

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА
ВЕЛИКОГО**

**Институт машиностроения, материалов и транспорта
Высшая школа физики и технологий материалов**

На правах рукописи

Макаров Александр Михайлович

Тема научно-квалификационной работы

**Разработка технологии формирования нанокomпозиционных покрытий в
системе Ni-Ti с повышенной износостойкостью**

Направление подготовки 28.06.01 Нанотехнологии и наноматериалы

Направленность 28.06.01_01 Нанотехнологии и наноматериалы

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах научно-квалификационной работы

Автор работы

Макаров А.М.

Научный руководитель
Профессор, д.х.н.

Александров С.Е.

Санкт Петербург

2020

Выпускная квалификационная работа выполнена на технической базе НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» г. Санкт-Петербург, Россия.

Директор ВШ/зав. кафедрой: – *Александров Сергей Евгеньевич,*
д.х.н, профессор

Научный руководитель: – *Александров Сергей Евгеньевич,*
д.х.н, профессор

Рецензент: – *Фармаковский Б.В. к.т.н.*
НИЦ "Курчатовский институт"
— *ЦНИИ КМ "Прометей"*

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Ответственные детали в судо- и машиностроении в процессе эксплуатации подвергаются высоким механическим нагрузкам, эрозионным, коррозионным и вибрационным воздействиям. Данные факторы существенно сокращают их срок службы, что вызывает необходимость проведения дополнительных дорогостоящих ремонтно-восстановительных работ. Нанесение механически прочного коррозионностойкого покрытия является эффективным способом повышения ресурса работы морских судов.

В настоящее время, например замена латунных и бронзовых винтов имеет высокую стоимость. Восстанавливать медные винты нежелательно, так как при нагреве в ходе ремонта медь меняет свой фазовый состав, а отлив нового целого изделия является дорогостоящим процессом. На смену классическим коррозионностойким материалам (латунь, бронза) пришел нитинол, известный своим интересным свойством «памяти формы». Однако нитинол имеет и ряд других важных свойств таких как высокая коррозионная стойкость и твёрдость [1]. Нитинол – сплав никеля с титаном в соотношении 55:45 масс.%. Получают изделия из нитинола как путём выплавки в формах, так и с помощью аддитивных технологий.

Экономически выгодной альтернативой изготовлению объемных изделий из монолитных интерметаллидных материалов является формирование интерметаллидных покрытий на металлах за счет применения технологии низкотемпературного гетерофазного переноса или использование лазерных технологий синтеза 3d-изделий с заданными свойствами [2]. Однако получение изделий из нитинола с помощью аддитивных технологий является дорогостоящим, потому что данный подход выдвигает высокие требования по форме и размеру к исходным материалам.

В научном нанотехнологическом центре НИЦ «Курчатовский институт» ЦНИИ КМ «Прометей» разработаны и освоены современные

компьютеризированные технологии нанесения покрытий с помощью высокоскоростного гетерофазового переноса и последующей лазерной модификации поверхности. Эти технологии позволяют получать функциональные покрытия на основе композиционных дисперсных материалов с высокой адгезионной и когезионной прочностью для широкого спектра применения в изделиях судостроения назначения. Такому направлению как сверхзвуковое «холодное» газодинамическое напыление (ХГДН) функциональных и функционально-градиентных покрытий уделяется пристальное внимание как отечественных, так и зарубежных исследователей [3-6]. Интерес обусловлен производительностью метода, его технологичностью, низкими требованиями к инженерной инфраструктуре участка напыления, а также щадящими температурными воздействиями на осаждаемый материал в процессе его транспорта газовым потоком, что позволяет сохранять наноструктуру порошка и привносить её в формируемое покрытие.

Сущность метода «холодного» газодинамического напыления заключается в разгоне частиц металла в гетерофазном потоке до высоких скоростей (500-1200 м/с). Сформированный сверхзвуковой поток газа обеспечивает осаждение частиц вследствие их интенсивной пластической деформации при соударении с подложкой в твердом состоянии при температуре, значительно ниже температуры плавления распыляемого материала. Общим недостатком таких покрытий является высокая пористость (до 7-8%), что может привести к образованию трещин и разрушению в процессе эксплуатации.

