

УДК 621.791.92.

Смирнов І. В., Кузнецов В. Д., Шаповалов К. П., Черний А. В.

ЗАСТОСУВАННЯ НАНОПОРОШКІВ ОКСИДІВ ПРИ ЗВАРЮВАННІ ТА ПЛАЗМОВОМУ НАПИЛЕННІ ПОКРИТТІВ

Одним з ефективних способів керування структурою, підвищення механічних і фізичних властивостей зварювальних швів, наплавлених і напилених покриттів вважається введення в матрицю добавок наноконпонентів. Серед перспективних для практичного застосування це різні види нанопорошків оксидів, карбідів, нітридів металів. Залежно від типу наночастинок, їх морфології, розміру та способу введення в матеріал шва або покриття можна одержувати композиційні матеріали із заданими властивостями.

Основне завдання застосування нанопорошків при зварюванні зводиться до вибору тугоплавких сполук і способу їх введення у зварювальну ванну. Так, у роботі [1] досліджені процеси лазерного зварювання із застосуванням нанопорошкових інокуляторів, якими слугували TiN, TiC, Y₂O₃, а також їх суміші, плаковані хромом. Підготовлена композиція наносилася у вигляді суспензії на поверхню пластин, які зварювали, що дозволяло підвищити швидкість зварювання при тій же потужності променя за рахунок збільшення коефіцієнта поглинання інтенсивності лазерного випромінювання. У роботі [2] представлений спосіб зварювання із введенням мікрогранул нікелю, що містять нанодисперсні частинки монокарбіду вольфраму, в покриття промислових зварювальних електродів. У процесі зварювання такими електродами мікрогранули з покриттів, частково оплавляючись на границі високотемпературної зони дуги, потрапляють у зварювальну ванну. У результаті відбувається модифікування наплавленого металу, поліпшення ударної в'язкості та твердості металу шва. В [3] представлений спосіб електрошлакового зварювання із введенням наноструктурованих компонентів у зварювальну ванну за допомогою переплаву додаткового трубчастого електроду на нікелевій основі, внутрішня порожнина якого заповнювалася нанопорошком карбонітриду титану. У результаті відбувається подрібнення зерна в структурі зони термічного впливу і підвищення властивостей металу шва. Позитивний вплив нанокарбідів титану на формування структури та властивостей зварного шва низьколегованих високоміцних сталей також показана в роботах [4, 5], наночастинки вводили у зварювальну ванну за допомогою порошкового дроту, який безпосередньо підключали до зварювального кола або закладали у розроблення кромки. В [6] представлений спосіб механізованого зварювання у середовищі захисних газів плавким електродом з композиційним покриттям, що містить частинки нанопорошку. Обробку поверхні дроту здійснювали в електролітах з нанопорошком міді. При такій технології відбувається поліпшення властивостей дуги, підвищення продуктивності процесу зварювання і властивостей зварних з'єднань. Різні способи введення нанопорошків у зварювальну ванну представлені в [7], де у всіх випадках відбувається модифікування наплавленого металу, але найбільш ефективним є розміщення никелькарбідних гранул у тонкому поверхневому шарі покриття зварювальних електродів.

Сучасний стан досліджень в галузі газотермічних покриттів із застосуванням нанопорошків презентовано в роботах [8–10]. Основними перевагами даного підходу є можливість нанесення тонких зносостійких композиційних покриттів з поліпшеними трибологічними характеристиками, а також забезпечення високої адгезії до поверхні основи. Наприклад, дослідження трибологічних характеристик детонаційних покриттів з наноструктурованих (з розміром зерна карбіду вольфраму 17 нм) і грубозернистих порошків твердих сплавів на основі карбіду вольфраму з кобальтом показали, що наноструктуровані покриття витримують граничне навантаження до руйнування, на 20 % вище, а коефіцієнт тертя на 40–50 % менше, ніж у грубозернистого покриття [11]. Методом плазмового нанесення і лазерного оплавлення

отримані зносостійкі металокерамічні покриття з ультрадисперсною зміцнювальною фазою оксиду алюмінію для важконавантажених вузлів трибоспрямижень. За критеріями зносостійкості, задиристійкості та антифрикційності дані покриття значно ефективніше твердого електролітичного хромування, а за економічними показниками в умовах серійного виробництва та за екологією процесу суттєво кращі [12].

Таким чином, основні тенденції та перспективи у створенні нових зварювальних, порошкових матеріалів і покриттів, на думку більшості дослідників, пов'язані з досягненням або створенням у них нано- або ультракристалічної структури.

