



ПЛАЗМЕННЫЕ АЛЮМОКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Ю. С. БОРИСОВ, д-р техн. наук, **В. Ф. ГОЛЬНИК**, канд. хим. наук, **З. Г. ИПАТОВА**, **И. В. МИЦ**, инженеры
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины),
А. Г. СААКОВ, канд. техн. наук, **В. А. СААКОВ**, инж. (НПП «ТОПАС», г. Киев)

Разработаны плазменные алюмокерамические покрытия, получаемые при напылении композиционных порошков (смесь алюминия с титаном железа). Установлено, что в процессе плазменного напыления формируется покрытие с образованием включений интерметаллидов с микротвердостью ≈ 11000 МПа. Максимальной прочностью сцепления (45...50 МПа) обладает алюмокерамическое покрытие из композиционных порошков с 35...45, наибольшей стойкостью к газообразивному износу — с 25 мас. % FeO·TiO₂ (при всех углах атаки абразива). Плотность тока коррозии покрытия из композиционных порошков с 45 мас. % FeO·TiO₂ в морской воде минимальна ($4,0 \cdot 10^{-7}$ А/см²). Износ при трении скольжения в 10 раз ниже для трибопары (сталь 30ХГСА+покрытие) с 45 мас. % FeO·TiO₂.

Ключевые слова: плазменное напыление, алюмокерамические покрытия, композиционные порошки, экзотермическое взаимодействие, ДТА, структура покрытий, прочность сцепления, газообразивный износ, коррозионная стойкость, износостойкость, защита трубопроводов

В последние годы широкое распространение получили газотермические покрытия на основе алюминия и его сплавов. Применение последних для нанесения антикоррозионных покрытий объясняется низкой температурой плавления алюминия, устойчивостью в различных агрессивных средах и более низким, чем у стали, электрохимическим потенциалом [1]. Высокие антикоррозионные характеристики алюминиевых покрытий обеспечивают их долговременную стойкость в атмосфере промышленных городов и поселков, морской воде, железобетонных конструкциях и др. [2]. Однако характерной особенностью таких покрытий является их низкая стойкость против истирания. Для повышения износостойкости в работе [3] описано использование смеси алюминия с оксидом алюминия.

В настоящей работе рассмотрены композиционные порошки (КП) алюминия и FeO·TiO₂, разработана плазменная технология их напыления; проведен комплекс исследований свойств покрытий (прочность сцепления, газообразивный износ, коррозионная стойкость в морской воде и износостойкость в условиях трения скольжения), которые сопоставлены с плазменным покрытием из чистого алюминия.

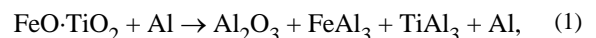
В качестве материалов для напыления выбраны КП алюминия с 10, 15, 25, 35 и 45 мас. % FeO·TiO₂. Выбор FeO·TiO₂ обусловлен тем, что при реакции его взаимодействия с алюминием выделяется теплота. Сама реакция может протекать в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Выделение этого дополнительного теп-

ла в процессе формирования покрытия является положительным моментом, влияющим на его плотность и прочность сцепления с основой.

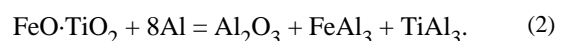
При взаимодействии алюминия с FeO·TiO₂ могут образовываться интерметаллиды в соответствии с диаграммой состояния систем Fe–Al, Fe–Ti, Ti–Al.

По диаграмме состояния системы железо–алюминий установлено наличие следующих интерметаллидов: Fe₃Al; FeAl; FeAl₂; Fe₂Al₅ и FeAl₃, системы алюминий–титан — Ti₃Al; TiAl и TiAl₃, железо–титан — Fe₂Ti и FeTi [4].

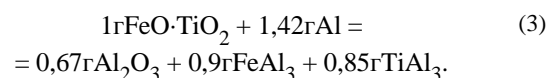
С целью сравнения КП из продуктов взаимодействия в системе Al–FeO·TiO₂ с напыленным покрытием из чистого алюминия выполнен термодинамический анализ, основной задачей которого являлась оценка адиабатического подъема температуры в результате экзотермического эффекта процесса взаимодействия. Учитывая, что такие смеси на начальных концентрациях FeO·TiO₂ содержат избыток алюминия, в качестве базовой реакции взаимодействия выбрана следующая:



или при стехиометрическом соотношении Fe·TiO₂ и Al:



Из массовых соотношений компонентов по реакции (2) следует балансовое соотношение массового содержания исходных компонентов и продуктов реакции:



На рис. 1 показано изменение состава продукта этого взаимодействия в зависимости от содержа-



ния $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ в исходной смеси. При достижении концентрации 41,3 мас. % $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ остаточный алюминий в продукте реакции исчезает.