Одним из возможных путей снижения пористости является введение в исходную матричную порошковую композицию (например, Ni или Ti) дисперсных армирующих (в т.ч. наноразмерных) тугоплавких твердых керамических частиц (например, карбида вольфрама WC). К тому же данная добавка увеличит твердость получаемых изделий.

Финишная лазерная термообработка (ЛЮП) поверхности с ХГДН-покрытием позволяет локально расплавлять определенные зоны поверхностного слоя, обеспечивая тем самым снижение пористости, изменение фазового состава и повышение когезионной прочности покрытия.

Цель работы состояла в разработке технологии формирования нанокomпозиционных покрытий в системе Ni-Ti с повышенной износостойкостью.

Для успешного достижения поставленной цели, необходимо решить ряд задач:

1. Исследовать свойства исходного порошкового материала системы Ni-Ti (форма частиц, химический и гранулометрический состав);
2. Исследовать структуру и микротвердость покрытий, полученных «холодным» газодинамическим напылением порошковых смесей Ni-Ti, а также исследовать зависимость химического и фазового состава покрытия от исходной порошковой композиции системы Ni-Ti;
3. Исследовать влияние режимов термической лазерной обработки на структуру покрытий состава Ni-Ti;
4. Установить зависимость микротвердости покрытия системы Ni-Ti-WC от режимов лазерной термообработки;
5. Получить альтернативное износостойкое покрытие системы Ni-Ti методом лазерной наплавки;
6. Обоснование закономерностей изменения износостойкости синтезированных покрытий в зависимости от их структурных свойств.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Исследована структура и свойства порошковой композиции Ni-Ti-WC;
2. Исследован процесс увеличения микротвердости получаемых покрытий ХГДН путем ведения в структуру исходной механической смеси наноразмерного керамического сверхтвёрдого компонента WC;
3. Исследован процесс увеличения микротвердости покрытий ХГДН в результате ЛОП.

Практическая ценность работы заключается в том, что:

1. Получены зависимости химического состава покрытия системы Ni-Ti от исходной механической смеси и толщины получаемого покрытия от режимов установки «холодного» газодинамического напыления, служащие практическим рекомендациям в условиях производства;
2. Показано влияние лазерной термообработки (ЛОП) на получаемое покрытие систем Ni-Ti и Ni-Ti-WC;
3. Продемонстрирована возможность получения интерметаллидного покрытия непосредственно на поверхности получаемого изделия;
4. Даны рекомендации по практическому использованию полученных функциональных покрытий.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выпускной квалификационной работы, сформулированы цель и задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели. Рассмотрены вопросы научной новизны и практической значимости работы.

В первой главе представлен литературный обзор современного состояния вопроса в области получения износостойких покрытий. Представлен обзор материалов применяемых в качестве покрытий увеличивающих износостойкость изделий.

В данной работе предлагается увеличить ресурс работы паровой турбины за счет нанесения износостойкого покрытия системы Ni-Ti на бандажную полку титановой лопатки. Схожесть элементного состава детали и покрытия благоприятно скажется на адгезионной прочности и разнице коэффициентов термического расширения (КТР) покрытия и детали. Также рекомендуется увеличить твердость покрытия за счет введения наноразмерного порошка WC.

Приведен сравнительный анализ физических и химических методов получения износостойких покрытий. Установлено, что в результате использования гетерофазных методов получения износостойких материалов происходит негативный термический нагрев изделия и покрытия, вследствие чего происходят ненужные фазовые переходы в детали и покрытия, а также образуются окислы, заметно снижающие твердость изделия в целом. Вторым отрицательным фактором негативного термического воздействия является рост зерен наноразмерных порошков, что также снижает твердость и как следствие износостойкость изделия. Установлено, что в методе «холодного» газодинамического напыления отсутствует негативное термическое воздействие, что нивелирует рост наноразмерных зерен.