Метою роботи є оцінка можливостей застосування нанопорошків для модифікування зварювальних швів і газотермічних покриттів, а також виявлення впливу наночастинок на поліпшення структури та властивостей композиційних матеріалів.

Для поетапного досягнення поставленої мети були проаналізовані можливі методи введення нанодисперсних тугоплавких порошків у зварювальну ванну та покриття з врахуванням того факту, що при проходженні скрізь високотемпературну зону плазми дуги може відбутися деактивація наночастинок порошку. Для збереження активності, наночастинок необхідно прикріплювати до мікрочастинок, що може бути зроблено за допомогою механохімічної обробки порошкової суміші у спеціальних високоенергонапружених планетарних млинах. Механічна енергія, яка передається порошку під час такої обробки, сприяє утворенню міцних хімічних зв'язків між макро- і наночастинами. Підготовлений таким способом порошок надалі пресувався і спікався у вигляді стрижнів певного діаметра та довжини, які закладалися в розроблення крайок перед зварюванням. В процесі зварювання частинки нанопорошку не проходять скрізь дугу і потрапляють у зварювальну ванну без високотемпературного впливу [12].

У якості нанопорошків використовували оксиди Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 і комплексний оксид системи $Al_2O_3-ZrO_2-YO_2$ фракцією 50 нм отримані криохімічним методом. Основними перевагами даного методу є можливість одержання гранульованих матеріалів зі строго контрольованим розміром частинок і високим ступенем хімічної однорідності; одержання порошків з аномально високою питомою поверхнею, а також гідрофобних хімічних речовин і матеріалів з високою стабільністю в умовах тривалого збереження.

Процес зварювання здійснювали з застосуванням зварювального апарату АДФ 231 і напівавтомату КП 004В3 у суміші газів 72%Ar+28%CO₂. Режим зварювання: струм $I = 170-180$ А, напруга дуги $U = 25-27$ В, швидкість зварювання $V = 12,5$ м/рік, витрати газу 8-9 л/год.

Результати експериментів показали, що у вихідних умовах, без введення наноксидів, у металі шва формується структура, основними складовими якої є виділення полігонального фериту, голчастого і пластинчастого з упорядкованими та неупорядкованими фазами. Особливістю такої структури є наявність великих грубопластинчастих утворень переважно голчастого фериту (ГФ) по границях зерен (рис. 1, а). Мікротвердість складових змінюється відповідно від 145 до 187 МПа.

При введенні нанопорошку ZrO_2 або комплексного наноксиду, формується дисперсна структура голчастого фериту та фериту з неупорядкованими вторинними фазами (рис. 1, б). Мікротвердість складових змінюється відповідно від 189 до 202 МПа.

Мікроструктура металу шва при введенні нанопорошку оксиду Al_2O_3 і TiO_2 має здрібнену дисперсну структуру, яка переважно складається з верхнього бейніту, частково нижнього та голчастого фериту (рис. 1, в, г). Мікротвердість складових становить 264-304 МПа.

Важливою характеристикою, яка визначає можливість одержання дрібнозернистої мікроструктури з високою частиною ГФ, є кількість включень, які можуть слугувати центрами зародження фериту в сталі. Для оцінки впливу включень на формування структури зварних швів проведені спеціальні дослідження з вивчення їх хімічного складу, розмірів і щільності виділень у металевій матриці. Було встановлено, що у випадку введення в розплав зварювальної

