



# ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ СПОСОБОМ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ

Д. ДЕХЕЛЯН, Н. МАРКОШАН

(Национальный научно-исследовательский ин-т сварки и испытания материалов, г. Тимишоара, Румыния)

Применение формовки напылением изделий почти готовой формы позволяет изготавливать огнеупорные элементы типа сопел с высоким коэффициентом использования материала без последующей высокотехнологичной обработки. Для получения огнеупорных элементов типа сопел использовали способ плазменного напыления, заключающийся в напылении молибденового порошка на предварительно сформованную подложку. Изучено влияние параметров плазменного напыления на механические и физические свойства незакрепленных элементов. Проведена оценка остаточных напряжений с целью изучения поведения элементов и их пригодности к эксплуатации в сложных условиях.

*Ключевые слова:* газотермическое плазменное напыление, формовка изделий напылением, покрытия, молибден, сопла горелок, свойства напыленного слоя

Одним из примеров практического применения газотермического напыления является получение готовых изделий с толстым слоем напыленного материала на оправки требуемой формы. Таким образом изготавливают трубы и изделия из высокотемпературной керамики (оксидов алюминия, циркония и т.п.), изделия из тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена), пресс-формы для получения изделий из пластмасс и стекла. Наиболее распространенным является плазменный способ газотермического напыления, преимущества которого заключаются в общем снижении трудоемкости, сокращении затрат высококвалифицированного труда и повышении коэффициента использования материала.

К числу изделий, которые могут быть изготовлены упомянутым способом и являются объектом данной разработки, относятся сопла газовых горелок и горелки для сварки под флюсом.

Технология получения готовых изделий способом плазменного напыления состоит из следующих этапов:

изготовления оправки или мастер-модели (разового или многоразового использования);

напыления материала изделия на оправку (или мастер-модель) (рис. 1);

отделения напыленного материала от оправки.

Снятие оправки можно осуществить двумя способами: путем разрушения оправки (выплавление, сжигание или химическое растворение); путем разборки сборной оправки или ее усадки при охлаждении с сохранением оправки для ее повторного использования;

механической обработки полученного изделия (при необходимости).

**Условия и методика эксперимента.** В качестве материала для напыления при изготовлении конических сопел газовых горелок использован порошок молибдена (99,5 % Mo) с размером частиц 45...90 мкм. Плазменные покрытия из молибдена

характеризуются высокой износо- и жаростойкостью, жаропрочностью при рабочих температурах 350...600 °С.

Оправки для напыления изготавливали из латуни. Перед напылением их подвергали обезжириванию и дробеструйной обработке. Отделение напыленного слоя происходило в результате усадки латунной оправки при быстром охлаждении за счет разницы коэффициентов термического расширения материала напыленного слоя и оправки.

Плазменное напыление проводили в условиях атмосферы при следующих параметрах:

ток, А	300... 450
напряжение на дуге, В	70... 72
плазмообразующий газ	Ar + 6 % H <sub>2</sub>
расход плазмообразующего газа, л/ч	800... 2200
расход порошка, см <sup>3</sup> /мин	10... 25

В процессе выполнения экспериментальной программы исследовали влияние параметров напыления на характеристики напыленного слоя. Анализ микроструктуры слоя выполняли методами оптической микроскопии с использованием в качестве травителя раствора K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Пористость слоя определяли методом анализа изображения микроструктуры. Микротвердость измеряли на микротвердомере по Виккерсу при нагрузке 200 г.

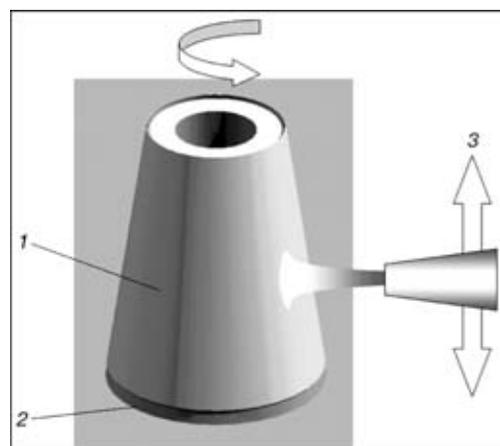


Рис. 1. Схема процесса напыления: 1 — напыляемый слой; 2 — оправка-подложка; 3 — перемещение плазменной горелки

