки для здоров'я людини під час зберігання при кімнатній температурі.

Аерозолі (дим), що утворюється під час плазмово-дугового напилення, дійсно становить небезпеку для здоров'я людини (оператору установки плазмового напилення). Реальна тривалість впливу аерозолю повинна визначатися шляхом контролю його складу в зоні дихання оператора. Сполуки хрому в аерозолі повинні розглядатися як можливі канцерогени відповідно до стандартів OSHA 29 CFR 1910.1200, незважаючи на те, що жодного чіткого зв'язку між вмістом хрому у аерозолі та розвитком раку на сьогоднішній день не встановлено.

Аерозолі (дим) та гази неможливо класифікувати простим способом. Загалом, склад і кількість аерозолю і газів залежать від напилюваного металу, застосовуваних процесів, режиму напилення. Інші умови, що також впливають на склад та кількість аерозолів та газів, дії яких піддаються працівники, включають: деталі на які буде наноситися покриття та необхідність її очищення перед газоабразивною обробкою (наприклад змиття фарби, знежирення); кількість постів для напилення та обсяг робочої зони; якість і продуктивність вентиляції; положення оператору; а також наявність забруднень в атмосфері.

Основний шлях потрапляння аерозолю та газів в організм людини проходить через дихальні шляхи. Як результат впливу аерозолю, відзначають розвиток бронхітів та легеневого фіброзу. Перевищення норми впливу шестивалентного хрому може становити ризик розвитку раку легень, астми та завдати шкоди носоглотці та шкірі. Крім того до розвитку пневмоконіози призводить дія пилу, що містить понад 10% вільного SiO₂. На токсичність оксидів кремнію суттєво впливає присутність у складі пилу металів та їх оксидів, насамперед заліза. Комбінування кремнеземів з оксидами інших елементів найчастіше прискорює розвиток силікозу та збільшує ризик виникнення новоутворень легень, як, наприклад, сумісний вплив кремнеземів та оксидів заліза. Присутність хрому також збільшує вірогідність виникнення силікозу та раку легень. Наявність оксидів алюмінію зменшує негативний вплив кристалічного кремнезему на клітини легень.

При плазмово-дуговому напиленні випромінювання дуги може призвести до пошкодження очей і, внаслідок впливу ультрафіолетового випромінювання, можливо отримати опіки шкіру. Дрібнодисперсні гранули (сферичні порошки) розміром менше 5-10 мкм, отримані плазмово-дуговим розпиленням металопорошкового дроту, можуть стати джерелами загоряння при їх зберіганні у відкритій атмосфері без герметичної упаковки.

Необхідно пам'ятати, що ураження електричним струмом може призвести до смерті.

Також під час напилення розплавленні частинки можуть стати джерелами загоряння.

8.3. Заходи безпеки

Перед використанням металопорошкового дроту слід уважно ознайомитися з вказівками виробника щодо його безпечного використання, а також дотримуватися техніки безпеки, прийнятої на підприємстві. Необхідно забезпечити належну вентиляцію відповідно до норм, використовуючи загальнообмінну або витяжну вентиляцію в зоні горіння дуги або обидві вентиляції одночасно, а також прибирати аерозоль і дим із зони дихання оператору та загальновиробничої зони. Слід використовувати належний захист для очей, вух і тіла. Забороняється торкатися електричних елементів, що знаходяться під напрутою. Необхідно суворо дотримуватись вимог системи стандартів безпеки праці, санітарних правил та охорони здоров'я.

8.4. Персональні засоби захисту

Вентиляція. Необхідно використовувати належну за нормами загальнообмінну та місцеву витяжну вентиляцію в зоні горіння дуги або обидва типи вентиляції одночасно, прибирати аерозолі та дим із зони дихання оператору та загальновиробничої зони. Мінімізувати час впливу аерозолю.

Захист органів дихання. При напиленні необхідно використовувати респіратор, що захищає від аерозолю, або респіратор з подачею повітря в зону дихання. Захист рук. Під час напилення слід використовувати теплозахисні рукавички з негорючого матеріалу (наприклад, шкіряні рукавички), щоб захистити руки від опіків і механічних пошкоджень.

Захист очей. При напиленні відкритою дугою необхідно використовувати шолом або щиток для обличчя зі світлофільтрами. Також слід встановити захисні екрани та надати захисні окуляри працівникам, які знаходяться поруч.

Одяг захисний. При напиленні робітник повинен одягати головний убір і захисний одяг для тіла, який запобігає ураженню від випромінювання дуги, бризок розплавленого металу. До захисного одягу обов'язково повинні входити рукавички для напилення, захисний шиток для обличчя та додатково – захисні накладки на руки, фартух, головний убір, захисні накладки для плечей та одяг із темного міцного матеріалу.

9. Пакування, маркування та транспортування

9.1. Металопорошковий дріт FCW-FA10-Cr₃C₂-B₄C-SiC постачається намотаною на каркасні шпулі (котушки) типу B300 (BS300) вагою ~15 кг (див. рис. 9.1). Кінець металопорошкового дроту на каркасних шпулях (котушках) повинен бути надійно закріплений. На кожну котушку кріпиться ярлик, на якому вказується:

- назва виробника або товарний знак виробника;
- умовне позначення металопорошкового дроту;
- номер партії;
- дата виготовлення;
- штамп технічного контролю підприємства-виробника.



Рис. 9.1 – Приклади намотування металопорошкового дроту на каркасні шпулі та пластикові котушки

9.2. Пакування металопорошкового дроту рекомендується проводити в пакети з алюмінієвої фольги з подальшим вакуумуванням (див. рис. 9.2). За погодженням із споживачем допускається пакування дроту у пластикові пакети. Для зовнішнього пакування слід використовувати жорсткі картонні коробки. Коробки з дротом укладаються на піддони (палети), які обтягуються поліетиленовою плівкою для захисту від атмосферних опадів (див. рис. 9.3). Допускається постачання металопорошкового дроту у металевих або пластикових бочках (рис. 9.4).



Рис. 9.2 – Приклади пакування котушок з металопорошкового дроту в поліетиленові пакети або алюмінієву фольгу з вакуумуванням



Рис. 9.3 – Приклад укладання картонних коробок з металопорошкового дроту на піддони (палети)



Рис. 9.4 – Приклади пакування металопорошкового дроту в металеві барабани або пластикові бочки ємністю до 60 кг

9.3. Металопорошковий дріт перед використанням слід зберігати за температури +17...27 °С та відносній вологості повітря, що не перевищує 55 %. Металопорошковий дріт після вилучення з упаковки слід витратити протягом робочої зміни. Допускається зберігати невикористаний залишок металопорошкового дроту протягом доби в сухому опалювальному приміщенні (температура - +15...30 °C, відносна вологість - не більше 55 %). При більш тривалому терміні зберігання рекомендується перед напиленням перевірити дріт на відсутність вологи (провести технологічні проби). Металопорошковий дріт, призначений для нанесення багатофункціональних металокерамічних покриттів, рекомендується зберігати у вакуумній упаковці.

12

 9.4. Загальні умови постачання металопорошкового дроту повинні відповідати вимогам стандарту ISO 544.

10. Нормативні посилання

У цих технічних умовах використовуються посилання на документи, наведені нижче. Документи, посилання на які не містять дати, мають використовуватись у своїй останній редакції.

ISO 31-0:1992 - Quantities and units - Part 0: General principles.

ISO 12670:2011 – Thermal spraying — Components with thermally sprayed coatings — Technical supply conditions. (Газотермічне напилення. Компоненти з термічно напиленими покриттями. Технічні умови постачання)

ISO 14922:2021 – Thermal spraying — Quality requirements for manufacturers of thermal sprayed coatings. (Термічне напилення. Вимоги до якості покриттів).