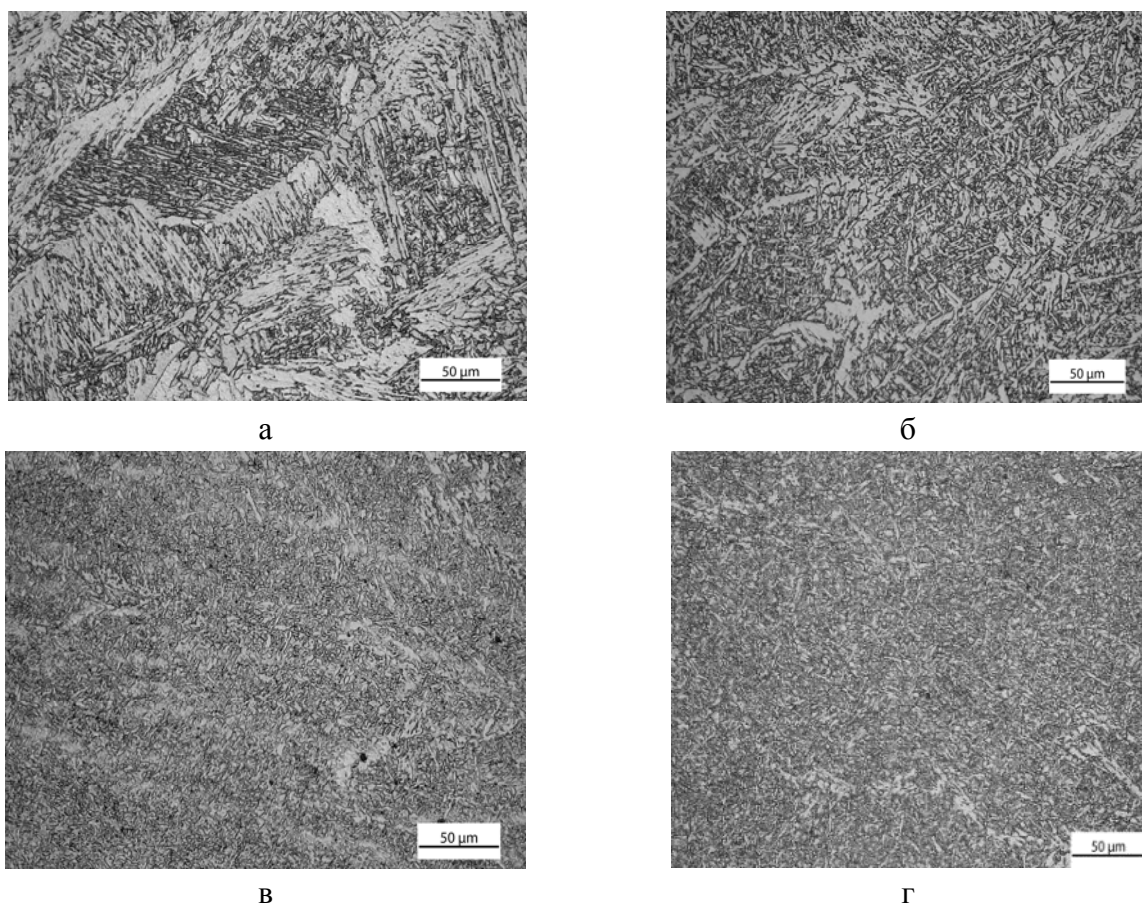


Рис. 1. Мікроструктура вихідного шва при введенні комплексного нанопорошку у кількості 0,5 об. %:

а – до введення; б – при введенні ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-YO}_2$); в – при введенні Al_2O_3 ; г – при введенні TiO_2

ванни наноксидів, середньостатистичне значення кількості неметалічних включень відповідає 30 на площі 324 мкм, тобто 1 включення зустрічається в середньому на відрізку довжиною 10 мкм [13]. Таким чином, аналіз мікроструктур свідчить про істотний вплив наноксидів, як на структуроутворення, так і на характер виділення фаз та їх розміри. Введення нанопорошку у зварний шов змінює процес зародкоутворення, який відбувається на нанорозмірних частинках на границі контакту трьох фаз (наночастица – зародок – розплав) і різко змінює будову та величину (морфологію та дисперсність) зерна, що зростає. Структура шва замість голчато-дендритної стає квазірівноважною і дрібнодисперсною. Зменшується розмір неметалічних включень, відповідно підвищуються механічні властивості (міцність і пластичність) металу шва, зростає в кілька раз відносно подовження, збільшуються межа міцності та границя текучості.

Наявність наночастинок у металі шва фіксується методами рентгеноструктурного аналізу, при цьому по мірі збільшення концентрації наночастинок збільшується як інтенсивність дифракційного максимуму, так і величина областей когерентного розсіювання фази з введеного оксиду (рис. 2).

Отримані дані по структурних змінах, особливостях стану фазових виділень в умовах зварювання із введенням у зварювальну ванну наноксидів є об'єктивною підмогою для зміни механічних властивостей металу швів. Зміна твердості притаманно всім дослідним зразкам, при цьому максимальне підвищення твердості до 270 НV спостерігається в металі шва, у випадку введення наноксиду алюмінію в кількості 0,5 % об'ємних часток.

