

УДК 66.017:66.018.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ЧАСТИЦ БРОНЗЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ

А. Е. Чесноков, С. В. Клинков, В. Ф. Косарев, А. В. Смирнов,
В. С. Шикалов, Т. М. Видюк

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия

E-mails: chae@itam.nsc.ru, klyiii@yandex.ru, vkos@itam.nsc.ru, asmirnov_04@mail.ru,
v.shikalov@gmail.com, tomilka.v@gmail.com

Экспериментально исследовано влияние предварительной термической обработки частиц бронзы марки $\text{CuAl}_{10}\text{Fe}_3\text{Mn}_2$ в рабочей камере печи с различной атмосферой на процесс нанесения покрытий методом холодного газодинамического напыления и их свойства. Показано, что увеличение температуры в рабочей камере печи приводит к уменьшению микротвердости материала с $\text{HV}_{0,025} = 240$ до $\text{HV}_{0,025} = 115$. В процессе напыления отмечено увеличение удельной массы покрытий с 1,62 до 3,50 кг/м². Исследование структуры поверхности и физических характеристик показало, что для покрытий, полученных из исходного порошка бронзы, пористость составляет 2 %, среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины $R_a = 27$ мкм, микротвердость $\text{HV}_1 = 250$. Для покрытий, полученных из термически обработанного порошка бронзы, пористость равна 5 %, $R_a = 21$ мкм, микротвердость $\text{HV}_{0,1} = 300$.

Ключевые слова: холодное газодинамическое напыление, бронзовые покрытия, муфельная вакуумная печь, микротвердость, пористость, область когерентного рассеяния, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.15372/PMTF20220315

Введение. В работе [1] проведено сравнение основных физических свойств покрытий, полученных методом холодного газодинамического напыления исходного и механически обработанного в высокоэнергетической планетарной мельнице порошков бронзы. Предварительно исследовалось влияние механической обработки напыляемого материала в зависимости от времени его обработки на форму, структуру и твердость частиц. Показано, что механическая обработка последовательно приводит к изменению структуры частиц с одновременным увеличением их твердости; образованию механических агломератов, состоящих из мелких частиц, с выраженными микротрещинами и трещинами на их гра-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 19-19-00335) с использованием оборудования центра коллективного пользования “Механика” (Институт теоретической и прикладной механики СО РАН).

© Чесноков А. Е., Клинков С. В., Косарев В. Ф., Смирнов А. В., Шикалов В. С., Видюк Т. М., 2022

ницах; формированию более крупных агломератов, характеризующихся наличием закрытых и открытых пор. В [1] также установлено, что напыление покрытий из механически обработанного порошка, материал которого характеризуется высокой твердостью, приводит к уменьшению массы покрытий, а напыление агломерированных частиц, содержащих замкнутые поры, — к увеличению массы и пористости покрытий. Показано, что форма, структура и физические свойства материала напыляемых частиц оказывают значительное влияние как на процесс напыления, так и на характеристики сформированного покрытия. Целью данной работы является исследование влияния термической обработки порошка бронзы на процесс напыления, структуру и физические свойства покрытий.

Методика эксперимента. В экспериментах использовались исходный и термически обработанный порошки бронзы марки БрА 10 ($\text{CuAl}_{10}\text{Fe}_3\text{Mn}_2$). Термическая обработка порошка осуществлялась в муфельной вакуумной печи ПМ-1700АВ (ООО “Русуниверсал”, Челябинск, Россия) в двух режимах: 1) в форвакууме с остаточным давлением в рабочей камере $p = 10^{-3}$ МПа; 2) в атмосфере аргона с постоянным избыточным давлением $5 \cdot 10^3$ Па. Порошок бронзы выдерживался в течение 1 ч при температуре в рабочей камере $T = 0,6T_{\text{пл}} = 640$ °С, $T = 0,7T_{\text{пл}} = 746$ °С и $T = 0,8T_{\text{пл}} = 853$ °С ($T_{\text{пл}}$ — температура плавления бронзы). Рентгенограммы исходного и термообработанного порошков получены на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker Corporation, США) с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения. В структуре бронзы после отжига присутствуют две фазы: твердый раствор на основе меди и интерметаллид Cu_9Al_4 (рис. 1). В данном материале атомы алюминия как растворены в меди (твердый раствор), так и входят в состав интерметаллидной фазы (Cu_9Al_4).