ISO 12679:2011 – Thermal spraying — Recommendations for thermal spraying. (Газотермічне напилення. Рекомендації щодо газотермічного напилення).

Нормативні документи, що регламентують безпеку праці у виробництві металопорошкового дроту

Основу цієї групи нормативних документів становлять система національних (діючі в країні виробника) стандартів безпеки праці

ДСТУ ГОСТ 12.0.230:2008 – Система стандартів безпеки праці. Системи управління охороною праці. Загальні вимоги.

ДСТУ ISO 23932:2018 – Інжиніринг пожежної безпеки. Загальні принципи

ГОСТ 12.1.005-88 – Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітря робочої зони. ГОСТ 12.1.007-76 – Шкідливі речовини. Класифікація та загальні вимоги

безпеки.

ГОСТ 12.1.016-79 ССБТ – Повітря робочої зони. Вимоги до методик вимірювання концентрацій речовин.

ГОСТ 12.1.019-79 – ССБТ. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту.

ДСТУ ГОСТ 12.4.041:2006 – Система стандартів безпеки праці. Засоби індивідуального захисту органів дихання фільтрувальні. Загальні технічні вимоги.

СН 4557-88 – Санітарні норми ультрафіолетового випромінювання у виробничих приміщеннях.

ДСТУ EN ISO 11611:2016 – Одяг захисний для використання під час зварювання та суміжних процесів.

ДСН 3.3.6.042-99 - Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.

СП 1042-73 – Санітарні правила організації технологічних процесів і гігієнічні вимоги до виробничого обладнання.

ДСанПіН 2.2.7.029-99 – Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення.

ГОСТ 17.2.3.02-78 – Охорона природи. Атмосфера правила встановлення допустимих викидів шкідливих речовин промисловими підприємствами.

OSHA 29 CRF 1910.1200 – Occupational Safety and Health Administration — Occupational Safety and Health Standards — Toxic and Hazardous Substances — Hazard Communication.

ДОДАТОК Ж

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона Національної академії наук України



Відділ № 21 «Електротермічних процесів обробки матеріалів»

вул. Казимира Малевича, 11, Київ, 03150, Україна

Металопорошковий дріт FA14 (FCW) системи «Fe-Al-SiC(наномодифікатор)» для плазмово-дугового розпилення інтерметалідних сферичних гранул та нанесення покриттів

ТЕХНІЧНІ УМОВИ

002-21-2024

Київ – 2024

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона Національної академії наук України

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор Інституту електрозварювання ім С.О.Патона НАН України, академік

Ігор КРІВЦУН MII

Металопорошковий дріт FCW-FA14 системи «Fe-Al-SiC(наномодифікатор)» для плазмово-дугового розпилення інтерметалідних сферичних гранул та нанесення покриттів

ТЕХНІЧНІ УМОВИ 002-21-2024

РОЗРОБНИКИ:

Завідувач віддділом №21, Заступник завідувача віддділом №21, член-кореспондент НАН України, K.T.H. д.т.н., проф. Олексій ДЕМ'ЯНОВ Володимир КОРЖИК Старший науковий співробітник, Докторант, K.T.H. Ph.D. Олексій БУРЛАЧЕНКО Дмитро СТРОГОНОВ Київ 2024

Зміст

	Зміст	
1.	Визначення та призначення	Å
2.	Технологічна ехема виготовлення металопорошкових дротів	5
3.	Характеристика вихідної сировини і матеріалів	5
	3.1. Технічні вимоги до сталевої стрічки	5
	3.2. Технічні вимоги до матеріалів шихти	
4.	Перелік технологічного обладнання	(
	4.1. Обладнання для підготовки стрічки	
	4.2. Обладнання для підготовки суміші порошків наповнювача	(
	4.3. Обладнання для виготовлення металопорошкового дроту	
5.	Технологічний процес отримання металопорошкового дроту	0.
6.	Технічні вимоги до металопорошкового дроту	1
7.	Методи контролю металопорошкового дроту	8
8.	Вимоги безпеки при плазмово-дуговому розпилениі металопорошкови дротів і напилення покриттів	ix 9
	8.1. Загальні зауваження	
	8.2 Небезпека для здоров'я (гострі та хронічні випадки)	-
	8.3. Заходи безпеки	1
	8.4. Персональні засоби захисту	1
9.	Пакування, маркування та транспортування	1
10.	Нормативні посилання	1

1. Визначення та призначення

Дані технічні умови поширюються на дріт металопорошковий дріт трубчастої конструкції марки FA14 (FCW) (система «Fe-Al-SiC (наномодифікатор)») для:

- плазмово-дугового плазмово-дугового розпилення інтерметалідних сферичних гранул для 3D друку методами SLM, SLS, DMLS, DED;
- плазмово-дугового напилення багатофункціональних інтерметалідних покриттів для захисту від газоабразивного зносу при температурі до 700°С, дії агресивних (у тому числі сірковмісних) середовищ.

Дріт металопорошковий FA14 (FCW) класифікується за стандартом ДСТУ EN ISO 14919:2022 – Термічне напилення. Дріт, стрижні та шнури для полуменевого та дугового напилення. Класифікація. Технічні умови постачання:

Металопорошковий дріт EN 14919 Т FA14, де:

Т – позначення дроту порошкової трубчастої конструкції (трубчастого електрода);

F – матеріал оболонки – сталь;

А – матеріал наповнювача – алюміній з добавкою 2,5 об.% наномодифікатору карбіду кремнію з розміром зерен 80 нм.

Діаметр дроту - 2,0 мм.

Плазмово-дугове розпилення маталопорошкового дроту FA14 (FCW) для отримання сферичних інтерметалідних гранул виконується в камерах з захисною атмосферою, а плазмово-дугове напилення функціональних покриттів – у відкритій атмосфері. Вибір параметрів отримання сферичних гранул і напилення покриттів здійснюється відповідно до рекомендацій щодо режимів плазмово-дугового розпилення гранул і напилення покриттів з використанням металопорошкового дроту FA14 (FCW).



2. Технологічна схема виготовлення металопорошкових дротів

3. Характеристика вихідної сировини і матеріалів

3.1. Технічні вимоги до сталевої стрічки

Сталева холоднокатана стрічка якості St4 за стандартом DIN 1624/1544, злегка покрита мастилом, що має блискучу поверхню. Стрічка має бути упакована у дерев'яні ящики із заводським сертифікатом випробувань.

Механічні властивості стрічки:

Тимчасовий опір розриву	Відносне подовження, А80
275 340 МПа	не менше 28 %

Розміри стрічки:

Ширина	Товщина
$12 \pm 0.15 \text{ mm}$	0.4 ± 0.010 MM

№ п.п.	Найменування матеріалу	Нормативний документ	d ₁ , мкм	Хімічний склад, мас.%
1.	Алюмінієвий порошок марки ПА	ДСТУ ГОСТ 9722	40100	$\begin{array}{l} Al \geq 98,5 \\ Fe \leq 1,2 \\ Si \leq 1,5 \end{array}$
2	Карбід кремнію	(1)	0,08	>99,9

3.2. Технічні вимоги до матеріалів шихти

4. Перелік технологічного обладнання

4.1. Обладнання для підготовки стрічки

4.1.1. Лінія поздовжнього різання рулонів холоднокатаної стрічки: розмотувальний пристрій; дискові ножиці; намотувальний пристрій; кромкозмотувач та/або кромкоподрібнювач для утилізації відходів (комплектується при різанні рулонів великої ширини); привід та апаратуру управління.

Лінія призначена для точного різання рудонів стрічки шириною до 300 мм та товщиною від 0,15 до 1,2 мм на вузькі смуги. Швидкість різання – 30 м/хв.