Для расчета экзотермичности реакции использовали следующие значения теплоты образования соединений, кДж/моль [5]

$$\begin{aligned} \text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 - 1237,3; \text{Al}_2\text{O}_3 - 1575,5; \\ \text{FeAl}_3 - 111,5; \text{TiAl}_3 - 142. \end{aligned}$$

Исходя из этих данных, экзотермический эффект реакции (2) составляет

$$\begin{aligned} Q_{\text{экз}} &= 1575,5 + 111,5 + 142 - 1237,3 = \\ &= 591,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль FeO} \cdot \text{TiO}_2} \text{ или } 3,9 \cdot 10^3 \frac{\text{кДж}}{\text{кг FeO} \cdot \text{TiO}_2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Для оценки адиабатического подъема температуры $\Delta T_{\text{ад}}$ в качестве теплоемкости C_p использовали приближение Келли [6], т. е. $26,5n$ Дж/(моль·К), где n — число атомов в молекуле. Тогда теплоемкость отдельных продуктов реакции ($\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$) составит 0,981 (для Al); 1,299 (Al_2O_3); 0,775 (FeAl_3); 0,822 (TiAl_3).

Учитывая массовые соотношения компонентов в продуктах взаимодействия, согласно (3) получаем, что в результате введения 10 г $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ в смесь образуется 24,2 г продуктов реакции со следующей теплоемкостью:

$$C_p = 6,7 \cdot 1,299 + 9 \cdot 0,775 + 8,5 \cdot 0,822 = 22,66 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}). \quad (5)$$

Остаточный алюминий в количестве 100–2,42*m* (где *m* — содержание $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ в смеси, мас. %) имеет теплоемкость

$$C_p = 0,981 \cdot (100 - 2,42m) \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}). \quad (6)$$

Тогда теплоемкость продуктов реакции равна

$$\begin{aligned} C_p &= 2,266m + 0,981 \cdot (100 - 2,42m) \\ &= 98,1 - 0,108 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}). \end{aligned} \quad (7)$$

Исходя из полученных выражений для $Q_{\text{экз}}$ и C_p продуктов реакции, значение адиабатического подъема температуры в результате процесса взаимодействия составляет

$$\Delta T_{\text{ад}} = \frac{Q_{\text{экз}}}{C_p} = \frac{3,9m \cdot 10^3}{98,1 - 0,108m} \text{ (К)}, \quad (8)$$

или

$$\Delta T_{\text{ад}} = 40 \text{ мас. \% FeO} \cdot \text{TiO}_2 \text{ (К)}. \quad (9)$$

Для исследования процесса взаимодействия проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) трех составов смесей алюминия с 10, 25 и 45 мас. % $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ с использованием установки ВДТА-8М в гелии при постоянной скорости наг-

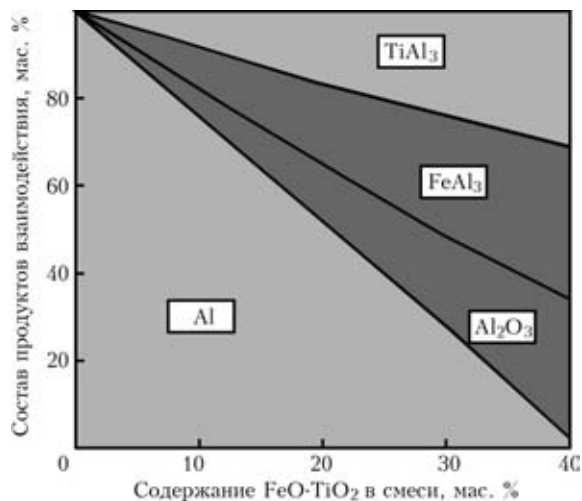


Рис. 1. Состав продуктов взаимодействия в смеси Al- $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$

рева (охлаждения) 80 °С/мин. Результаты ДТА приведены на рис. 2 для состава с 45 мас. % $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$. При увеличении количества $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ до 45 мас. % интенсивное протекание экзотермической реакции в смеси начинается при 800 °С. КП изготавливали в шнековом механическом смесителе СМ-1, в качестве связки использовали лаксапон марки НЦ-62.

