

УДК 681.2.083

## ИЗМЕНЕНИЯ В ПОРОШКОВЫХ СВС-МАТЕРИАЛАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПЛАЗМЫ

Милюкова И.В., Серегин А.Е., Бороненко М.П.

*Югорский государственный университет, г. Ханты-Мансийск, e-mail: m\_boronenko@ugrasu.*

В работе приведены данные об изменении структуры и фазового состава порошковых материалов на основе Ni-Al, полученных с помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), под воздействием плазмы в процессе нанесения защитных покрытий. Микровидеоосъемка тепловых полей в волне горения СВС и применение комплексных методик анализа видеоклипов позволило провести детальное исследование фазообразования происходящего в процессе СВ-синтеза. Сопоставление температурного профиля волны горения и фазовой диаграммы состояния позволило найти точки на кривой температурной динамики процесса СВС, соответствующие температуре фазовых превращений. Показано, что применение методов оптической пирометрии на этапах СВ-синтеза и последующего плазменного напыления позволяет выбрать такие технологические режимы синтеза и напыления, при которых достигается наилучшая наследственность физико-механических свойств получаемого покрытия. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (задание № 2014/505 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части) и при поддержке внутреннего гранта Югорского государственного университета.

**Ключевые слова:** фазовые изменения, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), оптическая пирометрия, плазменное напыление

## CHANGES IN POWDER SHS-MATERIALS UNDER THE INFLUENCE OF PLASMA

Milyukova I.V., Seregin A.E., Boronenko M.P.

*Yugra State University, Khanty-Mansiysk, e-mail: m\_boronenko@ugrasu.ru*

The paper gives details of the structure and phase change composition based on powdered material Ni-Al, produced by a method of self-propagating high temperature synthesis (SHS), exposed to the plasma during the deposition of protective coatings. Microfilming thermal fields in the combustion wave of SHS and application of integrated motion analysis techniques enabled a detailed study of the phase formation occurring in the SHS synthesis. A comparison of the temperature profile of the combustion wave and the phase state diagram allows us to find a point on the curve of the temperature dynamics of the SHS process, corresponding to the temperature of phase transformations. Application methods High pyrometry as in step SH synthesis, and at the stage of plasma spraying, possible to compare the temperature regimes of these processes and identify a fairly simple and reliable criterion for the production of coatings with predetermined – «inherited» properties of SHS materials critical parameters (gradient and peak temperature) in the plasma jet must not exceed the similar characteristics of the combustion wave of SHS.

**Keywords:** phase change, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), optical pyrometry, plasma spraying

Одним из способов поверхностного упрочнения и восстановления деталей машин и оборудования является нанесение покрытий методом плазменного напыления [1, 2, 8, 9, 11, 12]. В случае применения покрытий как эффективного средства борьбы с коррозией и износом при работе в агрессивных средах и при повышенной температуре используют порошки на основе интерметаллидов [7, 10, 13, 14, 16]. Такие порошковые материалы достаточно просто и с наименьшими энергозатратами можно получить, используя метод СВС. Недостаточно ясным остается вопрос о том, при каких температурных режимах плазменного напыления СВС-материалы сохраняют свои физико-механические свойства и состав в получаемом покрытии [5]. В данной работе исследовалось влияние параметров напыления на изменение структурно-фазовых характеристик материала покрытия в процессе напыления.

### Техника и методика эксперимента

Исследования проводились для систем Ni-13 мас. % Al, Ni-31.5 мас. % Al. В каче-

стве исходных материалов использовались порошки никеля ПНК-УТ1 и алюминия АСД-1 дисперсностью 5-15 мкм, приготовленная шихта формовалась с насыпной плотностью 2,7 г/см<sup>3</sup>. В качестве начальных условий синтеза принималась температура, которую изменяли от 293 до 573 К. Измельчение полученных СВ синтезом спеков проводили на конусной инерционной дробилке КИД-100 с выделением фракции 63-160 мкм для нанесения покрытий. Напыление осуществляли на подготовленные стальные образцы на МЭВ-плазматроне при следующих параметрах: рабочий газ – аргон, ток I = 230А, дистанция напыления – 60 мм на разных режимах. Для порошка интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al отличие этих режимов заключается в расходе плазмообразующего азота при напряжении дуги U = 200V: ИМ-1 – 0.6 г/с («горячий» режим: минимальная скорость струи, максимальная температура), ИМ-2 – 0.8 г/с, ИМ-5 – 1.0 г/с («холодный» режим: максимальная скорость струи, минимальная температура). Для порошка на основе

NiAl – расход азота – 0,6 – 0,8 г/с при различном напряжении дуги: в режиме IM-3  $U = 150 \text{ V}$ , в режиме IM-3  $U = 200 \text{ V}$ . Контроль температуры покрытия осуществлялся с помощью двух цветового пирометра, с использованием ИК-фильтра, отсекающего излучение плазмы [10].

Исследования напыленного материала проводились с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-6 на медной трубке, растрового электронного микроскопа, металлографического микроскопа Axiovert-200 MAT, микротвердомера DM 8. На рис. 1 представлена комплексная методика экспериментальных исследований структурно-фазовых превращений [1, 3, 15].

Синтез в реагирующей смеси, состоящей из двух или трех компонентов, инициировался путем подведения локального теплового импульса. Распространяющаяся по объему реагирующей смеси реакция исследовалась оптическими методами яркостной пирометрии и цифровой видеосъемки: результатом исследования является набор характеристических параметров реакции [4-9, 11-15].