На процесс термической обработки материалов при высокой температуре оказывает влияние атмосфера рабочей камеры печи. Остаточный кислород, присутствующий в атмосфере рабочей камеры печи, взаимодействует с обрабатываемым материалом, окисляя его. При этом на фотографиях, полученных с помощью электронного микроскопа Evo MA15 (Carl Zeiss, Германия) с использованием детектора обратнорассеянных

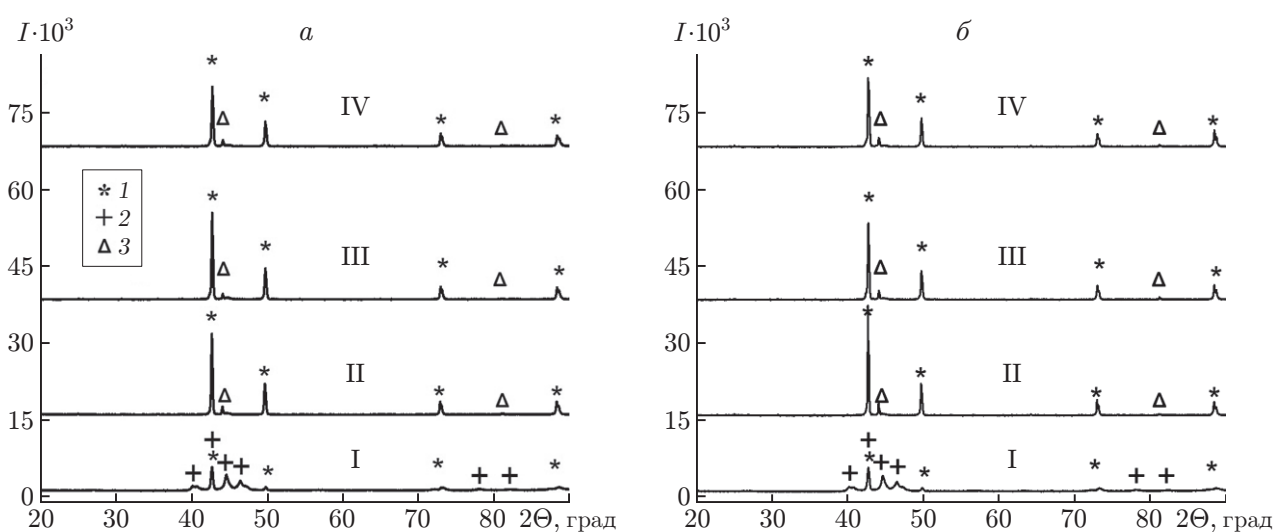


Рис. 1. Рентгенограммы исходного и термически обработанного порошков бронзы: *a* — в вакууме, *б* — в атмосфере аргона; I — исходный порошок, II–IV — порошок, обработанный при различной температуре (II — $T = 0,6T_{\text{пл}}$, III — $T = 0,7T_{\text{пл}}$, IV — $T = 0,8T_{\text{пл}}$); 1 — α -фаза (Cu), 2 — β -фаза (Cu_3Al), 3 — γ_2 -фаза (Cu_9Al_4); *I* — относительная интенсивность рассеяния, Θ — угол рассеяния