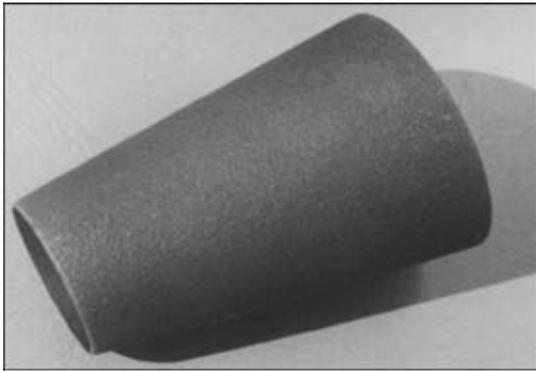


Рис. 2. Образец, изготовленный плазменным напылением молибдена ( $D_{\text{ср}} = 47$  мм, толщина стенки 1 мм)

Сопrotивление материала слоя разрушению оценивали в ходе испытаний на растяжение с применением стандартных методов согласно SR EN 10002-1/05.

Остаточные напряжения определяли рентгеновским методом при использовании излучения  $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$  ( $\lambda = 0,17889$  нм) и ширине кольцевой щели 1 мм как в аксиальном, так и касательном направлении конических элементов.

Исследовали образцы типа конических сопел размерами  $D_{\text{max}} = 50$  мм,  $D_{\text{min}} = 40$  мм,  $L = 60$  мм, толщина стенки 0,5...1,5 мм (рис. 2).

**Результаты эксперимента и обсуждение.** Визуальная оценка образцов при 10-кратном увеличении показала, что стенки образцов плотные, трещины и крупные поры отсутствуют, толщина стенок стабильна по всей длине. Цвет изготовленных образцов отличается и зависит от тока плазмотрона. Это объясняется различной окраской оксидов молибдена при разных температурах слоя в период напыления, что связано с используемой мощностью плазменной струи. Цвет поверхности образцов может служить индикатором степени окисления молибдена [1].

Основными оксидами молибдена, придающими поверхности образцов различную окраску, являются  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  (темно-фиолетовая),  $\text{MoO}_2$  (темно-коричневая) и  $\text{MoO}_3$  (желтая).

Основное влияние на толщину напыленного слоя (при постоянном количестве проходов плазмотрона) оказывает расход порошка молибдена.

Микроструктура слоя плазменного покрытия из молибдена показана на рис. 3.

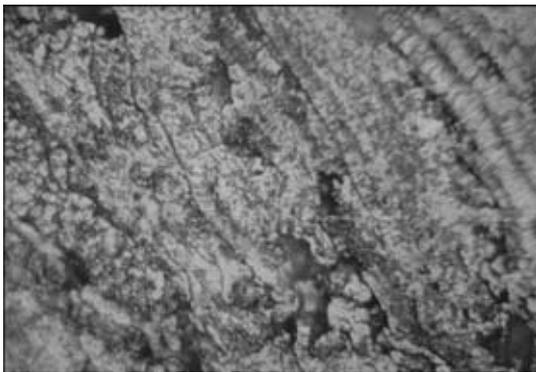


Рис. 3. Микроструктура слоя напыленного молибдена, травление раствором  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\times 500$

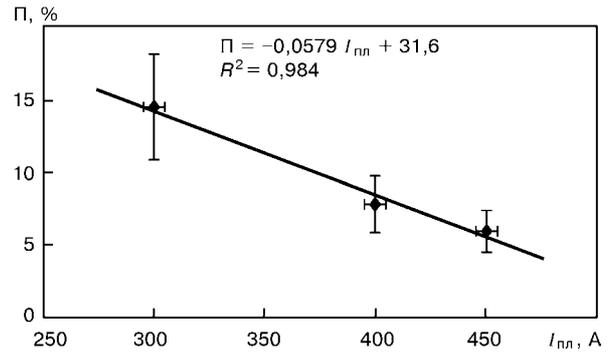


Рис. 4. Влияние тока плазменной дуги  $I_{\text{пл}}$  на пористость слоев П

Свойства микроструктуры молибденовых покрытий, полученных плазменным напылением, детально описаны в работе [2]. Однако микроструктура толстых напыленных слоев требует дополнительного исследования.

