

УДК 621.793.72: 669.017.3

ДЕТОНАЦИОННО-ГАЗОВЫЕ ПОКРЫТИЯ РАЗЛИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ ИЗ СЛОИСТЫХ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ

А.А. Попова, А.В. Собачкин, В.И. Яковлев, М.Н. Сейдуров

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, г. Барнаул

Настоящая работа посвящена исследованию морфологии и свойств коррозионностойких, износостойких и биосовместимых покрытий, полученных по технологии газодетонационного напыления. В качестве материалов для напыления применялись механоактивированные порошковые композиты. Определены наиболее рациональные режимы напыления покрытий, исследованы свойства покрытий (общая и тонкая структура, микротвердость, топология поверхности, износостойкость, биосовместимость), проведен энергодисперсионный анализ исходного материала и газодетонационного покрытия.

Ключевые слова: композиционный слоистый материал, механоактивационная обработка, газодетонационное напыление, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, коррозионностойкие покрытия, износостойкие покрытия, биосовместимые покрытия.

DETONATION-GAS COVER VARIOUS FUNCTIONAL PURPOSE ON THE POWDER-BASED LAMINATE MECHANOCOMPOSITES

A.A. Popova, A.V. Sobachkin, V.I. Yakovlev, M.N. Seidurov

The Altai state technical university of I.I. Polzunov, Barnaul

This paper is devoted to the study of the morphology and properties of corrosion-resistant, wear resistant and biocompatible coatings obtained by gas-detonation spraying technology. As the materials for spraying were used mechanically activated powders. Determine the most rational modes spraying, the properties of coatings (general and fine structure, microhardness, surface topology, wear resistance, biocompatibility), carried out energy dispersive analysis of original material and gas-detonation coatings.

Keywords: composite laminated material, the mechanical activation treatment, gas-detonation spraying, self-propagating high temperature synthesis, corrosion-resistant coatings, wear-resistant coatings, biocompatible coatings.

Введение

В настоящее время развитие науки и техники должно быть в большей мере подчинено решению экономических и социальных задач общества, необходимости создания принципиально новых видов техники и обеспечению широкого внедрения новых прогрессивных технологий, повышению эффективности использования ресурсов и снижению энерго- и материалоемкости производства. В этих условиях особое значение приобретают проблемы надежности и долговечности машин и механизмов, экономного использования материалов, энергии и трудовых ресурсов, а также вопросы здравоохранения.

Поверхностный слой детали в условиях эксплуатации подвергается наиболее сильному механическому, тепловому, магнитно-электрическому, световому и другим воздействиям. Потеря детали своего служебного назначения и ее разрушение, в большинстве случаев, начинается с поверхностного слоя, например, возникновение и развитие усталостной трещины, коррозия, эрозия, износ и др. Кроме этого, зачастую поверхность изделия должна отвечать не только требованиям защиты детали от какого-либо воздействия, но и обладать рядом специфических характеристик – например, для использования изделий в медицинской практике.

Поэтому интенсификация рабочих процессов в различных видах узлов и агрегатов, а

также расширение области использования того или иного изделия, требует от материалов сочетания свойств, в ряде случаев, исключая друг друга. В этом случае целесообразно использовать принципиально новый подход к выбору материалов уже на стадии проектирования: основу детали изготавливать из одного материала, который обеспечит прочность и заданные параметры конструкции, а на поверхности, которые должны обладать специальными свойствами, наносить тонкие слои других материалов, придавая поверхностным слоям необходимые свойства.

В связи с этим в промышленности находят все более широкое применение и имеют большие перспективы методы газотермического нанесения покрытий с последующей финишной обработкой нанесенного слоя либо без такой обработки. Известные в литературе [1] сведения о газотермических методах нанесения покрытий свидетельствуют о том, что, в силу специфических свойств наносимых покрытий и условий эксплуатации восстанавливаемых деталей, каждый из них находит свое применение в области создания покрытий.