4.1.2. Лінія попередньої підготовки стрічки: очищення та знежирення поверхні стрічки від консерваційного мастила та можливих забруднень, а також для укрупнення рулонів стрічки шляхом зварювання кінців струмків до обсягу заповнення технологічної котушки.

4.2. Обладнання для підготовки суміші порошків наповнювача

4.2.1. Автоматична з програмним керуванням дозувально-вагова система.

4.2.2. Змішувач інтенсивного типу для сухої шихти.

4.2.3. Термічне обладнання для сушіння та прокалювання порошкових матеріалів та сумішей. Об'єм печей повинен бути розрахований не менш, як на змінний запас порошкових матеріалів.

4.3. Обладнання для виготовлення металопорошкового дроту

До складу лінії входять: приводне розмотування технологічних котушок з регулятором натягу стрічки і петлерегулятором демпфером; приводний формувальний пристрій з дозатором (диско-евольвентно-плужного або транспортерного типів) та приладом моніторингу заповнення дроту; волочильний стан 6-ти або 10-ти кратний прямоточний; демпферно-натяжний пристрій з лазерним вимірювачем діаметра та намотувальний апарат на технологічні котушки.

5. Технологічний процес отримання металопорошкового дроту

Для забезпечення заданого хімічного складу при отриманні металокерамічних покриттів необхідно визначити склад шихти металопорошкового дроту. Склад компонентів шихти при коефіцієнт заповнення K₂=16% наведено в табл. 5.1.

Табл. 5.1

7

Розрахунковий склад компонентів шихти для металопорошкового дроту (мас.%)

Ю	KK		
97,97	3,03		

Технологічний процес виготовлення металопорошкового дроту передбачає потокове виконання на механізованих та автоматизованих лініях та установках операцій з переробки сировинних компонентів, приготування шихти та стрічки, формування стрічки, дозування шихти та волочіння порошкового дроту та його упаковки та маркування.



6. Технічні вимоги до металопорошкового дроту

6.1. Схематичний переріз металопорошкового дроту FCW-FA14, згорнутого встик наведено на рис. 6.1.



Рис. 6.1 - Переріз порошкового дроту, згорнутий встик.

6.2. Поверхня металопорошкового дроту має бути без вм'ятин, надривів. На ній не повинно бути слідів корозії, олії та інших забруднень.

6.3. Порошок-наповнювач повинен рівномірно заповнювати дріт без пропусків і нещільностей.

6.4. Величина граничних відхилень коефіцієнта заповнення від номінального значення не повинна перевищувати ±1,5 %.

6.5. Фазовий склад покриттів, отриманих газотермічним напилення металопорошкового дроту FCW-FA14 повинен містити інтерметалідної фази не менше 95 мас.%.

Методи контролю металопорошкового дроту

7.1. Дріт приймають партіями. Партія повинна складатися з дроту однієї марки та одного діаметра, яка виготовлена із сировинних матеріалів одних і тих самих партій.

Партія дроту повинна супроводжуватись документом про якість, у якому зазначаються:

товарний знак або найменування підприємства-виробника;

 дані результатів випробувань дроту відповідно до нормативно-технічної документації.

 Для перевірки якості виготовленого металопорошкового дроту з партії відбирають зразки дроту:

 для перевірки якості поверхні та діаметра дроту зразки відбираються з однієї або двох котушок дроту;

 для перевірки рівномірності заповнення дроту (величини відхилень коефіцієнта заповнення дротів) зразки дроту відбираються не менше ніж з двох котушок дроту;

 для перевірки фазового складу отриманих гранул після плазмово-дугового розпилення в захисній атмосфері або напиленого металу після плазмово-дугового напилення покриттів у відкритій атмосфері у дріт відбирається з однієї котушки.

7.3. При отриманні незадовільних результатів випробувань хоча б за одним із вказаних вище показників повинні бути проведені повторні випробування на подвоєній кількості котушок дроту, взятих із числа не випробуваних. Результати повторних випробувань поширюються на всю партію дроту.

7.4. Діаметр дроту вимірюється з одного кінця дроту на котушці на відстані не менше 0,1 м від зовнішнього кінця мотка. Визначення діаметра виконують у двох взаємно перпендикулярних напрямках з похибкою не більше 0,01 мм за допомогою вимірювального інструмента, що забезпечує необхідну точність.

Якість поверхні дроту оцінюють візуально.

7.6. Показники якості заповнення дроту перевіряються шляхом статистичної обробки даних сертифікованих приладів неперервного контролю заповнення дроту. Для вибіркової інспекції коефіцієнта заповнення від кожної з відібраних для випробувань котушок відрізають по одному зразку дроту довжиною 100...150 мм. Зразки дроту зважують з похибкою не більше 0,01 г. Потім оболонку дроту розкривають і ретельно очищають від шихти (порошку-наповнювача). Після зважування очищеної оболонки для кожного зразка дроту обчислюють коефіцієнт заповнення К₃ за формулою:

$$K_s = \frac{G_{nc}}{G_{nc} + G_o},$$
7.1.

де G_m – вага порошкового стрижня встановленої довжини дроту без ваги стрічки; G₀ – вага аналізованої встановленої довжини дроту.

За отриманими даними визначають відповідність заповнення дроту вимогам технічної документації (відхилення коефіцієнта заповнення від регламентованої величини не повинно перевищувати ±1,5 %, див. п. 6.4).

 Нанесення покриттів для визначення фазового складу проводять на сталеві зразки з розміром 15х15х3 мм.

7.8. При отриманні результатів, які не відповідають встановленим вимогам, повинні бути проведені повторні випробування на подвоєній кількості зразків.

8. Вимоги безпеки при плазмово-дуговому розпиленні металопорошкових дротів і напилення покриттів

8.1. Загальні зауваження

При підготовці поверхні для плазмово-дугового напилення металопорошкового дроту та під час самого процесу напилення покриттів у відкритій атмосфері потрапляють твердофазні частинки Al₂O₃-TiO₂ і різноманітні аерозолі, що містять твердофазні частинки з оксиду заліза та алюмінію, що мають подразнюючу дію, а також дуже дрібний пил.

8.2. Небезпека для здоров'я (гострі та хронічні випадки)

Напиленні металопорошкові дроти не становлять небезпеки для здоров'я людини під час зберігання при кімнатній температурі.

Аерозолі (дим), що утворюється під час плазмово-дугового напилення покриттів у відкритій атмосфері, дійсно становить небезпеку для здоров'я людини (оператору установки плазмового напилення). Реальна тривалість впливу аерозолю повинна визначатися шляхом контролю його складу в зоні дихання оператора. Аерозолі (дим) та гази неможливо класифікувати простим способом. Загалом, склад і кількість аерозолю і газів залежать від напилюваного металу, застосовуваних процесів, режиму напилення. Інші умови, що також впливають на склад та кількість аерозолів та газів, дії яких піддаються працівники, включають: деталі на які буде наноситися покриття та необхідність її очищення перед газоабразивною обробкою (наприклад

змиття фарби, знежирення); кількість постів для напилення та обсяг робочої зони; якість і продуктивність вентиляції; положення оператору; а також наявність забруднень в атмосфері. Основний шлях потрапляння аерозолю та газів в організм людини проходить через дихальні шляхи. Як результат впливу аерозолю, відзначають розвиток бронхітів та легеневого фіброзу.

При плазмово-дуговому напиленні покриттів у відкритій атмосфері випромінювання дуги може призвести до пошкодження очей і, внаслідок впливу ультрафіолетового випромінювання, можливо отримати опіки шкіру. Необхідно пам'ятати, що ураження електричним струмом може призвести до смерті.