Напыление покрытий осуществляли на установке плазменного напыления «Киев-7», используя в качестве плазмообразующего газа воздух и смесь воздуха с 5 % пропан-бутана. Оптимизацию технологического процесса напыления проводили по коэффициенту использования материала (КИМ) при переменных параметрах: расход плазмообразующего газа, дистанция напыления, мощности плазменной дуги. Установлено, что напыление смесью воздуха с 5 % пропан-бутана по сравнению с воздухом обеспечивает формирование более однородных покрытий в результате выравнивания профиля температур в радиальном сечении плазменной струи. Оптимальные параметры процесса плазменного напыления КП Al + $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ при использовании смеси воздуха с 5 % пропан-бутана приведены в табл. 1. Структуру покрытий исследо-

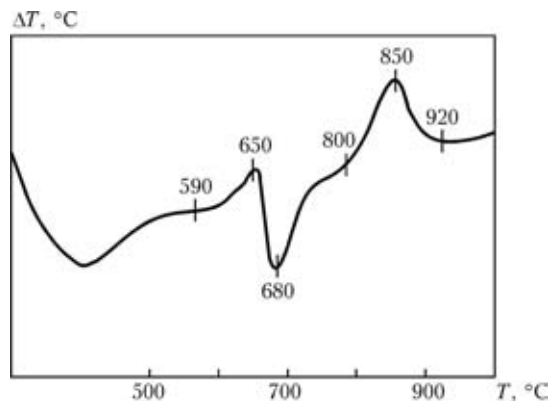


Рис. 2. Термограмма смеси алюминия и 45 мас.% $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$



Т а б л и ц а 1. Технологические параметры напыления покрытий

Состав КП	Сила тока, А	Напряжение, В	Дистанция напыления, мм	Расход газа, м ³ /ч	Расход порошка, кг/ч	КИМ
Al (10 % FeO·TiO ₂)	150	200	160	6,0	10,0	0,75
Al (15 % FeO·TiO ₂)	152	200	165	6,2	10,2	0,80
Al (25 % FeO·TiO ₂)	155	205	180	6,5	11,0	0,80
Al (35 % FeO·TiO ₂)	160	205	190	7,0	11,0	0,77
Al (45 % FeO·TiO ₂)	160	210	200	7,0	11,0	0,80

довали на оптическом микроскопе «Neophot-32», микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,49 МПа. Травление спиртовым раствором плавиковой кислоты выявляет границы зерен металлической матрицы. Форма зерен преимущественно ламелеобразная, мелкие зерна имеют в основном округлую форму. Среднее значение микротвердости металлической матрицы около 420, FeO·TiO₂ 5800, частиц интерметаллидов темно-серого цвета 11000 МПа. Интерметаллид, обнаруженный металлографическим анализом, представляет собой, вероятно, FeAl₃, микротвердость которого близка этому значению [7].

При определении прочности сцепления плазменных покрытий с материалом основы из стали 45 использовали методику «отрыва конусного штифта» [8]. Результаты исследований приведены в табл. 2. Для сопоставления в таблице приведены также результаты прочности сцепления покрытий, полученных из механических смесей аналогичного состава. Максимальную прочность сцепления с материалом основы имеет покрытие из КП, содержащее 35...45 мас. % FeO·TiO₂. Это может быть обусловлено тем, что в процессе напыления экзотермическая реакция восстановления FeO·TiO₂ алюминием протекает в большем объеме с повышением в исходной шихте содержания FeO·TiO₂, что приводит к повышению температуры частиц и, как следствие, интенсифицирует процесс их взаимодействия с основой [9]. Следует также отметить, что все исследованные покрытия по прочности сцепления с материалом основы превосходят алюминиевое покрытие в 2 и более раз. Кроме того, из данных таблицы следует, что покрытия

Т а б л и ц а 2. Прочность сцепления плазменных покрытий с материалом основы из стали 45

Состав КП	Прочность сцепления, МПа	
	композиционный порошок	механическая смесь
100 % Al	20...25	—
Al (10 % FeO·TiO ₂)	20...25	15...20
Al (15 % FeO·TiO ₂)	30...35	20...25
Al (25 % FeO·TiO ₂)	35...40	20...25
Al (35 % FeO·TiO ₂)	45...50	—
Al (45 % FeO·TiO ₂)	45...50	—

из механической смеси существенно уступают по прочности сцепления покрытиям из КП того же состава.