Среди способов газотермического напыления покрытий, предназначенных для работы в наиболее тяжелых условиях при действии экстремальных нагрузок и температур, наиболее перспективным является газодетонационный. Этот метод нанесения покрытий позволяет получать покрытия при меньшем нагреве напыляемой детали, что позволяет избежать деформации последней в процессе напыления, а также исключить неблагоприятные явления, сопутствующие процессу при нагреве детали, такие как насыщение поверхности изделия газами. Физико-механические и эксплуатационные свойства газодетонационных покрытий существенно превышают аналогичные показатели покрытий, полученных другими газотермическими методами.

Низкая газопроницаемость, высокая износ-, коррозионно- и жаростойкость покрытий, возможность получения диэлектрических покрытий, работающих при высоких температурах, покрытий, используемых в качестве твердой смазки, а также покрытий для восстановления изношенных деталей являются характерными для газодетонационного напыления. Относительно новым направлением применения газодетонационного способа является область создания биосовместимых покрытий [2, 3]. Нет сомнения, что дальнейшая разработка, совершенствование и внедрение метода газодетонационного напыления сыграет важную роль при выполнении основной

задачи материаловедения – создание материалов с заранее заданными свойствами.

На сегодняшний день одним из перспективных направлений достижения требуемых свойств покрытий является применение для газодетонационного напыления порошков в виде слоистых композитов с металлической или интерметаллидной матрицей (связкой). Использование композитов с подобной структурой позволяет снизить или устранить недостатки покрытий, нанесенных «чистыми» (т.е. без материала связки) порошковыми соединениями [4].

В связи с этим, цель работы заключается в исследовании структуры, морфологии и свойств покрытий различного функционального назначения, полученных газодетонационным способом из механоактивированных композиционных порошковых материалов с металлической и интерметаллидной матрицей.

Объекты и методы исследований

Нанесение покрытий осуществлялось на экспериментальной установке газодетонационного напыления «Катунь М». Она предназначена для нанесения покрытий из порошковых материалов на рабочие поверхности различных изделий с целью придания им качественно новых свойств. В качестве детонирующего состава используется смесь пропан-бутана и кислорода.

Напыление проводилось в трех режимах работы установки с последующим выбором наиболее рационального режима, параметры которого определялись путем визуального контроля нанесенного покрытия. На образцах с покрытиями, полученными на наиболее рациональном режиме работы установки, проводились дальнейшие исследования.

В целом, в работе были нанесены газодетонационным методом и исследованы следующие виды покрытий:

а) покрытия, предназначенные для защиты изделия от коррозии в особо агрессивных средах;

б) покрытия, предназначенные для обеспечения высокой износостойкости узлов и агрегатов;

в) биосовместимые покрытия для применения имплантатов в медицинских целях.

В качестве материала для получения газодетонационных покрытий использовался ряд порошковых смесей, предназначенных для создания на поверхности изделия необходимых свойств. Порошки представляют собой

композиты вида «матрица – частицы с особыми свойствами». Получение композита осуществлялось путем механоактивационной обработки в планетарной шаровой мельнице АГО-2С. Обоснование применения каждого из видов порошковой смеси дано ниже.

Так, для защиты от коррозии на сегодняшний день в состав многих покрытий входят различные оксиды, получаемые и вводимые в смесь отдельно друг от друга. Перспективным направлением для создания коррозионноустойчивых покрытий является применение минерального сырья. Например, в работе [5] для этого используется порошок базальта, однако недостатком таких покрытий является неравномерность и относительно невысокая микротвердость поверхностного слоя.

Для уменьшения указанных недостатков в настоящей работе для создания коррозионноустойчивых газодетонационных покрытий применялась порошковая смесь «базальт – никель-хромовая матрица».