Дрібнодисперсні гранули (сферичні порошки) розміром менше 5-10 мкм, отримані плазмово-дуговим розпиленням металопорошкового дроту, можуть стати джерелами загоряння при їх зберіганні у відкритій атмосфері без герметичної упаковки.

8.3. Заходи безпеки

Перед використанням металопорошкового дроту слід уважно ознайомитися з вказівками виробника щодо його безпечного використання, а також дотримуватися техніки безпеки, прийнятої на підприємстві. Необхідно забезпечити належну вентиляцію відповідно до норм, використовуючи загальнообмінну або витяжну вентиляцію в зоні горіння дуги або обидві вентиляції одночасно, а також прибирати аерозоль і дим із зони дихання оператору та загальновиробничої зони. Слід використовувати належний захист для очей, вух і тіла. Забороняється торкатися електричних елементів, що знаходяться під напругою. Необхідно суворо дотримуватись вимог системи стандартів безпеки праці, санітарних правил та охорони здоров'я.

8.4. Персональні засоби захисту

Вентиляція. Необхідно використовувати належну за нормами загальнообмінну та місцеву витяжну вентиляцію в зоні горіння дуги або обидва типи вентиляції одночасно, прибирати аерозоль та дим із зони дихання оператору та загальновиробничої зони. Мінімізувати час впливу аерозолю.

Захист органів дихання. При напиленні необхідно використовувати респіратор, що захищає від аерозолю, або респіратор з подачею повітря в зону дихання.

Захист рук. Під час напилення слід використовувати теплозахисні рукавички з негорючого матеріалу (наприклад, шкіряні рукавички), щоб захистити руки від опіків і механічних пошкоджень.

Захист очей. При напиленні вказаного металопорошкового дроту відкритою дугою необхідно використовувати шолом або щиток для обличчя зі світлофільтрами. Також слід встановити захисні екрани та надати захисні окуляри працівникам, які знаходяться поруч.

Одяг захисний. При напиленні робітник повинен одягати головний убір і захисний одяг для тіла, який запобігає ураженню від випромінювання дуги, бризок розплавленого металу. До захисного одягу обов'язково повинні входити рукавички для напилення, захисний щиток для обличчя та додатково — захисні накладки на руки, фартух, головний убір, захисні накладки для плечей та одяг із темного міцного матеріалу.

9. Пакування, маркування та транспортування

9.1. Металопорошковий дріт FCW-FA14 постачається намотаною на каркасні шпулі (котушки) типу B300 (BS300) вагою ~15 кг (див. рис. 9.1). Кінець металопорошкового дроту на каркасних шпулях (котушках) повинен бути надійно закріплений. На кожну котушку кріпиться ярлик, на якому вказується:

- назва виробника або товарний знак виробника;
- умовне позначення металопорошкового дроту;
- номер партії;
- дата виготовлення;
- штамп технічного контролю підприємства-виробника.



Рис. 9.1 – Приклади намотування металопорошкового дроту на каркасні шпулі та пластикові котушки

9.2. Пакування металопорошкового дроту рекомендується проводити в пакети з алюмінієвої фольги з подальшим вакуумуванням (див. рис. 9.2). За погодженням із споживачем допускається пакування дроту у пластикові пакети. Для зовнішнього пакування слід використовувати жорсткі картонні коробки. Коробки з дротом укладаються на піддони (палети), які обтягуються поліетиленовою плівкою для захисту від атмосферних опадів (див. рис. 9.3). Допускається постачання металопорошкового дроту у металевих або пластикових бочках (рис. 9.4)



Рис. 9.2 – Приклади пакування котушок з металопорошкового дроту в поліетиленові пакети або алюмінієву фольгу з вакуумуванням


Рис. 9.3 – Приклад укладання картонних коробок з металопорошкового дроту на піддони (палети)



Рис. 9.4 – Приклади пакування металопорошкового дроту в металеві барабани або пластикові бочки ємністю до 60 кг

9.3. Металопорошковий дріт перед використанням слід зберігати за температури +17...27 °С та відносній вологості повітря, що не перевищує 55 %. Металопорошковий дріт після вилучення з упаковки слід витратити протягом Допускається зберігати невикористаний робочої зміни. залишок металопорошкового дроту протягом доби в сухому опалювальному приміщенні (температура - +15...30 °C, відносна вологість - не більше 55 %). При більш тривалому терміні зберігання рекомендується перед напиленням перевірити дріт на відсутність вологи (провести технологічні проби). Металопорошковий дріт, призначений для нанесення багатофункціональних металокерамічних покриттів, рекомендується зберігати у вакуумній упаковці.

 9.4. Загальні умови постачання металопорошкового дроту повинні відповідати вимогам стандарту ISO 544.

10. Нормативні посилання

У цих технічних умовах використовуються посилання на документи, наведені нижче. Документи, посилання на які не містять дати, мають використовуватись у своїй останній редакції.

ISO 31-0:1992 - Quantities and units - Part 0: General principles.

ISO 12670:2011 – Thermal spraying — Components with thermally sprayed coatings — Technical supply conditions. (Газотермічне напилення. Компоненти з термічно напиленими покриттями. Технічні умови постачання) ISO 14922:2021 – Thermal spraying — Quality requirements for manufacturers of thermal sprayed coatings. (Термічне напилення. Вимоги до якості покриттів).

ISO 12679:2011 – Thermal spraying — Recommendations for thermal spraying. (Газотермічне напилення. Рекомендації щодо газотермічного напилення).

Нормативні документи, що регламентують безпеку праці у виробництві металопорошкового дроту

Основу цієї групи нормативних документів становлять система національних (діючі в країні виробника) стандартів безпеки праці

ДСТУ ГОСТ 12.0.230:2008 – Система стандартів безпеки праці. Системи управління охороною праці. Загальні вимоги.

ДСТУ ISO 23932:2018 - Інжиніринг пожежної безпеки. Загальні принципи

ГОСТ 12.1.005-88 – Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітря робочої зони. ГОСТ 12.1.007-76 – Шкідливі речовини. Класифікація та загальні вимоги безпеки.

ГОСТ 12.1.016-79 ССБТ – Повітря робочої зони. Вимоги до методик вимірювання концентрацій речовин.

ГОСТ 12.1.019-79 – ССБТ. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту.

ДСТУ ГОСТ 12.4.041:2006 – Система стандартів безпеки праці. Засоби індивідуального захисту органів дихання фільтрувальні. Загальні технічні вимоги.

СН 4557-88 – Санітарні норми ультрафіолетового випромінювання у виробничих приміщеннях.

ДСТУ EN ISO 11611:2016 – Одяг захисний для використання під час зварювання та суміжних процесів.

ДСН 3.3.6.042-99 - Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.

СП 1042-73 – Санітарні правила організації технологічних процесів і гігієнічні вимоги до виробничого обладнання.

ДСанПіН 2.2.7.029-99 – Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення.

ГОСТ 17.2.3.02-78 – Охорона природи. Атмосфера правила встановлення допустимих викидів шкідливих речовин промисловими підприємствами.

OSHA 29 CRF 1910.1200 – Occupational Safety and Health Administration — Occupational Safety and Health Standards — Toxic and Hazardous Substances — Hazard Communication.