Также увеличить твердость покрытия системы Ni-Ti за счет армирования наноразмерным WC. Стоит заметить, что явным недостатком метода ХГДН является невысокая адгезионная прочность получившихся покрытий, для этого необходимо произвести финишную лазерную обработку.

Во второй главе представлены материалы и методы для получения износостойких покрытий систем Ni-Ti и Ni-Ti-WC, а также методы и оборудование для исследования полученных покрытий.

В ходе работы по созданию композиционных функциональных покрытий на основе алюминия методом ХГДН был обоснован выбор порошковых материалов – матричной и армирующей составляющей.

Для проведения экспериментов по получению покрытия на основе систем Ni-Ti и Ni-Ti-WC были выбраны следующие порошковые материалы: порошок никеля марки ПНЭ-1, порошок титана марки ПТОМ-1, порошок нитинола марки ТН-1 и нанопорошок карбида вольфрама, полученный методом плазмохимического синтеза. В качестве подложки для напыления покрытий использовали образцы подложек, изготовленные из Ст3.

Механическая смесь системы Ni-Ti-WC подвергалась высокоскоростному механосинтезу в чашевом вибрационном истирателе ИВЧ-3 для получения композиционного порошка конгломератного типа

Установка «холодного» газодинамического напыления Димет-403 использовалась для получения прекурсных покрытий. Лазерная обработка покрытий и лазерная наплавка производились на установке лазерной наплавки LENS 750, также на данной установке получено альтернативное покрытие (образец сравнения) нитинола из марки порошка ТН-1.

Для исследования структуры и свойств покрытий на технологических образцах и проведения входного контроля порошковых материалов использовалось следующее аналитическое оборудование:

1. Исследование микротвердости на установке «Твердомер ПМТ-3М»;
2. Испытания экспериментальных образцов покрытий на износостойкость проводились на установке УМТ-2168
3. Исследование элементного химического состава рентген-флуоресцентным методом проводилось на установке Thermo Niton XL3t
4. Гранулометрический состав полученных экспериментальных образцов исследовался на лазерном анализаторе Malvern Mastersizer 2000
5. Исследование металлографии и получение карты элементов полученных покрытий происходит на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Tescan Vega 3 SBH с приставкой рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) Oxford X-Act.

В третьей главе описаны экспериментальные результаты получения износостойкого покрытия системы Ni-Ti-WC.

На первом этапе исследования получены прекурсорные покрытия из чистых порошков никеля и титана, таким образом, чтобы шихтовой состав покрытия соответствовал Ni-Ti (55%масс. – 45%масс.), а при обработке лазерным излучением данные порошки перемешивались в ванне расплава и получилось интерметаллидное покрытие нитинол.

Для получения покрытий методом «холодного» газодинамического напыления взяты следующие порошки:

титановый порошок марки ПТОМ-1 (Таблица 1)

никелевый порошок марки ПНЭ-1 (

Таблица 2).

Таблица 1 - Содержание элементов в порошке марки ПТОМ-1, % масс.

Ti	Si	Mn	Fe	Zr	Si	Cu	Ni	Al
99,9	0,015	0,016	0,012	0,07	0,02	0,021	0,055	0,1

Таблица 2 - Содержание элементов в порошке марки ПНЭ-1, % масс.

Ni	Zn	Co	Fe	Mg	Cr
99,9	0,014	0,01	0,032	0,002	0,02

Для исследования зависимости химического и фазового состава покрытия от исходной порошковой композиции системы Ni-Ti были получены покрытия методом «холодного» газодинамического напыления с концентрацией Ni соответствующей системе Ni-Ti шагом в 10% масс. Зависимость концентрации Ni в покрытии относительно концентрации Ni в исходной механической смеси представлены на Рисунок 1. Фазовый состав покрытия представлен на Рисунок 2. Концентрация Ni в полученных покрытиях исследовалась методом «мокрая» химия.