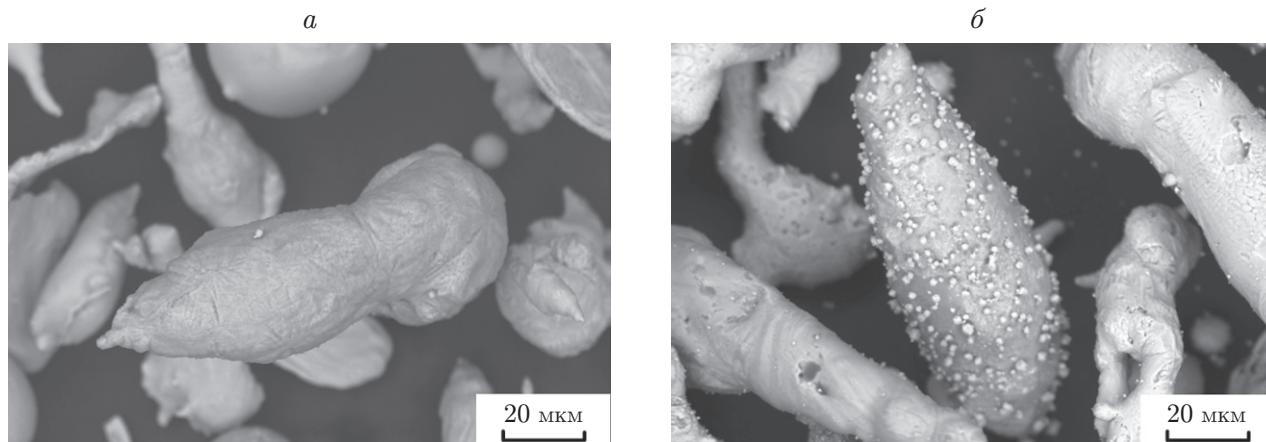


Рис. 2. Микрофотографии поверхности исходных (а) и обработанных в вакууме при температуре $T = 0,8T_{пл}$ (б) частиц бронзы

Элементный состав “сателлита” и поверхности частицы

Элемент	Поверхность частицы		“Сателлит”	
	с, %	N, %	с, %	N, %
O	10,64	28,16	17,30	41,00
Al	13,29	20,85	11,95	16,78
Mn	0,30	0,23	0	0
Fe	3,09	2,34	0	0
Cu	72,67	48,41	70,75	42,22

Примечание. с — массовая доля, N — атомная доля.

электронов, оснащенного приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (Oxford Instruments X-Max 80 mm², Великобритания), видно, что в процессе термообработки морфология поверхности частиц порошка существенно изменяется (рис. 2). На поверхности частиц наблюдаются ультрадисперсные “сателлиты” округлой формы (см. таблицу), что свидетельствует об окислении материала, однако максимумы, соответствующие оксидным фазам, на рентгенограммах отожженных порошков не видны (см. рис. 1).

В работах [2–4] исследовался процесс окисления сплавов меди с алюминием с массовой долей алюминия до 2 %. При такой концентрации все атомы алюминия растворены в кристаллической решетке меди. В работах [2, 5] отмечается, что энергия Гиббса, при которой образуется оксид алюминия Al_2O_3 , существенно меньше энергии Гиббса, при которой образуются оксиды меди Cu_2O и CuO . При температуре 1100 К энергия Гиббса, при которой образуется $\alpha-Al_2O_3$, составляет $-1328,286$ кДж/моль, в то время как энергия Гиббса, при которой образуется Cu_2O , равна $-88,331$ кДж/моль [5]. При указанных выше значениях температуры обработки оксид алюминия является наиболее термодинамически стабильным химическим соединением в системе $Cu-Al-O$, что свидетельствует о его преобладании на поверхности частиц бронзы при окислении. В работе [3] при экспериментальном исследовании процесса окисления сплавов меди с алюминием показано, что оксиды меди Cu_2O и CuO также могут образоваться на поверхности данного сплава. В работе [4] установлено, что образование того или иного оксида при высоких температурах зависит от парциального давления кислорода в атмосфере печи. При малых парциаль-

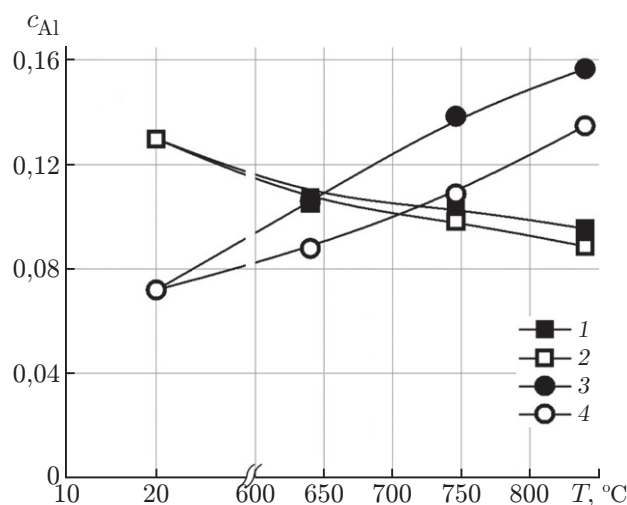


Рис. 3. Зависимость массовой доли алюминия в объеме (1, 2) и на поверхности (3, 4) частиц бронзы от температуры при различной атмосфере в рабочей камере печи: 1, 3 — частицы, термически обработанные в вакууме, 2, 4 — частицы, термически обработанные в атмосфере аргона

ных давлениях кислорода на поверхности сплава меди с алюминием образуется лишь слой оксида алюминия Al_2O_3 .