13

470

Труби поверхонь нагріву котельних Труби поверхонь нагріву котельних газотурбінних установок, агрегатів промисловості, інструменти, вузли агрегатів та устаткування хімічної насосів, верстатів, гідроапаратури, Деталі газотурбінних установок, запірної апаратури, деталі ДВС, агрегатів, лопатки димососів обладнання металургійної Приклади застосування Деталі парових турбін, перетворення енергії поршні насосів, вузли Плунжери, штоки, промисловості вузли тертя гертя розпилення сферичних гранул і нанесення покриттів широкого функціонального призначення Функціональне призначення покриттів Для захисту від газоабразивного зносу виробів із функціонально-градієнтних Для захисту від газоабразивного зносу ковзання в умовах корозійного впливу. Для отримання сферичних гранул для Для отримання сферичних гранул для 3D друку методами SLM, SLS, DMLS, Для захисту деталей, від абразивного (ерозії) в корозійних середовищах і 3D друку виробів із функціонально-Для захисту від зносу при терті сферичних гранул для 3D друку при підвищених температурах температурах. Для отримання зношування при підвищених в корозійних середовищах матеріалів методом DED градієнтних матеріалів Металопорошкові дроти Композиційні порошки DED модифікатори Fe-Al- Cr_3C_3 - $(Cr_3C_2^{--}B_4C_{-}$ SiC)-нано-**Fi-Al-Si₃N**₄ легування Ti-Al-B₄C; Ti-Al-SiC; Fe-Al-нан-Fe-Al-Mg; Ti-Al-BN; Система омодифі-Fe-Al-Ti Fe-Al; катори FA51-Cr₃C₂-B₄C (FCW) $FA5AI-Cr_{3}C_{3}-B_{4}C-SiC$ Тип, марка матеріалу FA5Al- Cr_3C_2 (FCW) TA-Si₃N₄ (P-MCA) $TA-B_{A}C$ (P-MCA) FAM14 (P-MCA) FAT14 (P-MCA) TA-BN (P-MCA) TA-SC (P-MCA) FA14 (P-MCA) FA14 (FCW) (FCW)

Таблиця К.1 – Марки інтерметалідних та металокерамічних композиційних матеріалів для плазмо-дугового

ДОДАТОК К

ДОДАТОК Л

Товариство з обмеженою відповідальністю

AZER «НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР «ПЛАЗЕР»

Україна, 01011, м. Київ, вул. Мирного Панаса, б.11, оф.1/28, код ЄДРПОУ 38388946, Р/р UA343223130000026002010060574 Індивідуальний податковий номер 383889426557, свідоцтво платника ПДВ № 200119889. Тел., +38-044-353 39-98, факс:+38-044-247-44-57 www.plazer.com.ua E-mail: vnkorzhyk@gmail.com; plazer@ukr.net; plazer2010@meta.ua

№118-03 від 31 жовтня 2024 р.

ДОВІДКА

про впровадження наукових результатів дисертаційної роботи Бурлаченка О.М.

В рамках співробітництва між ТОВ «Науково-виробничий Центр «ПЛАЗЕР» та Інститутом електрозварювання ім Є.О.Патона НАН України протягом 2022-2024 років, на нашому підприємстві впроваджено результати наукові і практичні результати дисертаційної роботи Строгонова Д.В. «ФАЗОВІ І СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ТА ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ ПОРОШКАХ І ПОРОШКОВИХ ДРОТАХ В ПРОЦЕСІ ЇХ ОБРОБКИ, ПЛАЗМОВО-ДУГОВОГО РОЗПИЛЮВАННЯ ТА НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ» при розробці і організації виробництва промислового обладнання, в тому числі.

1. Універсального плазмотрону з мідним пустотілим анодом марки PLAZER 80 U-PL-S для генерування високоентальпійних надзвукових плазмових струменів, який характеризується підвищеною ефективності нагріву при плазмово-дуговому розпиленні металопорошкових дротів з металокерамічними наповнювачами та для плазмво-дугового напилення покритітв із металокерамічних і інтерметалідних порошків. В процесі розробки даного плазмотрону були використані наукові результати дисертаційної роботи Бурлаченка О.М. по оптимізації конструктивних та технологічних параметрів для підвищення теплового ККД плазмотрону, результати по закономірностям зміни середньої ентальпії та напруги на дузі від витрати плазмоутворюючого газу для випадків: 100% аргон; 70% аргон+30% аелій; 100% гелій; 90% аргон+10% метан. В результаті досягнуто збільшенню теплового ККД плазмотрону з 0,54 0,66 до 0,64 0,74, а середньої ентальпії НО з 4.86 8.22 до 9.56 14.57-106 Дж/кг. Також використання рекомендацій в даній роботі дозволило досягти у 1,9 рази збільшення напруги на дузі з UAr=140 B до UAr+CH4=265 B, i, в цілому, збільшення загальної потужності плазмотрону з 42 до 79,5 кВт.

2. Плазмотрона нового покоління з підвищеними струмовим навантаженням марки PLAZER 50 W для плазмово-дугового нанесення покриттів і розпилення струмопровідних металопорошкових дротів на основі металокерамічних і інтерметалідних систем. Шляхом використання наукових результатів дисертаційної роботи Бурлаченка О.М. була розроблена система водяного охолоджування плазмотрона та вибрана оптимальна геометрія соплової частини. Конструкція з водяним охолодженням дозволяє використовувати у якості плазмоутворюючого газу аргон або суміші на його основі, що у свою чергу інтенсифікує процеси нагріву, плавлення, диспергування і сферодизації струмопровідних компактних і металопорошкових дротів. Шляхом використання розрахункових даних, отриманих в дисертаційній роботі Бурлаченка О.М. оптимізована геометрія газорозрядної камери, за рахунок чого збільшеа на 15% максимальна швидкість витікання плазмового струменя, збільшено струмове навантаження з 300 до 500 А. 3. Гібридного електродугового плазмотрону PLAZER HYBRID 15AS+80-PL-S для розпилення двох металопорошкових дротів шляхом поєднання електродугового процесу з надзвуковим плазмовим розпиленням. Використання даного гібридного плазмотрону дозволяє збільшувати продуктивність розпилення металолопорошкових дротів із інтерметалідними та металокерамічними наповнювачами, щонайменше на 50 %, у порівнянні з процесом плазмоводугового розпилення із застосуванням плазмотрону PLAZER 50 W та зменшення питомих витрат робочого газу на отримання 1 кг порошку у 2.5 рази з 3.25 до 1.25 до м³/кг.

4. Камери плазмово-дугового розпилення дрібнодисперсних сферичних гранульних металокерамічних і інтерметалідних матеріалів в захисній атмосфері з попереднім форвакуумуванням та зустрічним потоком газу, яка характеризується з пониженими масогабаритними характеристиками. При розробці камери були використтані результати математичного моделювання в роботі Бурлаченка О.М. по закономірностям впливу противопотоку газу на процес гальмування розплавлених частинок та зміну інтенсивності їх охолодження. Це дозволило зменшити габарити камери розпилення з 10 до 3,5 м за рахунок інтенсифікації процесів гальмування часток, Випробування по плазмово-дуговому розпиленню металопорошкового дроту типу Fe-AI, проведені в камері висотою 3,5 метра з зустрічним газовим протипотоком, підтвердили, що в процесі польоту до нижныї частини камери до приймачу порошку всі частинки після диспергації розплаву на торці дроту

Директор ТОВ «НВЦ «ПЛАЗЕР»

2

Михайло КОРОБ

ДОДАТОК М

ACT

of testing of spherical intermetallic powder for manufacturing volumetric samples by 3D printing methods

Within the framework of cooperation between Foreign Trade of Chinese-Ukrainian E.O.Paton Welding Institute, Ltd. and Lianyungang Huajing New Materials Technology Co.,Ltd. (PRC), bulk samples were made from Fe₃Al powders with sizes of 63-106 microns. Two types of powders were used: Fe₃Al powder obtained by gas spraying of the melt and powder obtained by plasma arc spraying of Fe–Al flux-cored wire with the addition of SiC nanomodifier, which in terms of integral composition corresponds to the intermetallic Fe₃Al. The samples were obtained by selective laser melting SLM on the MT280 installation of Avimetal Powder Metallurgy Technology Co., Ltd. additive laser deposition DED using a TL310 laser head of Demark (Wuhan) Technology Co., ltd.