Объемные элементы формируются путем последовательного нанесения микрослоев при вращении оправки и перемещении плазмотрона. На их микроструктуре видны типичные четкие границы вокруг отдельных деформированных частиц и наличие пор между и внутри микрослоев. В напыленных слоях можно обнаружить округлые частицы полностью или частично нерасплавленного материала исходного порошка.

По виду микроструктуры образцов можно оценить влияние на нее отдельных параметров процесса плазменного напыления. Так, при увеличении тока и расхода плазмообразующего газа, влияющих на термическую и кинетическую энергию плазменной струи, плотность слоя повышается. Степень деформации частиц увеличивается, а количество непроплавленных частиц уменьшается. Повышение расхода порошка дает обратный эффект. При малом расходе получены плотные слои, состоящие из тонких микрослоев.

**Пористость.** Пористость слоев в поперечном сечении составляет 2,3...14,4%. На рис. 4–6 показано влияние на пористость различных параметров процесса напыления (температуры и скорости напыляемых частиц, условий их затвердевания и пр.). Во всех нанесенных слоях обнаружены сферические поры, образовавшиеся вследствие выделений из материала частиц газа, растворенного при их нагреве в плазменной струе. Пористость обнаружена также вокруг частично рас-

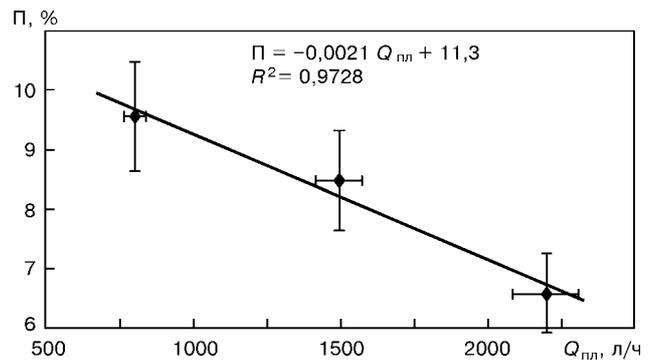


Рис. 5. Влияние расхода плазмообразующего газа  $Q_{\text{пл}}$  на пористость слоев

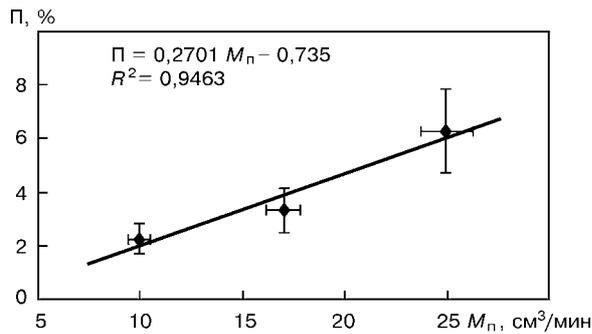


Рис. 6. Влияние расхода порошка  $M_n$  на пористость слоев

плавленных частиц, что является результатом неплотной укладки их в слое по причине малой вязкости расплава и/или низкой скорости частиц в момент удара об основу.

Наиболее низкая пористость отмечена при малых расходах напыляемого порошка. При повышении расхода порошка нагрев частиц снижается, что приводит к увеличению вязкости расплава напыляемого материала и, как следствие, к увеличению пористости.

Высокая пористость (более 10 %) [2–4] обнаруживается в слоях, напыленных при малом токе плазменной дуги. С повышением энергии дуги энергетические характеристики частиц возрастают, пористость слоев снижается.

Можно отметить сильную линейную корреляцию между пористостью и параметрами напыления (рис. 4–6). Высокие значения статистических коэффициентов интенсивности в линейной взаимосвязи  $R^2$  между пористостью и параметрами напыления свидетельствуют о детерминированной линейной зависимости.