Поскольку включения интерметаллидов в отожженных частицах порошка бронзы расположены в основном в объеме частиц и не выходят на их поверхность, в реакцию окисления вступают преимущественно атомы алюминия, находящиеся в составе твердого раствора. Следует отметить, что в случае порошков, термически обработанных в атмосфере аргона, относительная интенсивность рефлексов интерметаллида Cu_9Al_4 больше, чем в случае порошков, обработанных в вакууме при той же температуре (см. рис. 1). В результате окисления атомов алюминия на поверхности частиц и образования слоя оксида Al_2O_3 концентрация атомов алюминия в твердом растворе в объеме частицы уменьшается за счет их диффузии к поверхности. При этом атомы алюминия, находящиеся в интерметаллидных включениях, переходят в состав твердого раствора. Таким образом, при окислении порошка бронзы массовая доля интерметаллида Cu_9Al_4 в объеме частицы уменьшается по мере увеличения толщины слоя оксида (Al_2O_3) на поверхности частицы (рис. 3).

При термической обработке материала в форвакууме концентрация кислорода в атмосфере печи больше, чем при его обработке в атмосфере аргона. Соответственно, наблюдается более быстрое увеличение толщины слоя оксида, сопровождающееся увеличением массовой доли алюминия на поверхности частиц и его уменьшением в объеме частицы (см. рис. 3). Одновременно в порошке бронзы уменьшается массовая доля фазы Cu_9Al_4 . При термической обработке в атмосфере аргона степень окисления порошка меньше, поэтому массовая доля интерметаллида Cu_9Al_4 понижается в меньшей степени (см. рис. 1). При этом структурные изменения характеризуются уменьшением ширины максимумов на рентгенограммах, что соответствует увеличению размера области когерентного рассеяния (рис. 4,а) и уменьшению микротвердости материала (рис. 4,б). Микротвердость определялась на твердомере DuraScan-50 методом Виккерса с нагрузкой 0,245 Н для частиц и с нагрузкой 0,980 Н для покрытий.

Определение гранулометрического состава порошка проводилось на лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц ($4 \cdot 10^{-2} \div 2 \cdot 10^3$ мкм) LS 13320 (Beckman Coulter, США). Термическая обработка порошка не привела к изменению размера частиц. Средний