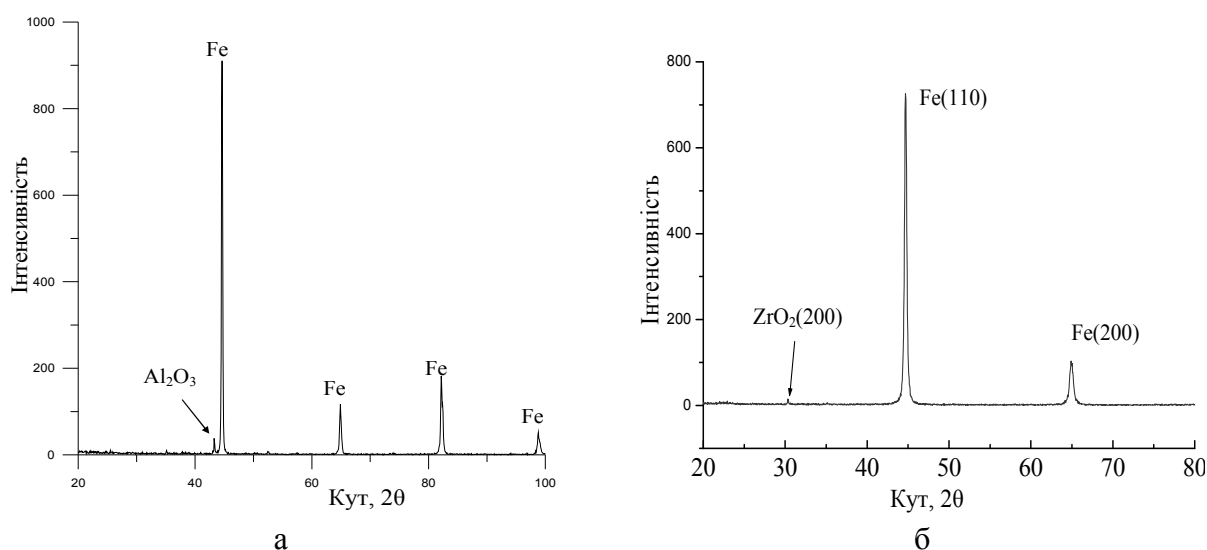


Рис. 2. Дифрактограма зварного шва з додаванням нанопорошку: а – з додаванням Al_2O_3 ; б – з додаванням ZrO_2

Дослідна перевірка проводилася на Новокраматорському машинобудівному заводі при механізованому зварюванні сталі А-514, яка використовується для виготовлення корпусів роторів тягодуттєвих насосів. Результати заводських механічних випробувань приведені в табл. 1.

Таблиця 1
Результати механічних випробувань при зварюванні сталі А-514 дротом 09Г2С

№ з/п	Межа текучості, σ_T , МПа	Межа міцності, σ_B , МПа	Відносне подовження, %	Відносне звуження, %	Ударна в'язкість, КСВ, КДж/м ²
Без нанодобавок	357	542	21	61	4,6
З наноксидом TiO_2	514	647	12	54	9,3
З наноксидом Al_2O_3	535	668	17	60	4

Як свідчать дані табл. 1 спостерігається зростання як межі текучості, так і міцності при введенні у зварювальну ванну наноксидів титану та алюмінію. Найбільш суттєвий вплив на ці показники оказує наноксид алюмінію, збільшуючи межу текучості на 178 МПа і межу міцності на 126 МПа.

Як зазначалось, ефективним для покращення фізико-механічних властивостей газотермічних покриттів є введення нанорозмірних оксидів, до яких належить аеросил (SiO_2) та його похідні (алюмоаеросил $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, титан аеросил $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$), які мають розвинені поверхневі сіланольні та силоксанові зв'язки. Присутність аеросилів у вихідному порошковому матеріалі сприяє збільшенню поверхневої енергії, що позитивно відображається на стадіях формування покриття, наслідком чого є підвищення експлуатаційних властивостей покриття, незважаючи на те, що вміст наночастинок по масі складає всього доли відсотка. Як матрицю застосовували оксид титану, та сплав CuAl , які широко застосовується в зносостійких та антифрикційних покриттях.

Приготування гомогенної порошкової суміші з макро- та наночастинок також проводили за допомогою планетарного млину. Комплексні оксиди з розвинутою поверхнею в процесі механохімічної обробки переходять в активований стан і приєднуються до частинок інших елементів, утворюючи фізичні зв'язки між компонентами покриття. Під час плазмового наплення порошкової суміші покриття формуються з продуктів реакції компонентів, які взаємодіють, як під час руху частинок, так і на поверхні основи.