**Микротвердость.** Значения микротвердости слоев, полученных в рамках данного эксперимента,

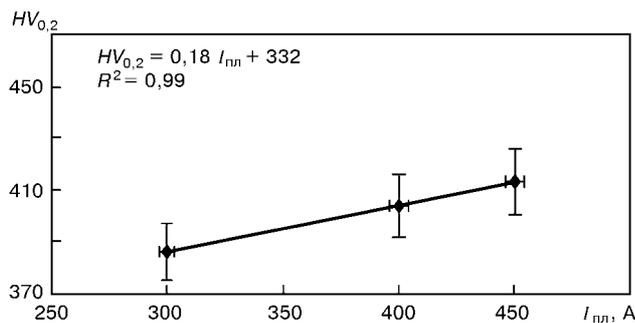


Рис. 7. Влияние тока дуги на твердость слоев

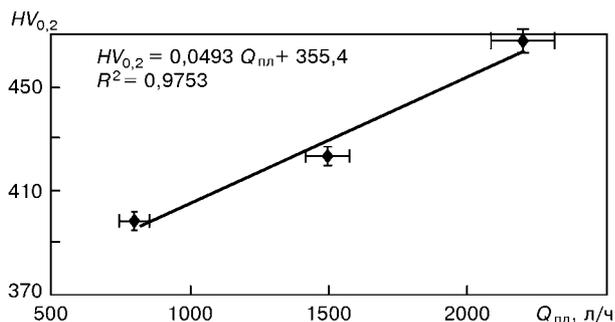


Рис. 8. Влияние расхода плазмообразующего газа на твердость слоев

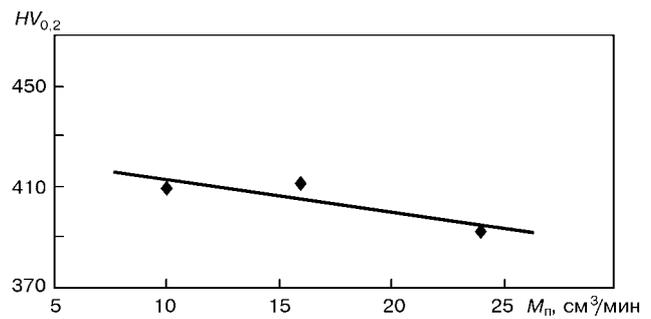


Рис. 9. Влияние расхода порошка на твердость слоев

составляли от  $HV_{0,2}$  393 до  $HV_{0,2}$  467. Эти значения соответствуют минимальному уровню твердости слоев молибдена, нанесенных плазменным способом [5]. Они зависят от степени пористости слоев; отмечается зависимость между твердостью слоев и их морфологией. Сравнение экспериментальных данных с микротвердостью образцов спеченного молибдена показывает, что микротвердость напыленных слоев выше, чем последних ( $HV_{0,2}$  260 до  $HV_{0,2}$  360 [6]).

На рис. 7–9 показано влияние параметров процесса напыления на твердость слоев объемных элементов. Изменение твердости прямо пропорционально току и расходу плазмообразующего газа (рис. 7, 8).

Максимальное значение микротвердости соответствует большому расходу рабочего газа, из чего можно сделать вывод, что кинетическая энергия частицы оказывает более сильное влияние, чем термическая.

В результате высокой скорости и более низкой температуры частиц плотный слой образуется преимущественно за счет пластической деформации частиц (при столкновении с подложкой), а не тепловложения газовой струи. Плотные слои обуславливают более высокую среднюю измеренную твердость вследствие уменьшения негативного влияния, которое оказывает пористость на склерометрические измерения.

Изменения расхода порошка не приводят к существенным изменениям твердости слоев (примерно  $HV_{0,2}$  17). Более низкие значения твердости при высоком расходе порошка могут обуславливать плотность и соответственно пониженную степень укладки слоев, которые в данном случае содержат большее количество нерасплавленных частиц.

Следует отметить сильную линейную корреляцию между твердостью и током плазменной дуги, а также расходом плазмообразующего газа, что свидетельствует о существовании между ними линейной зависимости. Обратной линейной корреляции с высокими коэффициентами  $R^2$  между твердостью и расходом порошка не было установлено.

**Прочность на растяжение.** Прочность на растяжение элементов типа сопел, изготовленных при различных параметрах напыления, составляет от 68 до 106 Н/мм<sup>2</sup>. Измеренные значения прочности на растяжение незакрепленных сопел, выполненных способом газотермического напыления, ниже, чем в случае литых или спеченных элементов подобной формы [6, 7].