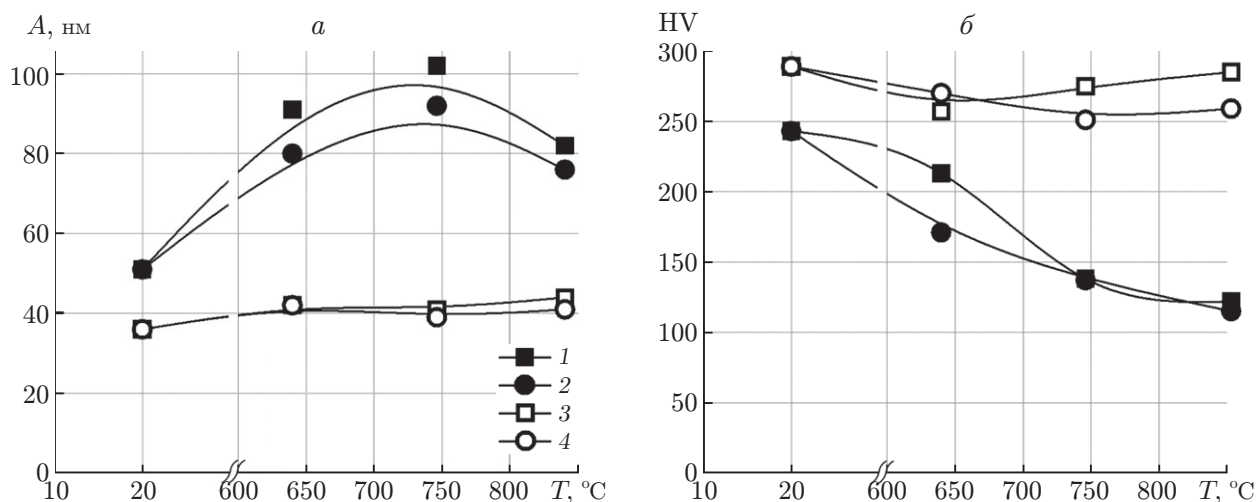


Рис. 4. Зависимости размера A области когерентного рассеяния (а) и микротвердости материала покрытия и частиц (б) от режимов термической обработки:

1, 2 — частицы, термически обработанные (1 — в вакууме, 2 — в атмосфере аргона), 3, 4 — покрытия, полученные из частиц, термически обработанных (3 — в вакууме, 4 — в атмосфере аргона)

объемный размер частиц равен 54 мкм, при этом размер частиц находится в характерном интервале от $d_{\min} = 24$ мкм до $d_{\max} = 93$ мкм.

Напыление покрытий проводилось на установке холодного газодинамического напыления (Институт теоретической и прикладной механики СО РАН) с помощью осесимметричного сопла Лаваля длиной 140 мм с диаметрами критического и выходного сечений 2,8 и 6,5 мм соответственно. В качестве рабочего газа использовался воздух, давление в форкамере поддерживалось постоянным (3,0 МПа), температура в форкамере составляла 600 °C. Расстояние от среза сопла до подложки было постоянным (30 мм), сопло двигалось относительно подложки со скоростью 25 мм/с.

Поверхности подложек размером 50 × 50 × 3 мм из алюминиевого сплава АМГ2М подвергались предварительной обработке методом пескоструйной обдувки корундовым абразивом марки П63 с размером фракции 300 ÷ 320 мкм.

Для исследования структуры, пористости и микротвердости покрытий были подготовлены шлифы поперечного сечения образцов. Пористость покрытий определялась с использованием пакета программ Image Analysis Software, поставляемого вместе с металлографическим микроскопом OLYMPUS GX-51.

Профили покрытий и трехмерная геометрическая картина шероховатой поверхности подложки и покрытий были получены с помощью профилометра CONTOURGT-K1 (Bruker Corporation, США) с панорамной съемкой. Исследовались пять поверхностей шириной 5 мм и длиной 10 мм.

Результаты исследования и их обсуждение. На рис. 5 представлена зависимость удельной массы покрытий от условий термической обработки порошка. Приблизительно можно считать, что расход порошка при напылении несущественно зависит от температуры его обработки. В этом случае масса покрытия пропорциональна коэффициенту напыления. Следует отметить, что термическая обработка позволяет значительно увеличить коэффициент напыления.

Для исследования структуры покрытий были подготовлены шлифы поперечного сечения. На рис. 6 представлены полученные с помощью электронного микроскопа микро-

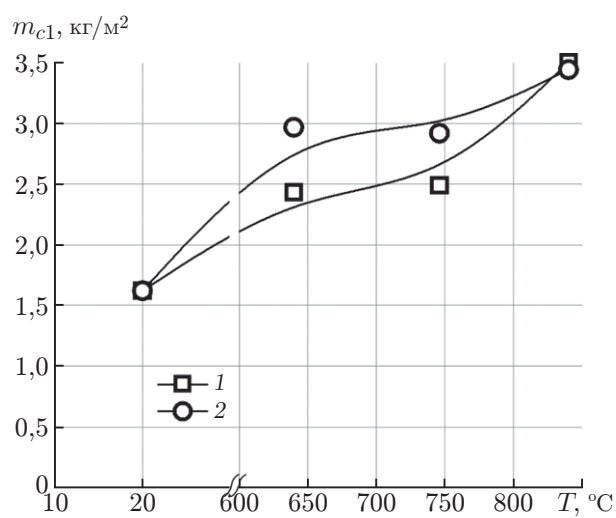


Рис. 5. Зависимость удельной массы покрытий от температуры обработки напыляемого материала при различной атмосфере в рабочем объеме печи:
1 — вакуум, 2 — аргон