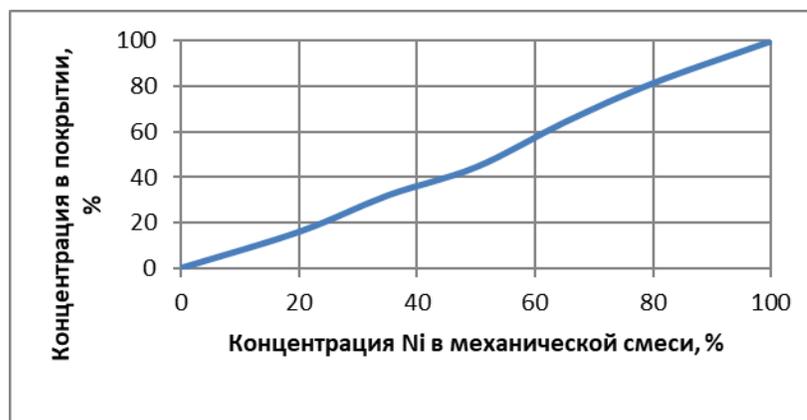


Рисунок 1 - Зависимость химического и фазового состава покрытия от исходной порошковой композиции

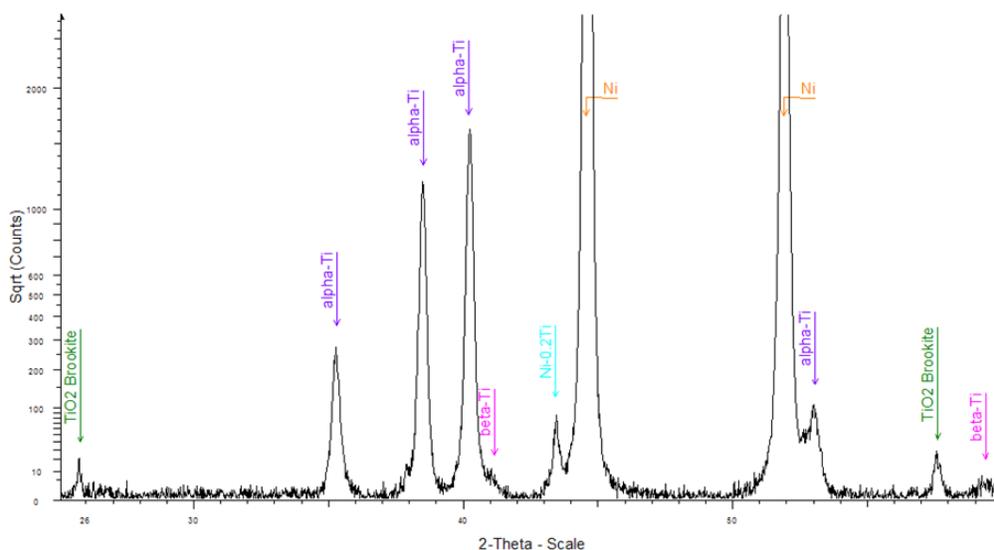


Рисунок 2 - Фазовый состав покрытия системы Ni-Ti концентрацией веществ 50-50%масс.

По Рисунок 2 видно, что в составе покрытия нет других фаз, кроме чистых Ni и Ti. По полученным результатам химического анализа появилась возможность получения покрытий с заранее заданным химическим составом с помощью метода «холодного» газодинамического напыления. Для получения прекурсного состава покрытия 50-50%масс. рекомендуется брать исходную механическую смесь с концентрацией (60Ni-Ti40).

При исследовании зависимости химического состава покрытия от состава механической смеси было определено, что оптимальным составом механической смеси для получения прекурсного покрытия методом «холодного» газодинамического покрытия состава (50Ni-50Ti) является состав механической смеси (60Ni-40Ti),

По полученным результатам появилась возможность получения покрытий с заранее заданным химическим составом с помощью метода «холодного» газодинамического напыления.

Исследование влияния режимов лазерной обработки на структуру покрытия ХГДН проводили на подложках из титанового сплава ВТ6.