Одним из эффективных способов достижения высокой износостойкости является введение в поверхностный слой изделия твердых сплавов, таких как тугоплавкие карбиды металлов. Износостойкость рабочей поверхности существенным образом зависит от типа и количества твердой фазы в полученном поверхностном слое. К примеру, путем больших усилий и энергозатрат металлургически удается ввести в изделие упрочняющую фазу в виде определенного содержания карбидов: Fe_3C ; Mn_3C ; Cr_7C_3 ; W_2C ; WC ; VC ; TiC ; V_4C , Mo_2C , и др., а также карбоборидов, нитридов железа и легирующих элементов. Из всех широко применяемых для легирования тугоплавких карбидов металлов карбид титана обладает наиболее высокой температурой плавления, а также твердостью.

В связи с этим для нанесения износостойкого покрытия в работе использовалась порошковая смесь синтезированных в матрице карбидов титана, полученная по технологии механически активируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [6–9].

Костная система живого организма формируется и поддерживается в результате сложных биохимических реакций. В современной медицинской практике при потере или разрушении кости для ее замены применяют имплантаты. Применение имплантатов, когда физико-химические и механические свойства металлической основы и костной ткани существенно различаются, может приводить к ак-

тивному отторжению имплантата. Для уменьшения отрицательного влияния этих факторов необходимо создать между костью и имплантатом переходную зону, которая может быть получена в виде покрытия. Предполагается, что элементный и фазовый состав покрытия должен максимально совпадать с составом натуральной кости и/или способствовать формированию костной ткани на своей поверхности. В качестве исходного материала для создания биоактивных покрытий зачастую применяется порошок биологического гидроксиапатита кальция – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Однако покрытия из данного материала обладают недостаточной прочностью сцепления с основой [2].

Поэтому, в настоящей работе для создания газодетонационных покрытий использовалась смесь «гидроксиапатит – титан-никелевая матрица».

Общая методика исследования порошковой смеси и напыленного покрытия была следующей: проведение растровой электронной микроскопии (РЭМ) с энергодисперсионным анализом порошка, изучение общей структуры покрытия, проведение РЭМ с энергодисперсионным анализом напыленного покрытия, определение топологии поверхности покрытия, изучение микротвердости газодетонационных покрытий, проведение специфических исследований покрытий (износостойкости, биосовместимости).

Для определения размеров частиц различных порошковых смесей и установления тонкой структуры газодетонационных покрытий нами использовался растровый электронный микроскоп Carl Zeiss EVO 50 XVP, с максимальным увеличением до 1 млн. крат и разрешающей способностью 2 нм.

Спектральный анализ проводился на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50, снабженном микроанализатором EDS X-Act (Oxford Instruments) с Si-drift детектором. Прибор позволяет производить анализ элементов В-U. Разрешение по $\text{Mn } K\alpha=133$ эВ.

Исследование структуры материалов осуществлялось на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Observer Z1m. Прибор позволяет осуществлять работу в светлом и темном поле, работать в режиме дифракционно-интерференционного контраста. Диапазон увеличений составляет 25–1500 крат.

Топография поверхности была определена путем компьютерного трехмерного моделирования на основе данных, полученных с помощью интерферометра-профилометра Zygo New View 7300.

Для измерения твердости газодетонационных покрытий использовался микротвердомер для проведения испытаний по Виккерсу 402 MVD с возможностью работы в автоматическом и ручном режиме в диапазоне нагрузок 0,01–2 кг.

Определение износостойкости производилось в соответствии с ГОСТ 23.204-78 «Обеспечение износостойкости изделий. Методы определения истирающей способности поверхностей при трении». Триботехнические свойства материалов определялись на триботехническом комплексе. Во время испытаний варьировались следующие режимы: нагрузка составляла 190–950 Н, окружная скорость 0,2–1 м/с. Путь для каждого образца составлял 1000 м. Испытания производились по схеме «диск-колодка» при вращательном движении в режиме сухого трения. Материал диска – сталь 40, на колодку из стали 40 происходило напыления покрытий. Износостойкость оценивалась по величине весового износа. Величина износа определялась путем непосредственного замера массы образца до и после испытаний на трение.