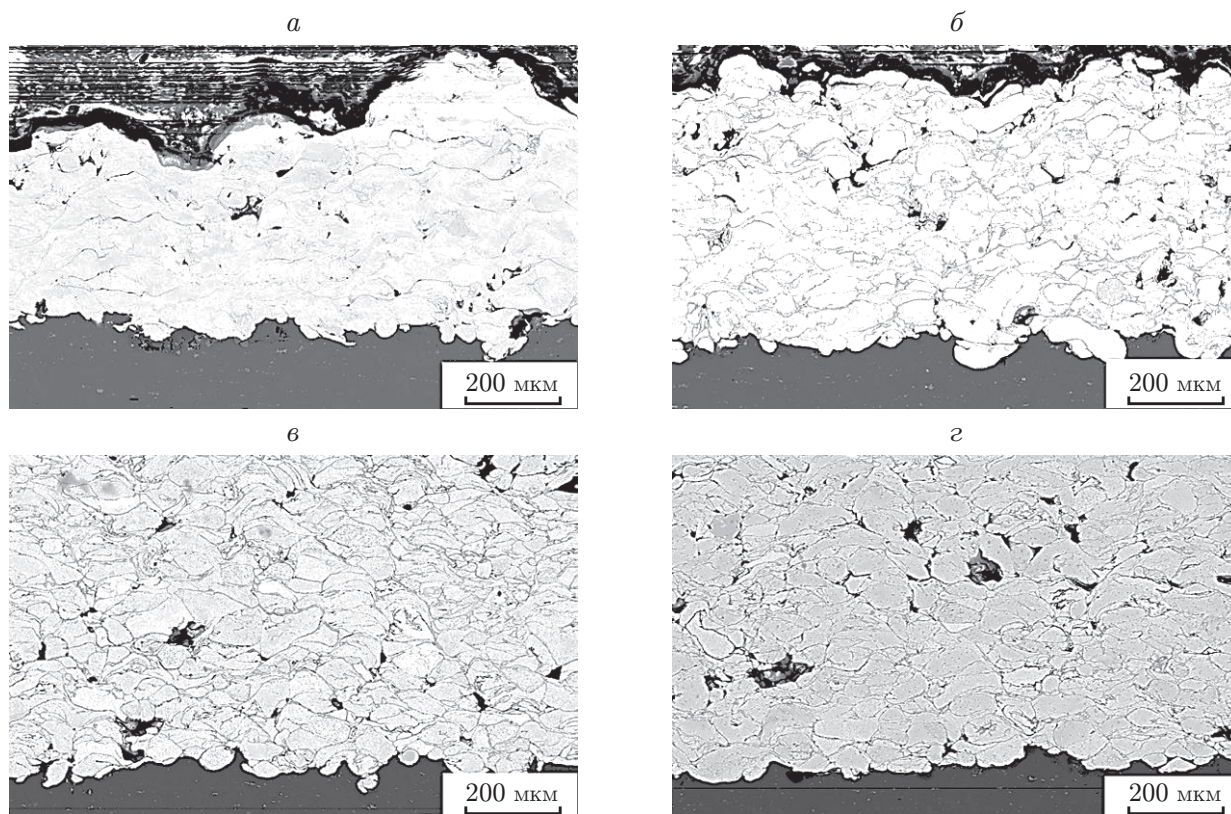


Рис. 6. Микрофотографии шлифа поперечного среза покрытий, полученных из исходного порошка (а) и порошка, обработанного в вакууме при различных значениях температуры (б-г):
б — $T = 640$ °C, в — $T = 746$ °C, г — $T = 853$ °C

фотографии структуры покрытий, напыленных из исходного и термически обработанного порошков в форвакууме.

Следует отметить, что структура покрытий, полученных из порошка, термически обработанного в вакууме, характерна также для покрытий, полученных из порошка, термически обработанного в аргоне.