Испытания по определению износостойкости покрытий в условиях газоабразивного износа проводили на центробежном ускорителе ЦУК-3М при скорости вращения диска 6000 об/мин. В качестве абразива использовали кварцевый песок фракции менее 1 мм. Исследование износостойкости выполняли при углах атаки абразива 15, 30, 60 и 90°. Износ определяли по потере массы покрытия. Для сопоставления определяли износостойкость алюминиевых покрытий, напыленных плазменным способом. Результаты испытаний представлены на рис. 3. Там же приведен износ покрытий, отнесенный к 1 кг абразива.

Установлено, что лучшую износостойкость при всех углах атаки абразива имеет покрытие из КП, содержащее 25 мас. % FeO·TiO₂. Износ такого покрытия при разных углах атаки меньше, чем износ алюминиевого покрытия в 1,5...2,0 раза. При увеличении угла атаки абразива (см. рис. 3) износ всех исследованных покрытий уменьшается. Это может быть обусловлено тем, что покрытия пластичны и не происходит выкрашивания частиц при лобовом соударении абразива с покрытием. Повышенная износостойкость покрытия из КП с 25 мас. % FeO·TiO₂ может быть связана с тем, что в его структуре обнаружены включения частиц темно-серого цвета с микротвердостью около 11000 МПа. Наличие непрореагировавших частиц подтверждается результатами металлографического анализа, где после напыления обнаружены частицы алюминия и FeO·TiO₂.

Для изучения электрохимического поведения и коррозионной стойкости покрытий в качестве метода исследований выбран потенциостатический [10]. Исследования проводили с помощью электронного потенциостата П-5827М при комнатной температуре. Для сравнения использовали хлоросеребряный электрод. Перед проведением измерений образец с покрытием выдерживали в морской воде в течение часа для достижения постоянного значения потенциала коррозии, который измеряли при отсутствии поляризации покрытия. По поляризационным кривым графическим методом определяли скорость коррозии, выраженную

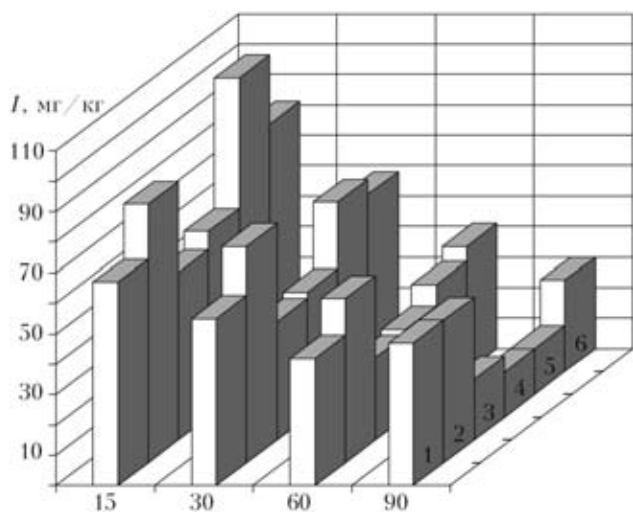


Рис. 3. Зависимость массового износа I алюмокерамических плазменных покрытий от угла атаки абразива: 1 — 100 % Al; 2 — Al (10 % FeO·TiO₂); 3 — Al (15 % FeO·TiO₂); 4 — Al (25 % FeO·TiO₂); 5 — Al (35 % FeO·TiO₂); 6 — Al (45 % FeO·TiO₂)

в единицах тока и потенциал коррозии [11] каждого вида покрытий путем экстраполяции тафелевских участков катодной и анодной поляризационных кривых до их взаимного пересечения. Электрохимические характеристики покрытий в морской воде приведены в табл. 3.

Скорость коррозии покрытий из КП с 35 и 45 мас. % FeO·TiO₂ в морской воде наиболее низкая, а покрытие из КП с 45 мас. % FeO·TiO₂ по коррозионной стойкости превосходит покрытие из алюминия в 1,6 раза. Кроме того, покрытие из КП с 35 мас. % FeO·TiO₂ имеет более электроотрицательный потенциал в морской воде, чем материал основы из Ст.3 (см. табл. 3) и это покрытие по отношению к последнему является протектором, т. е. электрохимически защищает сталь от коррозии.