В биологической части экспериментов использовались мыши-самцы линии BALB/c. Животным под эфирным наркозом подкожно вводили по 1 имплантату с нанесенным в асептических условиях столбиком сингенного костного мозга, взятого из бедренной кости. Для адгезии клеток органную культуру костного мозга на подложке культивировали в течение 45 мин в содержащей 95 % среды RPMI-1640 (ICN) и 5 % эмбриональной телячьей сыворотки (ICN). Костный мозг служил источником стволовых клеток и ростовых факторов. Через 45 суток имплантаты извлекали, фотографировали в отраженном свете с фиксированными параметрами. Проводили количественную морфометрию цифровых изображений согласно статистике серых уровней до и после имплантации посредством программы Photoshop.

Газодетонационное коррозионностойкое покрытие на основе базальта

Энергодисперсионный анализ порошковой смеси «базальт – NiCr» показал, что в состав порошка, помимо матрицы в виде соединений Ni и Cr, входят следующие компоненты в виде соединений с кислородом: магний, алюминий, кремний, кальций и железо.

После напыления базальтовой смесью был проведен ряд исследований, направленных на изучение свойств получившегося детонационного покрытия. Оптическая и растровая

электронная микроскопия поперечного среза покрытия показали, что детонационное покрытие на основе базальта является плотным, слоистым, без видимых пор на поперечном срезе.

Результаты измерения микротвердости базальтового покрытия в виде графической зависимости приведены на рисунке 2. Поскольку покрытия из базальта ожидаемо будет обладать стойкостью к агрессивным средам, то область его применения будет конкурировать с покрытиями из электрокорунда. Поэтому для сравнения на том же рисунке приведена графическая зависимость изменения микротвердости по поперечному срезу газодетонационного покрытия, полученного из электрокорунда.

По результатам определения топографии поверхности базальтового покрытия была установлена величина шероховатости, которая определяется прибором с высокой точностью, и составляет от Ra 4,61 до Ra 6,45. Однако в отдельных местах шероховатость поверхности достигает до Ra 10,363 – 121657, что может быть приемлемо для деталей, эксплуатирующихся без последующей обработки.

Газодетонационное износостойкое покрытие с синтезированными в матрице карбидами титана

Порошковая смесь для создания износостойкого покрытия была получена по технологии механически активируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. На первом этапе порошковую смесь, состоящую из углерода, титана и матрицы на основе NiCr, подвергают предварительной механикоактивационной обработке в планетарной шаровой мельнице-активаторе [10]. После такой обработки порошковая смесь является слоистым механокомпозитом вида Ti + C + X % NiCr.

После получения механокомпозита следует второй этап технологического процесса синтеза – проведение реакции СВС, необходимой для образования карбида титана в относительно ограниченном объеме матрицы. В результате реакции удается синтезировать стехиометрический карбид титана TiC.

После газодетонационного напыления полученной порошковой смесью был проведен оптический анализ поперечного среза образца с покрытием, который показал относительную неравномерность распределения карбидного зерна по объему покрытия.

Следующим этапом исследований было проведение энергодисперсионного анализа напыленного покрытия по поперечному срезу. Картина распределения элементов по поперечному срезу позволяет судить, что в покрытии присутствуют карбиды титана, а также составляющие матрицы – прежде всего, никель и хром.

Определение топологии поверхности покрытия показало, что шероховатость составляет от Ra 6,26 до Ra 9,1. Следует отметить, что для газодетонационных покрытий отсутствует четкая линейная взаимосвязь между микротвердостью поверхностного слоя и его износостойкостью. Поэтому были проведены экспериментальные исследования износостойкости образцов с покрытием, определяемой по величине весового износа. Испытывали покрытия с различным процентным содержанием металлической матрицы. Установлено, что увеличение процентного содержания металлической матрицы в композиционном материале приводит к росту весового износа. Так, например, при изменении содержания NiCr от 20 % до 60 % весовой износ при нагрузке в 950 Н увеличился примерно в 2 раза. Процесс износа характеризуется быстрым ростом в начале пути трения и дальнейшей его стабилизацией. Это не противоречит известными данными по износостойкости различных материалов [11, 12].