При соударении напыляемой частицы с поверхностью покрытия ее кинетическая энергия расходуется на деформацию частицы и подложки в области контакта с выделением большого количества тепла (до 95 % значения кинетической энергии частицы) [6] и появлением внутренних напряжений материала. В тонком поверхностном слое зоны контакта кратковременный импульс давления длительностью $10^{-8} \div 10^{-9}$ с может достигать значения $10^9 \div 10^{10}$ Па, при этом температура увеличивается до 10^3 К [7]. Такой импульс не всегда достаточен для снятия внутренних напряжений материала. При ударе напыляемых частиц в процессе формирования последующих слоев покрытия возникают дополнительные напряжения в уже сформированных элементарных объемах покрытия [8, 9]. Таким образом, в объеме покрытия образуются дополнительные напряжения и внутренние дефекты. Структурные изменения сопровождаются увеличением ширины максимумов на рентгенограммах и соответственно уменьшением размеров кристаллитов обеих фаз (твердого раствора на основе меди и интерметаллида Cu_9Al_4) (см. рис. 4,а), что обуславливает увеличение микротвердости материала покрытия (см. рис. 4,б). В работах [10–12] показано, что изменение формы, структуры и микротвердости материала частиц при их механической обработке в высокоэнергетической планетарной мельнице приводит к уменьшению его пластичности, поэтому покрытия, полученные из механически обработанного порошка, имеют бóльшую пористость и микротвердость. Термическая обработка частиц бронзы с последующим охлаждением материала в течение 3 ч после высокотемпературной выдержки, при которой наблюдается отпуск материала, характеризуется увеличением размера его кристаллической решетки (см. рис. 4,а), уменьшением микротвердости (см. рис. 4,б) и соответственно увеличением пластичности. Однако вследствие диффузии алюминия к поверхности частицы и последующего его окисления формируется тонкий слой оксида алюминия, имеющий высокую твердость. Поэтому при соударении напыляемой частицы с поверхностным слоем покрытия степень ее деформации уменьшается, что приводит к увеличению пористости покрытий (рис. 7,а). Шероховатость покрытий больше исходной шероховатости поверхности подложки (17,5 мкм), сформировавшейся при ее предварительной пескоструйной обработке (рис. 7,б).

Таким образом, термическая обработка, так же как и механическая обработка порошка [1], позволяет в ряде случаев увеличить коэффициент напыления и уменьшить пористость и микротвердость покрытий.

Заключение. В работе проведено экспериментальное исследование и установлена взаимосвязь между предварительной термической обработкой частиц бронзы марки $\text{CuAl}_{10}\text{Fe}_3\text{Mn}_2$ при различной атмосфере в рабочей камере печи, процессом напыления покрытий методом холодного газодинамического напыления и их свойствами.

Показано, что в процессе термической обработки порошка бронзы происходит уменьшение концентрации атомов алюминия в твердом растворе в объеме частицы за счет их диффузии к поверхности, в результате чего на поверхности частиц образуется тонкий слой оксида алюминия. При соударении напыляемой частицы с поверхностным слоем степень ее деформации уменьшается, что приводит к увеличению пористости покрытий. Показано, что увеличение температуры при обработке порошка приводит к уменьшению микротвердости материала от значения $\text{HV}_{0,025} = 240$ до значения $\text{HV}_{0,025} = 115$. Отмечено, что в процессе напыления удельная масса покрытий увеличивается с 1,62 до 3,50 кг/м². Исследование структуры поверхности и физических характеристик показало, что для покрытий,