Using the two types of intermetallic powders, tests were conducted on selective laser deposition (SLM) and selective laser melting. Prismatic samples with dimensions of 8x8x20 mm were obtained by SLM method, and samples in the form of a spatial structure of the "wall" type with dimensions of 4x40x30 mm by DED method.

The results of the tests are given in Table 1. It was found that in the case of using for 3D printing powder obtained by plasma-arc spraying of Fe–Al flux-cored wire with the addition of SiC nanomodifier, the volumetric samples are characterized by higher characteristics, compared to similar samples printed from powder produced by the method of gas spraying of the melt. In terms of heat resistance, such volumetric materials from plasma-sprayed powder showed up to 5 times higher heat resistance, as well as up to 15% higher hardness.

Nº	Properties of bulk samples	Powder obtained by plasma arc spraying of flux-cored wire		Powder obtained by gas atomization of the melt	
		SLM	DED	SLM	DED
1	Porosity, %	0,5	0	0,5-1,0	0,5
2	Presence of microcracks and other defects			.7	There are local areas with microcracks
3	Hardness, HRC	39	40	33	34
4	Mass loss during heat resistance tests for 3000 hours at a temperature of 950°C, %	1,0	0,5	5,0	2,5

Table 1. Material characteristics of volumetric samples obtained by SLM and DED 3D printing methods from different types of Fe₃Al-based powders

Director

Lianyungang Huajing New Materials Technology Co.,Ltd.



Director

Foreign Trade of Chinese-Ukrainian E.O.Paton Welding



ДОДАТОК Н

ACT OF IMPLEMENTATION

Technologies for applying protective coatings from Fe-Al-Cr₃C₂-B₄C metal powder wire with the addition of SiC nanomodifier

This act, signed on November 26, 2024, certifies the results of joint work between "Foreign Trade of Chinese-Ukrainian E.O.Paton Welding Institute, Ltd" and the company "Zibo KNC Petroleum Equipment Co., Ltd" (PRC), which were carried out during 2022-2024 on the implementation of the technology of plasma-arc spraying of a protective coating from Fe-Al-Cr₃C₂-B₄C with nanomodifier SiC flux-cored wire characterized by high hardness and wear resistance. As part of cooperation with the China-Ukrainian Welding Institute of the Guangdong Academy of Sciences and the company "Zibo KNC Petroleum Equipment Co., Ltd" (PRC), work was carried out on applying coatings from the specified wire to a batch of sucker rods 8 m long in the amount of 250 pieces, and 1.5 m long in the amount of 50 pieces.

The flux-cored wire batch was manufactured on the production line of the China-Ukrainian Welding Institute of the Guangdong Academy of Sciences, and the coating was applied at the industrial plasma-arc spraying section of the Zibo KNC Petroleum Equipment Co., Ltd (PRC). After spraying, the coating was treated (impregnated) with Anaterm[®]-1U anaerobic sealant.

Before industrial testing, tests of selected parts for corrosion resistance in cabinets with NaCl salt fog should be carried out. The fog should have such dispersion and water content that the volume of salt solution collected in the collectors, averaged over the operation of the chamber for at least 16 hours, was the following values, ml/h: equivalent to (30 ± 15) mg/m² per day of salt deposition. After testing for 4320 hours, the specified rods with sprayed coatings did not show any traces of corrosion, while the fragments of the rods without coating were subjected to significant corrosion destruction.

After corrosion tests, the specified batch of coated sucker rods was transferred to the Tarim oil field in the People's Republic of China. During their 1.5 years of operation, no breakages of these rods and emergency situations in the well pumping units where they are used were noted. At the same time, when using uncoated sucker rods at this field, rod breakages and emergency stops were recorded in 5% of the pumping units.



ДОДАТОК П

ACT

Implementation of the results of the dissertation work Burlachenko O.M.

December 24, 2024

This document confirms the results of cooperation between "Foreign Trade of Chinese-Ukrainian E.O.Paton Welding Institute, Ltd." and the company "Zibo KNC Petroleum Equipment Co., Ltd" (PRC) during 2022-2024 on the implementation of the technology of plasma-arc spraying of a coating from Fe-Al flux-cored wire with the addition of SiC nanomodifier on the bends of superheater pipes of waste incineration equipment using scientific results developed in the dissertation work of a doctoral student of the E.O. Paton Institute of Electric Welding of the NAS of Ukraine, Burlachenko O.M.

According to the order of the waste incineration equipment manufacturer «Pourin Special Welding Technology Co., Ltd» (PRC), coatings with an average thickness of 0.65 mm were applied to 2,500 bends of an industrial batch of AISI 310S stainless steel superheater pipe sets at the production site of the enterprise «Zibo KNC Petroleum Equipment Co., Ltd» (PRC). On all other pipe surfaces up to the bend surfaces at this enterprise, MIG-welded layers were applied using a continuous wire with a diameter of 1.2 mm made of nickel-based heat-resistant corrosion-resistant alloy Inconel 625. For spraying coatings on the production line, an industrial batch of Fe-Al flux-cored wire with the addition of SiC nanomodifier was manufactured by the China-Ukrainian Welding Institute of the Guangdong Academy of Sciences. The coating was applied using a PLAZER-30-PL-W installation exported from Ukraine ("Scientific and Production Center "PLAZER" Ltd. Ukraine). Plazer 50 was modernized for spraying this flux-cored wire using the scientific results of the dissertation work of Burlachenko 0.M. After spraying the two-layer coating, it was treated with an inorganic sealant (using the technology of "Zibo KNC Petroleum Equipment Co., Ltd").

The specified superheater pipes with combined coatings (straight pipe surfaces are arc-welded with Inconel 625 wire, and pipe bends are sprayed with coatings made of Fe-Al flux-cored wire with the addition of SiC nanomodifier with additional treatment with inorganic sealant) were included in the set of waste incineration equipment. After operating such equipment for 20 months, during the scheduled inspection of the superheater pipes, no traces of their emergency wear were detected. The maximum values of the reduction in the thickness of the sprayed coating during the specified period of operation were 0.15 mm.



Director *Foreign Trade of Chinese-Ukrainian E.O.Paton Welding Institute, Ltd" A.O.Alyoshin INTACOUS TRADUCTORS THEINISTY DOAFPERANNE WE BANDAR itha a

ДОДАТОК Р

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ Статті проіндексовані в міжнародних наукометричних базах даних:

1. Peculiarities of the plasma-arc atomization of solid and flux-cored wires / I. Krivtsun, V. Korzhyk, S. Gao, D. Strohonov, **O. Burlachenko**, X. Wang, O. Demianov. *Welding and related technologies*. : Proceedings of the VIIth international conference on welding and related technologies (WRT 2024), Yaremche, 7–10 October 2024 / ed. by I. Krivtsun et al. Abingdon, 2025. P. 75–78. DOI: <u>10.1201/9781003518518-16</u>.

2. Burlachenko O., Vigilianska N., Senderowski C. (2024). Cermet Powders Based on TiAl Intermetallic for Thermal Spraying. *Materials Science Forum*, Vol. 1113, pp. 77–85. DOI: <u>https://doi.org/10.4028/p-7ris3b</u>.

3. Korzhyk V., **Burlachenko O.**, Strohonov D., Fialko N., Kharlamov M., Grishchenko O., Peleshenko S. (2023). Effect of the technological parameters of plasmaarc spraying of flux-cored wire on the structure and properties of intermetallide coatings based on Fe₃Al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Vol. 1 No. 12 (121), pp.6–15. DOI: <u>https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.274062</u>.