Исследование покрытий на износостойкость в условиях трения скольжения проводили на машине трения УМТ-1 по схеме плоскость — плоскость в диапазоне нагрузок 2...4 МПа и скоростях скольжения в интервале 0,1...1,0 м/с. Длина пути трения при фиксированной нагрузке и скорости составляла 500 м. В качестве контртела использовали сталь 30ХГСА. Морскую воду подавали в зону трения капельным методом (30 капель в минуту). Через каждые 500 м проводили замер массового износа покрытия и контртела. Антифрикционные свойства покрытий оценивали по коэффициенту трения трибопары. В результате испытаний установлено, что при увеличении процентного содержания в покрытии FeO·TiO₂ увеличение удельной нагрузки и линейной скорости сопровождается стабилизацией интенсивности массового износа образца и уменьшением интенсивности массового износа контртела. Причем в испытываемом диапазоне нагрузок и скоростей мак-

Таблица 3. Электрохимические характеристики покрытий в морской воде

Состав КП	Потенциал коррозии, В	Скорость коррозии, А/см ²
100 % Al	-0,46	6,3·10 ⁻⁷
Al (10 % FeO·TiO ₂)	-0,48	6,6·10 ⁻⁷
Al (15 % FeO·TiO ₂)	-0,49	6,3·10 ⁻⁷
Al (25 % FeO·TiO ₂)	-0,48	6,3·10 ⁻⁷
Al (35 % FeO·TiO ₂)	-0,54	5,9·10 ⁻⁷
Al (45 % FeO·TiO ₂)	-0,49	4,0·10 ⁻⁷
Ст. 3 (материал основы)	-0,50	2,5·10 ⁻⁶

симальную износостойкость имеет алюминиевое покрытие из КП из алюминия с 45 мас. % FeO·TiO₂. Коэффициент трения трибопары с этим покрытием находится в диапазоне 0,3...0,5.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что алюмокерамические покрытия при содержании в КП 25...45 мас. % FeO·TiO₂ по своим эксплуатационным характеристикам превосходят алюминиевое покрытие. Такие покрытия могут быть рекомендованы для замены алюминиевых, что позволит путем формирования коррозионно-стойкого керметного покрытия и частичной замены алюминия на недорогой недефицитный FeO·TiO₂ повысить эксплуатационные характеристики и снизить стоимость покрытий. Это, в свою очередь, увеличит ресурс работы конструкций, деталей, узлов и механизмов с плазменными алюмокерамическими покрытиями, работающими в различных условиях эксплуатации. Так, алюмокерамические покрытия предназначены для защиты от износа и коррозии конструкций из черных металлов различного назначения, которые эксплуатируются в агрессивных средах с pH 2...12 и растворах солей трубопроводов, резервуаров, корпусов судов, мостов и эстакад, портовых и других гидротехнических сооружений, нефтяных платформ и др. Алюмокерамическое покрытие защищает от коррозии сварные швы и повышает их сопротивление зарождению коррозионно-усталостных трещин [12].

Практический опыт реализации технологии нанесения алюмокерамических покрытий на предприятии ОАО «АКОР» (Россия, г. Ульяновск) накоплен НПП «ТОПАС». Выпускаемые ОАО «АКОР» трубы диаметром 57...820 мм с алюмокерамическим покрытием и соединительные детали к ним предназначены для строительства тепловых сетей, инженерных коммуникаций и других трубопроводов и не требуют дополнительной катодной защиты. Оценочная продолжительность срока службы трубопроводов с алюмокерамическим покрытием составляет не менее 30 лет.



Выводы

1. Взаимодействие между алюминием и $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ протекает с выделением тепла, пропорционального количеству $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$. Процесс взаимодействия может протекать в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

2. На основании металлографического и микродюрOMETрического анализа установлено, что покрытие состоит из алюминиевой матрицы с микротвердостью 420, $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2 \approx 5800$ и, по всей вероятности, интерметаллидов FeAl_3 с микротвердостью 11000 МПа.