При лазерной обработке покрытий системы Ni-Ti, полученных методом «холодного» газодинамического напыления, в покрытии образуется ванна расплава с быстрым охлаждением, вследствие чего образуется интерметаллидное покрытие NiTi. По результатам полуколичественного рентгено-спектрального анализа образцов после лазерной обработки (Рисунок 3) видна фаза NiTi.

В качестве керамического наноразмерного компонента при создании композиционного объемно-упрочненного порошка на основе никеля марки ПНЭ-1 и титана марки ПТОМ-1 использовали нанопорошок карбида вольфрама, полученного на установке плазмохимического синтеза в ИМЕТ РАН (Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова). Видно, что частицы нанопорошка карбида вольфрама обладают сферической формой (Рисунок 3).

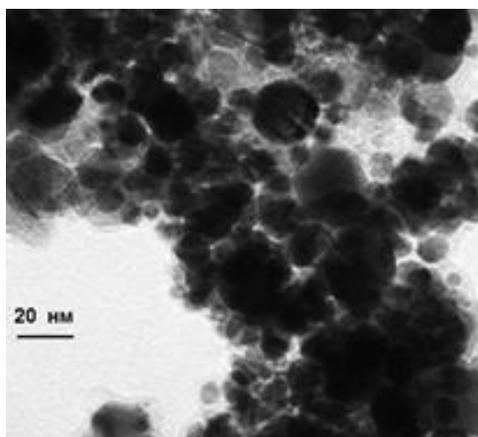


Рисунок 3 - Фотография частиц нанопорошка карбида вольфрама

Максимальная микротвердость ХГДН-покрытий, упрочненных наночастицами карбида вольфрама составляет 620 HV.

При лазерной обработке поверхности ХГДН-покрытия образец был установлен в камере с инертной атмосферой аргона под углом в 30° к подложке (для минимизации обратного отражения). При таком угле наклона лазерный луч сфокусирован в начальной точке и расфокусирован в конечной, что позволяет оценить максимальный энергетический вклад лазерного луча в образование

интерметаллидных соединений Ni-Ti. После обработки образца лазерным лучом с изменяемым расстоянием между образцом и лазером образовались 3 условных области, представленных на Рисунок 4.

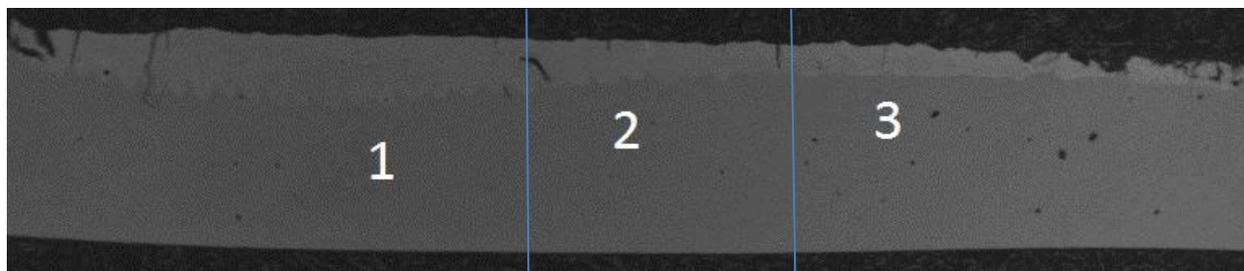


Рисунок 4 - Микроструктура покрытия из механической смеси Ni-Ti-WC полученного методом ХГДН после обработки лазерным лучом, где 1 – область со сфокусированным лазерным лучом; 2 – область с минимально расфокусированным лазерным лучом; 3 – область с максимально расфокусировкой

Первая область со сфокусированным лазерным лучом (область 1) представляет собой зону с растворенным по всему объёму вольфрамом с микротвердостью не более 1300 HV₅₀. Вторая область с минимально расфокусированным лазерным лучом представляет собой зону с мелкими скоплениями вольфрама с микротвердостью до 950 HV₅₀. Третья область с сильно расфокусированным лазерным лучом представлена образованием дендритов из карбида вольфрама с микротвердостью 400 HV₅₀.