Биосовместимые газодетонационные покрытия

В качестве исходного материала для создания биоактивных покрытий применялась смесь порошков: биологического гидроксиапатита кальция и разрешенного в медицине соединения TiNi [2]. Соединение TiNi синтезировалось по технологии СВС и механоактивной обработки, и использовалось в качестве интерметаллидной матрицы для частиц порошка гидроксиапатита. Рентгенофазовый анализ полученного порошкового композита не выявил посторонних фаз.

По результатам РЭМ-исследования установлено, что покрытия имеют пористую структуру и ярковыраженный рельеф, характер которого не меняется при использовании порошка гидроксиапатита различных фракций и проведении предварительной пескоструйной обработки. Покрытия имеют пористую структуру, размер пор от 2 до 16 мкм, наличие дендритных структур из неоплавленных частиц. Рельеф поверхности имеет волнистый характер и состоит из гребней и углублений размером до 50 мкм. Можно предположить,

что такой рельеф покрытия будет способствовать активной роли имплантата в процессе костеобразования.

Исследования шероховатости покрытий на основе гидроксиапатита кальция показали зависимость от размера напыляемых частиц. При распылении частиц фракции 1–10 мкм шероховатость поверхности покрытий составляет Ra 3,5. При увеличении размера частиц до диапазона 20–30 мкм наблюдается рост значений шероховатости до Ra 4,72, а при напылении частиц гидроксиапатита размером 50–300 мкм шероховатость достигает 6,24 мкм.

Рентгенофазовый анализ покрытия также не обнаружил, помимо гидроксиапатита и матрицы TiNi, других фаз, в том числе и титановой подложки, что подтверждает преимущество газодетонационного способа для формирования качественных покрытий, однородных по толщине и фазовому составу.

Исследование реакции тканей на подкожную имплантацию животным титановых имплантатов с разработанными кальций-фосфатными покрытиями показало, что через 1,5 месяца эксперимента не было выявлено признаков воспалительных процессов и инфекционных заражений, что определяет их высокую биологическую совместимость. Изучение адгезии костномозговой ткани к поверхности имитаторов имплантатов *in vivo* по росту тканевых пластинок в условиях биомеханических нагрузок в пределах до 4 Н показало, эффективность применения покрытия, нанесенного газодетонационным методом. Также в результате проведенных исследований было установлено, что кальций-фосфатное покрытие индуцирует рост тканевых пластинок со 100 %-ой вероятностью, что свидетельствует об оптимальности их поверхностного рельефа для прикрепления и созревания клеток. Гистологический анализ продемонстрировал, что во всех случаях при испытании покрытий, нанесенных газодетонационным методом, в тесте эктопического костеобразования формируется костная ткань.

Выводы

1. Применение слоистых механокомпозитов с металлической и интерметаллидной матрицей для газодетонационного напыления позволяет обеспечить сохранение фазового и элементного составов исходной порошковой смеси в нанесенном покрытии.

2. По итогам исследований покрытия на основе базальта установлено, что изделия с

ДЕТОНАЦИОННО-ГАЗОВЫЕ ПОКРЫТИЯ РАЗЛИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ ИЗ СЛОИСТЫХ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ

таким покрытием обладают сравнительно высокой твердостью. Фазовый состав исходного порошка базальта и газодетонационного базальтового покрытия не изменяется, что позволяет сделать вывод о возможном наследовании таких свойств базальта, как чрезвычайная коррозионная стойкость. Поэтому изделия с покрытиями на основе базальта будут способны противостоять воздействию высокоагрессивных сред (например, в условиях морской воды), что повлечет увеличение срока службы таких узлов, как винты двигателей морских и речных судов.