3. В результате исследования прочности сцепления покрытий с материалом основы установлено, что максимальную прочность сцепления (45...50 МПа) имеют алюминиевые покрытия из КП, содержащие 35...45 мас. % $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$, что в 2,0...2,5 раза выше прочности сцепления алюминиевых покрытий.

4. Испытаниями на газоабразивный износ установлено, что лучшую износостойкость при всех углах атаки абразива имеет покрытие из КП, содержащее 25 мас. % $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$. Износ этого покрытия в 1,3...2,0 раза ниже, чем износ алюминиевого покрытия.

5. При исследовании электрохимических характеристик покрытий в морской воде установлено, что скорость коррозии покрытия из КП алюминия с 45 мас. % $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ в 1,6 раза ниже скорости коррозии алюминиевого и составляет $4,0\cdot 10^{-7}$ А/см². Кроме того, покрытие из КП с 35 мас. % $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ является более электроотрицательным, чем материал основы из Ст.3 и может в данной среде защищать сталь от коррозии электрохимически.

6. Исследования плазменных покрытий на износ в условиях трения скольжения показали, что в рассматриваемом диапазоне нагрузок и скоростей наиболее низкий износ наблюдается у трибопары (покрытие+сталь 30ХГСА) в случае использования для напыления КП с 45 мас. %

$\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$. Износостойкость этой пары в 10 раз превышает износостойкость алюминиевого покрытия.

7. Установлено, что наилучшему сочетанию свойств соответствует алюмокерамическое покрытие, полученное при напылении КП с 25...45 мас. % $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$.

8. Алюмокерамические покрытия могут быть использованы в условиях совместного воздействия коррозии и износа, например для защиты от износа и коррозии трубопроводов различного назначения, а также гидротехнических сооружений, мостовых конструкций, нефтяных платформ и других объектов.

1. Газотермические покрытия из порошковых материалов / Ю. С. Борисов, Ю. А. Хармалов, С. Л. Сидоренко, Е. Н. Ардаговская: Справочник. — Киев: Наук. думка, 1987. — 544 с.
2. ГОСТ 9.304–87 (СТ СЭВ 4202–83). Покрытия газотермические. Общие требования и методы контроля.
3. Хасуи А., Моригаки О. Наплавка и напыление. — М.: Машиностроение, 1985. — 240 с.
4. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: В 2 т. — М.: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1962. — 1488 с.
5. Термодинамические свойства неорганических веществ / У. Д. Верятин, В. П. Маширев, И. Г. Рябцев и др.: Справочник. — М.: Атомиздат, 1965. — 460 с.
6. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии. — М.: Изд-во иностр. лит., 1954. — 421 с.
7. Синельникова В. С., Подергин В. А., Речкин В. Н. Алюминиды. — Киев: Наук. думка, 1965. — 242 с.
8. Зверев А. И., Шаривкер С. Ю., Астахов Е. А. Детонационное напыление покрытий. — Л.: Судостроение, 1979. — 232 с.
9. Газотермическое напыление композиционных порошков / А. Я. Кулик, Ю. С. Борисов, А. С. Мнухин, М. Д. Никитин. — Л.: Машиностроение, 1985. — 199 с.
10. Фрейман Л. И., Макаров В. А., Брыксин И. Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. — Л.: Химия, 1972. — 240 с.
11. Рейнгерверц М. Д., Семенов З. Я. Компьютерная обработка поляризационных кривых для определения скорости коррозии // Защита металлов. — 1982. — 18, № 5. — С. 807–809.
12. Алюмокерамика защищает черные металлы / С. В. Петров, А. Г. Сааков, А. А. Сиротинский, В. А. Ковеленов // Металлы. — 2000. — № 9. — С. 34–36.

Aluminoceramic plasma coatings produced by spraying composite powders (mixture of aluminium and iron titanium) have been developed. The plasma spraying process provides a coating containing intermetallic inclusions with microhardness of about 11000 МПа. Aluminoceramic coating of composite powders with 35...45 wt. % $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ has a maximal adhesion strength (45...50 МПа), and that with 25 wt. % $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ has the highest resistance to gas-abrasive wear (at all attack angles). Corrosion current density of a coating of the composite powder with 45 wt. % $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ in sea water is minimal ($4,0\cdot 10^{-7}$ А/см²). Wear in sliding friction is 10 times lower for a friction pair (steel 30KhGSA + coating) with 45 wt. % $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$.

Поступила в редакцию 12.05.2005