В таблице Таблица 3 приведены исследование микротвердости для всех полученных покрытий.

Таблица 3 – Микротвердость полученных покрытий

Полученное покрытие	Метод получения	Микротвердость, HV ₅₀
Покрытие системы Ni-Ti	Покрытие ХГДН	300
Покрытие системы Ni-Ti	Покрытие ХГДН с ЛОП	600
Покрытие системы Ni-Ti- наноWC	Покрытие ХГДН	600

Покрытие системы Ni-Ti-наноWC	Покрытие ХГДН с ЛОП	1300
Нитинол ТН-1	Лазерная наплавка на установке LENS 750	650

На основе данных, представленных в таблице 3:

Взятое за основу покрытие ХГДН имеет наименьшую микротвердость (300 HV₅₀₀).

При обработке ЛОП в покрытии обнаружена новая фаза NiTi, из литературного обзора следует, что данный материал имеет большую микротвердость, жаропрочность и коррозионную стойкость. Во время проведения исследования микротвердость увеличилась в два раза (до 600 HV₅₀₀).

При добавлении в покрытие системы Ni-Ti наноразмерного сверхтвёрдого керамического компонента также увеличивается микротвердость в два раза (до 600 HV₅₀₀). Это связано с тем, что покрытия ХГДН имеют микропоры, которые за счет включения наноразмерного порошка заполняются, увеличивая тем самым микротвердость всего покрытия.

Покрытие системы Ni-Ti-наноWC имеет наибольшую микротвердость (1300 HV₅₀₀). Установлено, что при ЛОП покрытия системы Ni-Ti-наноWC карбид вольфрама равномерно растворяется в покрытии.

Заключение

Основываясь на анализе литературы, выбраны наиболее перспективные материалы для нанесения защитных покрытий, удовлетворяющих требованиям современного судостроения (твёрдость, износостойкость).

Исследованы свойства исходных порошков никеля марки ПНЭ-1, титана ПТОМ-1, нитинола ТН-1, наноразмерного WC. По химическому составу данные

материалы имеют высокий класс чистоты, без примесей. Фракция порошков никеля, нитинола и титана 20-80 мкм, средний размер наноWC составляет 50 нм. Форма частиц никеля и титана – чешуйчатая, не удовлетворяющая технологическим параметрам установки лазерной наплавки LENS 750. Форма нитинола и наноWC – сферичная.

По результатам исследования зависимости химического и фазового состава покрытия от исходной порошковой композиции системы Ni-Ti появилась возможность получать покрытия с заранее заданным химическим составом. Фазовый состав покрытия от исходной механической смеси не меняется. Покрытие, полученное методом ХГДН системы Ni-Ti имеет микротвердость 300 HV₅₀₀ и системы Ni-Ti-WC соответственно 600HV₅₀₀.

После ЛОП покрытий, полученных методом ХГДН, обнаружены фаза нитинол (NiTi). Микротвердость покрытий увеличилась в 2раза (для системы Ni-Ti - 600 HV₅₀₀ и 1200HV₅₀₀ у системы Ni-Ti-WC).

Полученные результаты зависимости микротвердости покрытия системы Ni-Ti-WC от режимов лазерной термообработки показали, что при сфокусированном лазерной луче наноWC равномерно растворяется в покрытии и микротвердость покрытия достигает 1200HV₅₀₀. При несфокусированном луче – данные частицы образуют дендриты, микротвердость колеблется от 400 до 800 HV₅₀₀ в зависимости от места.

Обоснованы закономерности изменения износостойкости синтезированных покрытий в зависимости от их структурных свойств.

Полученное альтернативное покрытия из порошка нитинола марки ТН-1 методом лазерной наплавки на установке LENS 750 имеет микротвердость 600 HV₅₀₀. Карта элементов альтернативного и полученного методом ХГДН с ЛОП покрытий совпадают.