3. Анализ результатов исследований износостойкости газодетонационных покрытий с синтезированными в матрице карбидами титана показал, что износ образцов с покрытием по сравнению с образцами из закаленной стали 40Х в 8–10 раз меньше. Это позволяет рекомендовать газодетонационный способ нанесения покрытий на основе карбида титана для изделий, работающих в условиях высокоабразивного и эрозионного изнашивания.

4. Проведенные биологические испытания *in vivo* продемонстрировали биосовместимость и биоактивность разработанных покрытий на основе гидроксипатита кальция. Титановые имплантаты с покрытиями на основе кальций-фосфата с высокой вероятностью способствуют формированию костной ткани в тесте эктопического костеобразования.

Список литературы

1. Людаговский А. В. Газотермическое напыление покрытий : учебное пособие. М. : РГОТУПС, 2006. 43 с.
2. Ситников А. А., Яковлев В. И., Сейдуров М. Н., Попова А. А. Общая и тонкая структура детонационных биосовместимых покрытий из гидроксипатита кальция // Ползуновский вестник. 2010. № 4/2. С. 38–40.
3. Ситников А. А., Яковлев В. И., Сейдуров М. Н., Попова А. А. Исследование тонкой структуры детонационных биосовместимых покрытий из гидроксипатита кальция // Ползуновский альманах. 2010. №1. С.167–168.
4. Филимонов В. Ю., Яковлев В. И., Корчагин М. А., Логинова М. В., Семенчина А. С., Афанасьев А. В. Процессы структурообразования при детонационно-газовом нанесении защитных покрытий из композиционных порошков TiAl₃, Ni₃Al // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44. № 5. С. 106–111.
5. Яковлев В. И., Шабалин В. Н., Собачкин А. В. Детонационное напыление покрытий из базальта // Проблемы и перспективы развития литейного, сварочного и кузнечно-штамповочного производств. Межвузовский сборник трудов. Барнаул : Издательство Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова. 2009. С. 237–242.
6. Ляхов Н. З., Талако Т. Л., Григорьева Т. Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск : Параллель, 2008. 168 с.
7. Ситников А. А., Яковлев В. И., Собачкин А. В., Сейдуров М. Н., Татаркин М. Е. Покрытия из механоактивированных СВС-материалов для рабочих органов сельскохозяйственных машин, наплавленные ручным дуговым способом // Ползуновский вестник. 2012. № 1/1. С. 273–277.
8. Евстигнеев В. В., Филимонов В. Ю., Яковлев В. И. Особенности процессов структурообразования в бинарной порошковой смеси Ti-Al при различной продолжительности синтеза // Физика и химия обработки материалов. 2006. № 3. С. 67–72.
9. Ситников А. А., Яковлев В. И., Семенчина А. С., Сартакова Е. А., Скаков Д. М. Термодинамический анализ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в многокомпонентных системах // Ползуновский вестник. 2009. № 1-2. С. 132–138.
10. Собачкин А. В. Структура износостойких покрытий из порошков СВС-механокомпозигов, наплавленных ручным дуговым способом // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых, Выпуск 2. СПб. : НИУ ИТМО, 2012. С. 182–184.
11. Ситников А. А., Татаркин М. Е., Скаков Д. М. Экспериментальные исследования износа покрытий из композиционных керамических материалов, нанесенных газодетонационным способом // Ползуновский вестник. 2009. № 4. С. 145–147.
12. Ситников А. А., Яковлев В. И., Сейдуров М. Н., Татаркин М. Е., Собачкин А. В., Степанова Н. В., Резанов И. Ю. Структура и свойства наплавленных электродуговых покрытий из порошков механоактивированных СВС-композигов // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. 2011. № 3 (52). С. 51–54.