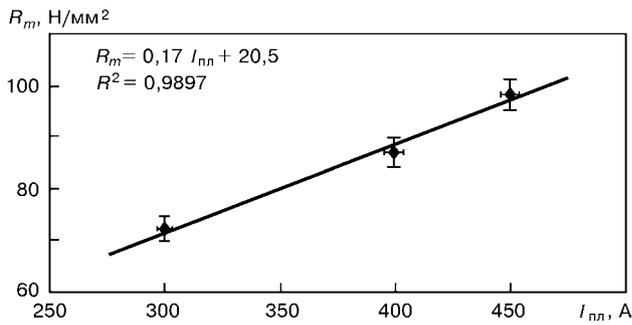


Рис. 10. Влияние тока дуги на прочность слоя на растяжение  $R_m$

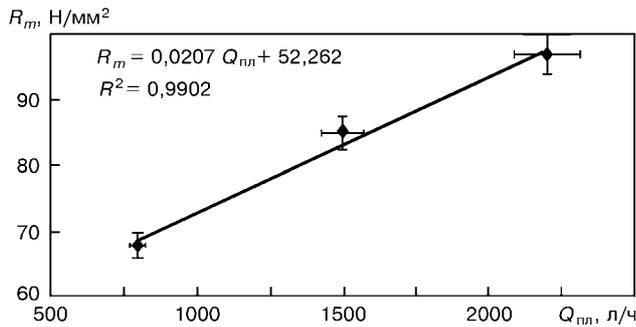


Рис. 11. Влияние расхода плазмообразующего газа на прочность слоя на растяжение

Низкое сопротивление разрушению элементов, напыленных газотермическим способом, вызвано их высокой хрупкостью (что является типичным для тугоплавких материалов) и специфической морфологией слоев, характеризующейся высокой пористостью последних и низкой когезионной связью между ними. Установлена зависимость между пористостью слоев и прочностью на растяжение элементов.

Влияние параметров процесса газотермического напыления на прочность на растяжение элементов показано на рис. 10–12.

Проанализировав рис. 10 и 11, можно сделать вывод, что сопротивление разрушению элементов типа сопел зависит от энергии плазменной струи.

В результате изменения тока плазменной струи или расхода плазмообразующего газа пропорционально изменяется измеренная прочность на растяжение элементов. Эти изменения практически линейны, высокие значения коэффициентов линейной корреляции интенсивности указывают на детерминированную зависимость между прочностью на растяжение и двумя параметрами напыления. Высокий уровень энергии плазменной струи обуславливает большую скорость плавления частиц в плазменной струе, в результате чего образуется слой со значительной плотностью и низкой пористостью. Пониженная пористость увеличивает зону контакта между деформированными частицами и повышает прочность напыленных слоев.

Исходный порошок влияет на сопротивление разрушению испытуемых образцов (рис. 12).

Увеличение количества порошка оказывает на плазменную струю охлаждающий эффект, скорость плавления частиц понижается, в результате чего слои содержат большее количество нерасплавленных или частично расплавленных частиц, а механическое

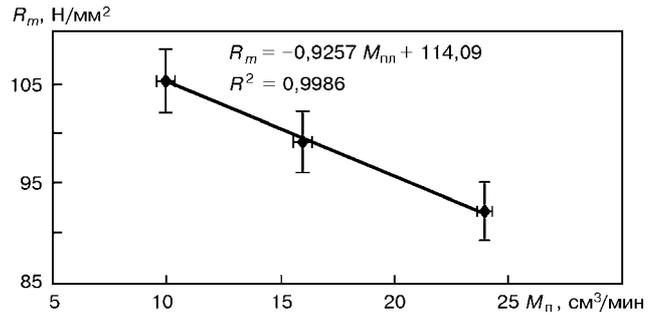


Рис. 12. Влияние расхода порошка на прочность слоя на растяжение

#### Значения остаточных напряжений, МПа

Напряжения	Значения	Погрешность
Аксиальные	-22	7
Касательные	54	8

сцепление напыленных частиц и когезионная связь слоев уменьшаются.