Напилення порошкової суміші здійснювали за допомогою плазмотрону з винесеною дугою і додатковим обдуванням плазмового струменя концентричним потоком захисного газу. Як плазмоутворювальний і захисний газ використовували аргон. Робочий струм встановлювався в межах 80–100 А, напруга 50–60 В, витрати газу 2–3 л/хв при діаметрі сопла 2 мм. Завдяки конструкційним особливостям та встановленим режимам, формувалася близький до ламінарного плазмовий струмінь із подовженою високотемпературною ділянкою, що забезпечує кращі умови для перенесення наночастинок у напилене покриття.

При напиленні створених композиційних частинок, а саме під час взаємодії з поверхнею основи протікають стандартні фізико-хімічні процеси, але в специфічних умовах через нанорозмірні складові. Деформація частинок порошку здійснюється в умовах більшої в'язкості та щільності, у результаті комплексні оксиди при ударі зосереджуються на границях зерен, що підтверджується розподілом Al та Si у структурі покриття на основі системи CuAl+TiO₂-SiO₂ (рис. 3).

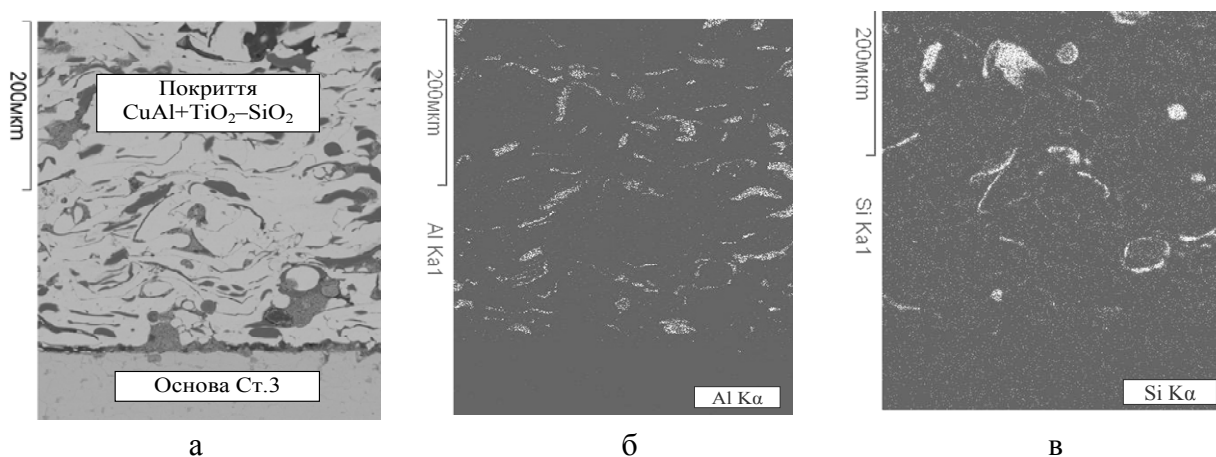


Рис. 3. Мікроструктура плазмового покриття системи CuAl+TiO₂-SiO₂ на сталі Ст.3 по перерізу покриття в характеристичному Kα випромінюванні: а – загальний вид; б – з розподілом Al; в – з розподілом Si

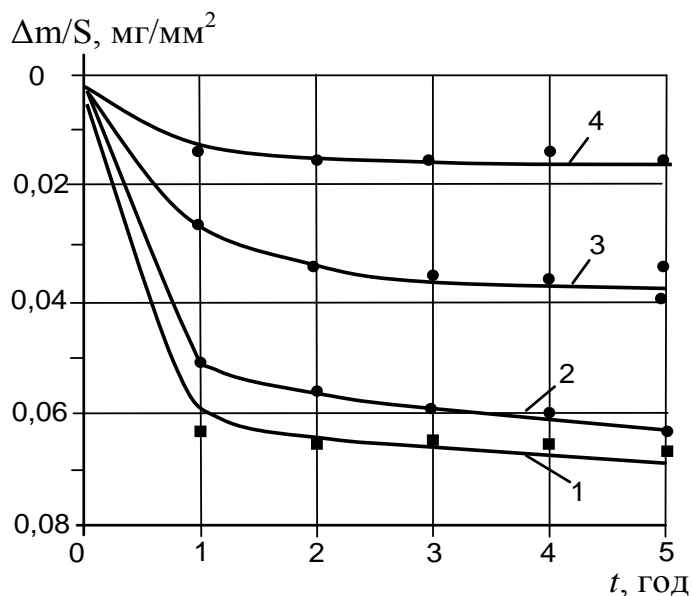


Рис. 4. Кінетика зношування плазмових покриттів, отриманих при напиленні порошків: 1 – CuAl; 2 – CuAl+TiO₂-SiO₂; 3 – TiO₂; 5 – TiO₂+Al₂O₃-SiO₂