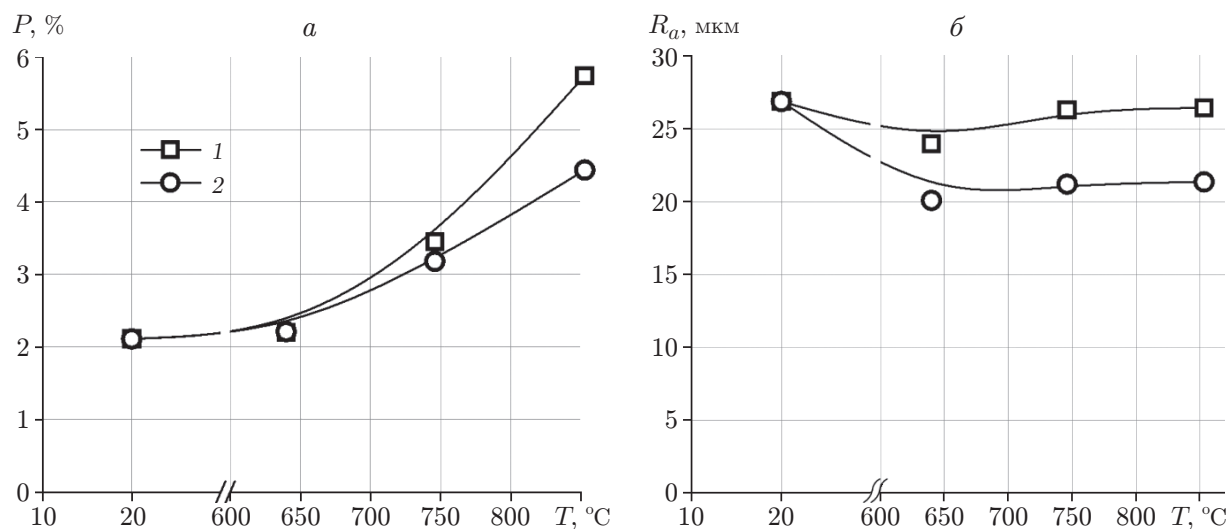


Рис. 7. Зависимости пористости покрытий (а) и шероховатости их поверхности (б) от температуры обработки напыляемого материала при различной атмосфере в рабочем объеме печи:
1 — вакуум, 2 — аргон

полученных из исходного порошка бронзы, пористость составляет 2 %, среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины $R_a = 27$ мкм, микротвердость $HV_{0,1} = 250$. Для покрытий, полученных из термически обработанного порошка бронзы, пористость равна 5 %, $R_a = 21$ мкм, микротвердость $HV_{0,1} = 300$.

Авторы выражают благодарность В. А. Басак за участие в экспериментах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чесноков А. Е., Клинков С. В., Косарев В. Ф. и др. Влияние интенсивности механической обработки частиц бронзы на характеристики покрытий, формируемых методом холодного газодинамического напыления // ПМТФ. 2022. Т. 63, № 1. С. 57–64.
2. Wu J. J. Internal oxidation of Cu–Al alloy // J. Materials Sci. Technol. 1999. V. 15. P. 444–448.
3. Zhu Y., Zhou S., Zhang J., et al. Oxidation resistance failure of dilute CuAl alloys at 800 °C // Materials Today Comm. 2020. V. 25. 101529.
4. Zhu Y. F., Liu D., Wen Z., Jiang Q. Self-formation of nanocomposite Cu/Al₂O₃ thin films on CuAl dilute alloys by annealing in inert atmospheres // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. 023525.
5. Wu G., Dash K., Galano M. L., O'Reilly K. A. Q. Oxidation studies of Al alloys. 1. Al–Cu (liquid phase) alloy // Corrosion Sci. 2019. V. 157. P. 41–50.
6. Taylor G. I. The mechanism of plastic deformation of crystals. 1. Theoretical // Proc. Roy. Soc. London. 1934. V. 145, iss. 855. P. 362–387. DOI: 10.1098/rspa.1934.0106.
7. Алхимов А. П., Гулидов А. И., Косарев В. Ф., Нестерович Н. И. Особенности деформирования микрочастиц при ударе о твердую преграду // ПМТФ. 2000. Т. 41, № 1. С. 204–209.
8. Уракаев Ф. Х., Болдырев В. В. Расчет физико-химических параметров реакторов для механохимических процессов // Изв. РАН. Неорган. материалы. 1999. Т. 35, № 2. С. 248–256.
9. Dachille F., Rustum R. High-pressure phase transformation in laboratory mechanical mixers and mortars // Nature. 1960. V. 186, N 4718. P. 34–71.

10. **Vidyuk T. M., Chesnokov A. E., Smirnov A. V., Shikalov V. S.** The effect of ball milling in a planetary mill on aluminium particles microstructure and properties of cold sprayed coatings // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1404. 012049(5).
11. **Klinkov S. V., Kosarev V. F., Shikalov V. S., et al.** Influence of preliminary heat treatment and ball milling of copper powder on cold spray process // Materials Today: Proc. 2020. V. 25, N 3. P. 360–362.
12. **Klinkov S. V., Kosarev V. F., Smirnov A. V., et al.** Cold spraying of coatings from ball milled bronze and stainless steel powders // AIP Conf. Proc. 2021. V. 2351, N 1. 030071(8).

*Поступила в редакцию 19/II 2021 г.,
после доработки — 16/III 2021 г.
Принята к публикации 29/III 2021 г.*