Высокие значения коэффициентов линейной корреляции показывают, что прочность слоя на растяжение можно эффективно контролировать путем разумной регулировки этих трех анализируемых параметров газотермического напыления.

**Остаточные напряжения.** Относительно оценки остаточных напряжений следует заметить, что на результаты незначительно влияет неизбежная погрешность измерения. Основной причиной является анизотропия, а также неоднородность напыленных слоев, что увеличивает время для определения пика. Вследствие большой дисперсии дифрагированного рентгеновского пучка затрудняется регистрация определенных данных, относящихся к анализируемому пику. Поэтому на обработку данных влияют погрешности.

Измерения проводили на образцах, изготовленных при следующих параметрах процесса газотермического напыления:

ток плазмы, А	450
напряжение на дуге, В	72
расход плазмообразующего газа, л/ч	2200
расход порошка, см³/мин	16

Основные результаты измерений остаточных напряжений приведены в таблице. Измерения проводили вдоль образующей корпуса и по касательной к ней. Остаточные напряжения в стенках сопел низкие. Их среднее значение в незакрепленных элементах ниже такового в слоях, нанесенных на подложку (вследствие разницы физических свойств слоя и подложки), и составляет от -60 до +140 МПа [8]. Такая разница — следствие многих причин, главными из которых являются физические свойства напыленного материала (тепловое расширение, теплопроводность), геометрическая конфигурация, размеры элементов, физическая совместимость материалов напыленного слоя и подложки, шероховатость слоя, а также изменение температуры образца во времени в процессе газотермического напыления и удаления подложки (опоры).



## Выводы

1. Незакрепленные элементы можно изготавливать благодаря использованию новых способов плазменного напыления. Большая гибкость процесса позволяет выполнять элементы типа сопел из тугоплавких материалов, обработка которых вызывает затруднение при использовании других технологий производства.

2. Механические и морфологические свойства объемных слоев (стенок) не отличаются от свойств слоев, нанесенных на подложку.

3. Параметры процесса газотермического напыления оказывают большое влияние на микроструктуру и механические свойства элементов типа сопел.

4. Микроструктура и пористость во многом воздействуют на механические свойства, при этом между ними существует видимая зависимость.

5. Измеренные остаточные напряжения в незакрепленных элементах ниже, чем в напыленных на подложку слоях.

6. Технологии изготовления посредством формовки напылением изделий почти готовой формы

могут разрабатываться для новых типов материалов, а также для новых типов форм элементов, что является объектом новых исследовательских работ Национального научно-исследовательского института сварки и испытания материалов.

1. *Experimentation's* for near-net shape forming by plasma thermal spraying / N. Markocsan et al. // Research report of contract A8, ISIM (Timisoara, July, 2000). — Timisoara, 2000.
2. *Markocsan N.* Near-net spray forming: Ph. D. Thesis. — Timisoara, 2002.
3. *Lugscheider E.* Beschichtungstechnik, Vorlesungumdruck fur die Vertieferrichtung Werkstofftechnik // RWTH. — Aachen, 1994.
4. *Pawlowski L.* The science and engineering of thermal spray coatings. — West Sussex: John Willey&Soons Ltd., 1995.
5. *Yntema L. F., Percy A. L.* Molybdenum // Rare Metals Handbook. — 2000. — P. 271-289.
6. *Richard F.* Cheney production of tungsten and molybdenum powder // Production of metal powders. Chapter: Production of Tungsten, molybdenum and carbides powders. — 2000. — P. 152-156.
7. *GEM 2001* — guide to engineered materials // Advanced materials&Processes. — 2000. — **158**, № 6.
8. *Lodini A.* Analyse des contraintes residueelles par diffraction des rayons X et des neutrons // Edite par le Commissariat a l'energie Atomique. — Paris, 1996.

Spray forming of the near net shape parts allows manufacturing refractory elements of the type of nozzles with a high material utilisation factor, requiring no subsequent high-technology machining. The method of plasma spraying, consisting in spraying of molybdenum powder on preliminarily formed substrate, was employed to manufacture refractory elements of the type of nozzles. Effect of the plasma spraying parameters on mechanical and physical properties of free-standing elements was studied. Residual stresses were estimated to study behaviour of the elements and their fitness for operation under complicated conditions.

Поступила в редакцию 30.07.2003