Отримані покриття досліджували на кінетику зношення, при цьому було встановлено, що застосування нанопорошку алюмоаеросилу забезпечує підвищення зносостійкості плазмових покриттів на основі оксиду титану в 1,8–2 рази. Підвищення зносостійкості на 20–30 % спостерігалось також при додаванні до складу порошкової суміші на основі CuAl нанопорошку титанаеросилу (рис. 4). У всіх випадках на початковому етапі тертя відбувається притирання матеріалів, що супроводжується втратою маси, після чого зношення стабілізувалося.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що застосування нанопорошків оксидів Al_2O_3 , TiO_2 та SiO_2 у кількостях долі відсотка для керування структурою та механічними властивостями композиційних матеріалів є ефективним, як при електродуговому зварюванні так і при плазмовому напиленні. Розроблені певні схеми введенні наночастинок металеву матрицю, при яких зберігається склад і активність нанопорошків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Черепанов А. Н. Лазерная сварка стали с титановым сплавом с применением промежуточных вставок и нанопорошковых индукторов / А. Н. Черепанов, Ю. В. Афонин, А. М. Оришич // Тяжелое машиностроение. – 2009. – № 8. – С. 24–26.
2. Соколов Г. Н. Влияние нанодисперсных карбидов WC и никеля на структуру и свойства наплавленного металла / Г. Н. Соколов, А. С. Трошков, В. И. Лысак [и др.] // Сварка и Диагностика. – 2011. – № 3 – С. 36–38.
3. Еремин Е. Н. Применение наночастиц тугоплавких соединений для повышения качества сварных соединений из жаропрочных сплавов / Е. Н. Еремин // Омский научный вестник. – 2009. – № 3. – С. 63–67.
4. Головки В. В. Влияние нановключений на формирование структуры металла швов ферритно-бейнитных сталей (Обзор) / В. В. Головки, Г. М. Григоренко // Збірник наукових праць НУК. – № 4. – 2011.
5. Походня І. К. Дослідження впливу нанорозмірних карбідів титану на формування мікроструктури та властивостей зварного шва / І. К. Походня, В. В. Головки, С. М. Степанюк, Д. Ю. Єрмоленко // ФХММ. – 2012. – № 6. – С. 68–75.
6. Паршин С. Г. MIG-сварка стали с применением наноструктурированных электродных материалов. / С. Г. Паршин // Сварочное производство. – 2011. – № 10. – С. 27–31.
7. Соколов Г. Н. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама / Г. Н. Соколов, П. В. Лысак, А. С. Трошков, П. В. Зорин, С. С. Горемыкина, А. В. Самохин, Н. В. Алексеев, Ю. В. Цветков // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – № 6. – С. 41–47.
8. Berndt C. Thermal spray processing of nanoscale materials II – Extended abstracts / C. Berndt // Journal of thermal spray technology. – Volume 10 (1). – 2001. – P. 147–182.
9. Fauchais P. From powders to thermally sprayed coating / P. Fauchais, G. Montanov, G. Bertrand // Journal of thermal spray technology. – Volume 19 (1-2). – 2012. – P. 56–80.
10. Левашиов Е. А. Перспективы применения наноструктурных материалов в технологиях СВЧ и инженерии поверхности / Е. А. Левашиов // Тезисы докладов 2-ого научно-технического семинара «Наноструктурные материалы – 2002 : Беларусь – Россия». – М. – 2002. – С. 19.
11. Лякишев Н. П. Наноматериалы конструкционного назначения / Н. П. Лякишев, М. И. Алымов // Российские нанотехнологии. – т. I. – № 1,2. – 2006. – С. 71–81.
12. Смирнов Н. И. Междунар. конф. Нанотехнологии и их влияние на трение, износ и усталость в машинах / Н. И. Смирнов – М. : ИМАШ. – 2004. – С. 11.
13. Вплив модифікування наночастинками оксидів на структуроутворення зварних швів низьколегованих сталей / В. Д. Кузнецов, І. В. Смирнов, Д. В. Степанов, К. П. Шаповалов // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». Луцьк. – 2013. – Випуск № 41 Ч. 2. – С. 61–68.