4. Senderowski C., Vigilianska N., **Burlachenko O**., Grishchenko O., Murashov A., Stepanyuk S. (2023). Effect of APS Spraying Parameters on the Microstructure Formation of Fe₃Al Intermetallics Coatings Using Mechanochemically Synthesized Nanocrystalline Fe-Al Powders. *Materials*, Vol.16(4), P.1669; DOI: <u>https://doi.org/10.3390/ma16041669</u>.

5. Borisova, A.L., Timofeeva, I.I., Vasil'kovskaya, M.A., **Burlachenko A. N.**, Tsymbalistaya T. V. (2015). Structural and Phase Transformations in Fe–Al Intermetallic Powders During Mechanochemical Sintering. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol.54, pp.490–496. DOI: <u>https://doi.org/10.1007/s11106-015-9740-5</u>.

Статті в наукових фахових виданнях України:

6. Коржик В.М., Бурлаченко О.М., Грищенко О.П., Завдовєєв А.В., Войтенко О.М. (2024). Розробка гібридної технології отримання сферичних порошків із дротових матеріалів з використанням високошвидкісних плазмових струменів та електричної дуги. *Сучасна електрометалургія*, № 3, С. 36-44. https://doi.org/10.37434/sem2024.03.05.

7. Коржик В.М., Строгонов Д.В., **Бурлаченко О.М.**, Войтенко О.М., Куницький Д.В. (2023). Розвиток плазмово-дугових технологій отримання сферичних гранул для адитивного виробництва і гранульної металургії. *Автоматичне зварювання*, № 11, С. 37-52. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/as2023.11.04</u>.

8. Коржик В.М., Гринюк А.А., Хаскін В.Ю., Войтенко О.М., Бурлаченко О.М., Хуан О.О. (2023). Плазмово-дугові технології адитивного наплавлення (3D друку) просторових металевих виробів: досвід застосування і нові можливості. *Автоматичне зварювання*, № 11, С. 5-22. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/as2023.11.01</u>.

9. Грищенко О.П., Вігілянська Н.В., Бурлаченко О.М., Сендеровскі Ц., Горбань В.Ф. (2023). Дослідження впливу тривалості часу механо-хімічного синтезу наноструктурного порошку (Fe, Ti)₃Al на характеристики плазмових покриттів *Автоматичне зварювання*, № 10, C. 60-65. DOI: https://doi.org/10.37434/as2023.10.08.

10. Коржик В.М., Строгонов Д.В., **Бурлаченко О.М.**, Ганущак О.В., Войтенко О.М. (2023). Установка нового покоління для плазмоводугового нанесення покриттів і розпилення струмопровідних дротових матеріалів. *Сучасна* електрометалургія, № 3, С. 19-27. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/sem2023.03.04</u>.

11. Коржик В.М., Строгонов Д.В., **Бурлаченко О.М.**, Тунік А.Ю., Ганущак О.В., Грищенко О.П. (2023). Ефективність процесу плазмово-дугової сферодизації струмопровідного титанового дроту. *Сучасна електрометалургія*, № 1, С. 1-9. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/sem2023.01.05</u>.

 Борисов Ю. С., Бурлаченко О. М., Вігілянська Н. В., Сендеровскі Ц.
(2022). Дослідження впливу попередньої активації порошку ТіАl на процес механохімічного синтезу інтерметаліду (Fe,Ti)₃Al. *Автоматичне зварювання*, № 11, C. 52-56. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/as2022.11.08</u>.

13. Борисов Ю.С., Вігілянська Н.В., Коломицев М.В., Янцевич К.В., Бурлаченко О.М., Цимбаліста Т.В. (2022). Формування композиційних покриттів

методом надзвукового плазмового напилення порошків на основі інтерметаліду TiAl з неметалевими тугоплавкими сполуками SiC та Si₃N₄. *Автоматичне зварювання*, № 6, С. 17-22. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/as2022.06.03</u>.

14. Строгонов Д.В., Коржик В.М., Цзянлун I, Тунік А.Ю., **Бурлаченко О.М.**, Альошин А.О. (2022). Вплив параметрів процесу плазмоводугової сферодизації струмопровідного дроту із низьковуглецевої сталі на гранулометричний склад отриманих порошків. *Сучасна електрометалургія*, №3, С.29–37. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/sem2022.03.05</u>.

15. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., **Бурлаченко О.М.**, Цимбалистая Т.В., Васильковская М.А., Биба Є.Г. (2021). Композиційні порошки на основі аморфізуючого сплаву FeMoNiCrB з добавками тугоплавких сполук для газотермічного нанесення покриттів. *Автоматичне зварювання*, № 11, С. 44-53. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/as2021.11.08</u>.

16. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Вігілянська Н.В., Дем'янов І.А., **Бурлаченко О.М.** (2021). Електродугове напилення інтерметалідних Fe–Al покриттів з використанням різнорідних суцільних та порошкових дротів. *Автоматичне зварювання*, № 3, С. 17-22. DOI: <u>https://doi.org/10.37434/as2021.03.03</u>.

17. Ageev M., Solovuch E., Lopata V., **Burlachenko O**., Vihilianska N. (2021). Study influence factors of the spraying process on the properties of electric arc spraying coatings. *Problems of Tribology*, 26(1/99), pp. 74–83. DOI: https://doi.org/10.31891/2079-1372-2021-99-1-74-83.

18. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., **Бурлаченко А.Н.**, Цымбалистая Т.В., Сендеровски Ц. (2017). Структура и свойства легированных порошков на основе интерметаллида Fe₃Al для газотермического напыления, полученных методом механохимического синтеза. *Автоматическая сварка*, № 9, С. 40-47. DOI: https://doi.org/10.15407/as2017.09.06.

19. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Астахов Е.А., Цимбалистая Т.В., Бурлаченко А.Н., Васильковская М.А., Кильдий А.И. (2017). Детонационные покрытия из порошков интерметаллидов системы Fe–Al, полученных методом

механохимического синтеза. *Автоматическая сварка*, №4, С. 25-31. DOI: https://doi.org/10.15407/as2017.04.05.

20. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Астахов Е.А., **Бурлаченко А.Н.**, Ипатова З.Г., Горбань В.Ф. (2014). Детонационные покрытия из композиционного порошка ферромолибден–карбид кремния, полученного методом механохимического синтеза. *Автоматическая сварка*, № 3, С.28-35.

Статті в іноземних наукових фахових виданнях:

21. Strohonov D., Tereshchenko O., **Burlachenko O.**, Korzhyk V., Ganushchak O., Konoreva O. (2024). The technology of plasma-arc atomization of current-carrying solid wires for titanium powder production. *Sciences of Europe*, № 147, pp. 116–119. DOI: <u>https://doi.org/10.5281/zenodo.13382721</u>.

22. Tereshchenko O., **Burlachenko O.**, Strohonov D., Korzhyk V., Demianov O. (2024). Analysis of the process of plasma-arc atomization of wires to produce spherical granulated powder materials. *Colloquium-journal*, №22 (215), pp.20-23. DOI: https://doi.org/10.5281/zenodo.13293958.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

23.Kryvtsun I., Korzhyk V., Gao Sh., Strohonov D., **Burlachenko O.**, Wang X., Demianov O. Analysis of the peculiarities of the melting and atomization processes of current-carrying compact and flux-cored wires in plasma arc-spherodization. Матеріали міжнародної конференції «*Зварювання та споріднені технології*» (WRT 2024), 7-10 жовтня 2024, Яремче, Україна, pp....

24.Senderowski C., Vigilianska N., **Burlachenko O.**, Zasada D. Effect of structure ordering on the abrasive wear of Fe-Al (B2) type intermetallic coatings after D-gun spraying and high-temperature annealing. 5th International Conference on *Materials Design and Applications*, July 4-5, 2024, Porto, Portugal, p. 124.

25.**Burlachenko O.**, Vigilianska N., Senderowski C. Cermet powders based on TiAl intermetallide for thermal spraying. 8th International Materials Science Conference *HighMatTech*-2023, October 2-6, 2023 Kyiv, Ukraine, p. 56.

26.Коржик В.М., Гринюк А.А., Хаскін В.Ю., Войтенко О.М., Бурлаченко О.М., Хуан О.О. Плазмово-дугові технології адитивного наплавлення (3D друку)

просторових металевих виробів: досвід застосування і нові можливості. Науковотехнічна конференція *сучасні напрями розвитку адитивних технологій*, 27 листопада 2023, Київ, 47с. С.13.

27.Коржик В.М., Строгонов Д.В., **Бурлаченко О.М.**, Войтенко О.М. Тенденції розвитку плазмово-дугових технологій отримання сферичних гранул і порошків для адитивного виробництва і гранульної металургії. Науково-технічна конференція *Сучасні напрями розвитку адитивних технологій*, 27 листопада 2023, Київ, Україна. С.14.

28.Коржик В.М., Строгонов Д.В., Бурлаченко О.М., Грищенко О.П., Щерецький В.О. Застосування технології плазмового-дугового розпилення прутків та дротяних матеріалів на зворотній полярності. *Зварювання та технічна діагностика для відновлення економіки України*: Тези допов. наук. конф. під ред. О.Т. Зельніченка. Київ: Міжнародна Асоціація «Зварювання», 17 листопада 2022. 66 с. С.39.

29.Коржик В.М., Бурлаченко О.М., Вігілянська Н.В., Грищенко О.П., Коломицев М.В., Строгонов Д.В., Дем'янов І.А. Інтерметалідні покриття системи Fe–Al, які отримані методами газотермічного напилення. Зварювання та технічна діагностика для відновлення економіки України: Тези допов. наук. конф. під ред. О.Т. Зельніченка. Київ: Міжнародна Асоціація «Зварювання», 17 листопада 2022. 66 с. С.38.

30. Vigilianska N., **Burlachenko O.**, Kolomytsev M., Grishchenko O. Investigation of the influence of supersonic plasma spraying parameters on the microstructure of CoNiCrAlY-coatings. *Science, innovations and education: problems and prospects*. Proceedings of the 7th International scientific and practical conference. CPN Publishing Group, February 9-11, 2022, Tokyo, Japan, pp. 196-201.

31.Vigilianska N., **Burlachenko O.**, Grishchenko O. Plasma sprayed nanocomposite coating of the FeTi-SiC system. Proceedings of the scholarly abstracts *«European Academy of Science and Research»*, January 16, 2022, Hamburg, Germany, p. 7.

32.Мікосянчик О.О., Шамрай В.Б., Кулижський В.М., Бурлаченко О.М.,

Лопата В.Н. Підвищення зносостійкості деталей сільскогосподарських машин. *Якість, стандартизація, контроль: теорія та практика*: Матеріали 21-ї Міжнародної науково-практичної конференції, 06–10 вересня 2021 р., м. Одеса. Київ: АТМ України, 2021. С.53-55.

33.Бурлаченко О.М., Вігілянська Н.В., Грищенко О.П. Керметні плазмові покриття з аморфною структурою. Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС – 2021) : матеріали тез доповідей XI міжнародної науково-практичної конференції, Чернігів, 26–27 травня 2021. У 2 т. Т. 2, С. 60.

34.Polishchuk D. V., **Burlachenko O. M.**, Stepanchuk A. M. Impact of wear resistance method abrasive wear covering from powder composition FeCrMoNiB-(Ti, Cr)C obtained mechanical alloying. Міжнародна наукова конференція «*Матеріали для роботи в екстремальних умовах* – 9», 18–19 грудня 2019, Київ, Україна, С. 59-61.

35.Polishchuk D.V., **Burlachenko O.M.**, Stepanchuk A.M. Preparation of composition powders by mechanical alloys and coatings. 6th International Conference *«HighMathTech»*, October 28-30, 2019, Kyiv, Ukraine, p.165.

36.Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Бурлаченко А.Н., Вигилянская Н.В., Цимбалистая Т.В., Рупчев В.Л. Порошки для газотермического напыления покрытий, полученные методом обработки в высокоэнергетических шаровых мельницах. Міжнародна конференція «Зварювання та Споріднені Технології -Сьогодення і Майбутнє», 5-6 грудня 2018, Київ, Україна, С. 84-85.

37.Борисов Ю.С., Борисова А.Л., **Бурлаченко А.Н.** Structure and properties of thermal sprayed coatings based on Fe-Al system intermetallics. 6TH International Samsonov Conference *«Material Science of Refractory Compounds»*, May 22-24, 2018, Kyiv, Ukraine). p. 155.

38.Борисова А.Л., Тимофеева И.И., Васильковская М.А., Бурлаченко А.Н., Цымбалистая Т.В. Фазовые и структурные превращения при формировании порошков интерметаллидов системы Fe-Al методом МХС. 4-я международная Самсоновская конференция «*Материаловедение тугоплавких соединений*», 21-23 мая 2014, Киев, Украина, С. 106. 39.Борисов Ю.С., Рупчев В.Л., Бурлаченко А.Н., Борисова А.Л., Адеева И., Туник А.Ю. Композиционные порошки для ГТН Fe-Cr-SiC, полученные методом МХС. Структура и свойства. Международная конференция «*Сварка и родственные технологии – настоящее и будущее*», 25-26 ноября 2013, Киев, Украина, С. 166-167.

40.Бурлаченко А.Н. Получение композиционных порошков системы «Ферросплав-SiC» для газотермического напыления покрытий методом механохимического синтеза. VII Всеукраїнська науково-технічна конференція молодих учених та спеціалістів «Зварювання та спорідненні процеси і технології», 22-24 мая 2013, Киев, Украина, С. 87.

41.Борисов Ю.С., Астахов Е.А., Борисова А.Л., Кильдий А.И., Рупчев В.Л., Адеева Л.И., **Бурлаченко А.Н.**, Вигилянская Н.В., Туник А.Ю. Структура и фазовый состав детонационных композиционных покрытий из композиционного порошка FeTi-SiC, полученного методом механохимического синтеза. III Международная Конференция «*HighMatTech*», 3-7 октября 2011, Киев, Украина, С. 399.

42.Борисов Ю.С., Астахов Е.А., Ипатова З.Г., Рупчев В.Л., Бурлаченко А.Н., Янцевич К.В. Коррозионная стойкость детонационных покрытий системы Fe-Cr-SiC в различных агрессивных средах. Х міжнародна конференція-виставка «Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів», 8-11 червня 2010, Львів, Україна, С. 27.

43.Спосіб плазмово-дугового напилення покриттів струмопровідним дротом. Патент КНР на винахід CN114351078B China: C23C 4/134 (2016 .01), C23C 4/131(2016 .01), C23C 4/06 (2016 .01) / Ван Сюебін, Коржик В., Ле Вангун, Чжан Ханг, Хаскін В., Фіалко Н., Дем'янов О., Щерецький В., Строгонов Д., Бурлаченко О. №. CN202111581484.X; зареєстровано: 22.12.2021; опубліковано: 22.03.2024.

44.Спосіб гібридного плазмово-електродугового розпилення дротяних матеріалів. Патент КНР на винахід CN115740471A China: B22F 9/08 (2006 .01), B22F 1/052 (2022 .01) / Сюй Мучжун, Коржик В., Чао Тін, Лю Цзіган, Строгонов Д., Бурлаченко О., Дем'янов О. №. CN202211660902.9; зареєстровано: 23.12.2022; опубліковано: 07.03.2023.