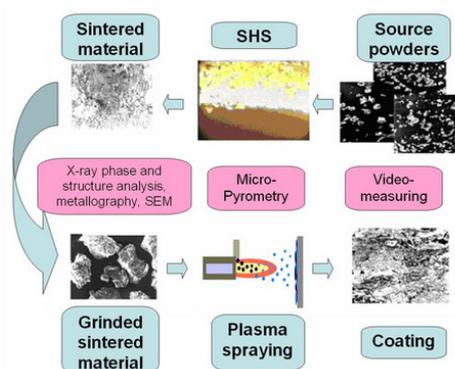


Рис. 1. Комплексная методика экспериментальных исследований структурно-фазовых превращений

Применяя методику диагностики СВС- процесса на основе яркостной пирометрии [7-13], мы имели возможность определять экспериментально параметры СВС: характерные времена (время тепловыделения, время теплоотвода, время термоиндукции) и температуру по термограммам, а также тепловую полуширину и скорость фронта горения по тепловизионной регистрации зоны горения (рис. 2). Сопоставляя температурный профиль волны горения и фазовые диаграммы состояния, были найдены точки на кривой температурной динамики процесса СВС, соответствующие температуре фазовых превращений. Используя известные данные по тепловому эффекту образования, энергии активации процессов и учитывая временную динамику температуры, был предложен механизм взаимодействия реагирующих компонентов на основе представлений о совместном протекании в реакционной зоне различных физико-химических процессов, отражающих разные области диаграммы состояния. Согласно [17-19] в системе Ni–Al реакционное взаимодействие никеля с алюминием начинается при достижении температуры плавления алюминия и за счет диффузии атомов алюминия в твердый никель. При насыщении жидкой фазы атомами твердого компонента происходит образование интерметаллида путем кристаллизации на поверхности твердой фазы.

Причем первой фазой, кристаллизующейся из расплава, становится та, которая находится в равновесии с жидким раствором при данной температуре, т.е. наиболее легкоплавкая из всех фаз, способных существовать в системе при этой температуре. Изображение выбранной активной области  $150 \times 150 \text{ мкм}^2$ , образовано пикселями  $6,25 \times 6,25 \text{ мкм}^2$ , в каждом из которых и определяется локальная температура.

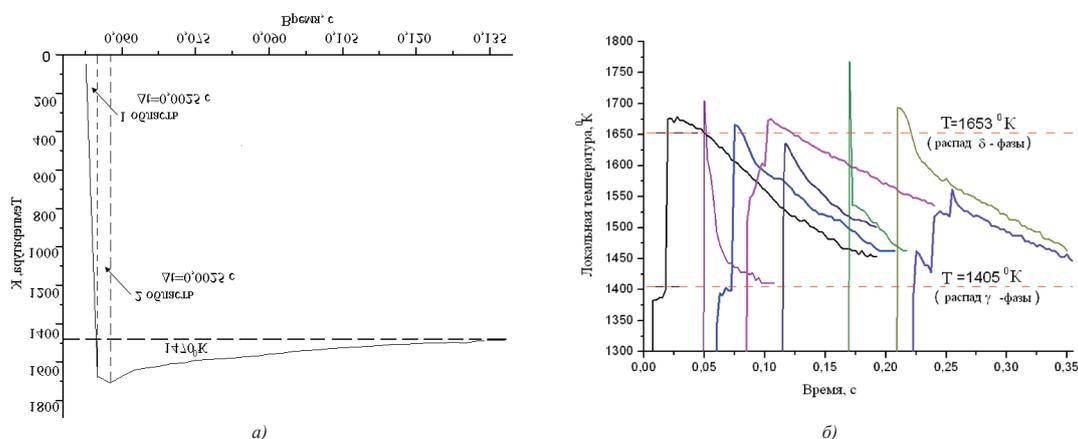


Рис. 2. Термограмма процесса СВС: средняя температура выбранной активной области (а); локальная температура в различных точках поверхности образца (б)

Сопоставляя экспериментально полученные термограммы горения выбранной области, статистику локальной температуры, наблюдаемой в каждом пикселе регистрируемых кадров, тепловизионное изображение этой же области и фазовые диаграммы состояния можно наглядно представить процессы, происходящие при СВС. На термограмме горения область 1 (рис. 2) соответствует временному интервалу  $\Delta t = 0,0025$  с, характеризующемуся резким возрастанием средней температуры в выбранной «активной области». Этому временному интервалу соответствует один кадр (рис. 3, а). Введенная калибровочная шкала позволяет провести статистический анализ локальной температуры всей выбранной области (рис. 3 б). Рост средней температуры в активной ячейке соответствует набору локальных температур, отвечающих условию  $T > T_\beta$  ( $T = 1127^\circ\text{K}$ ). То есть к данному моменту уже произошло формирование  $\beta$ -фазы, а дальнейший рост температуры приводит к её распаду:



При этом уменьшения температуры не наблюдается, следовательно, можно предположить наличие параллельно происходящего процесса:



Поэтому в целом процесс происходит с выделением теплоты, что и наблюдается на термограмме. В активной ячейке зафиксированы также температуры от  $1405^\circ\text{K}$  до  $1653^\circ\text{K}$ . На фазовой диаграмме эта область соответствует условию  $T_{\text{Al}} \leq T < T_\epsilon$  ( $1653^\circ\text{K}$ ),



В самой яркой зоне активной ячейки наблюдается разброс температур от  $1653^\circ\text{K}$  до  $1690^\circ\text{K}$ . На фазовой диаграмме эта область соответствует условию  $T_{\text{Al}} \leq T < T_\delta$  ( $1911^\circ\text{K}$ ), поэтому данному процессу соответствует реакция синтеза:

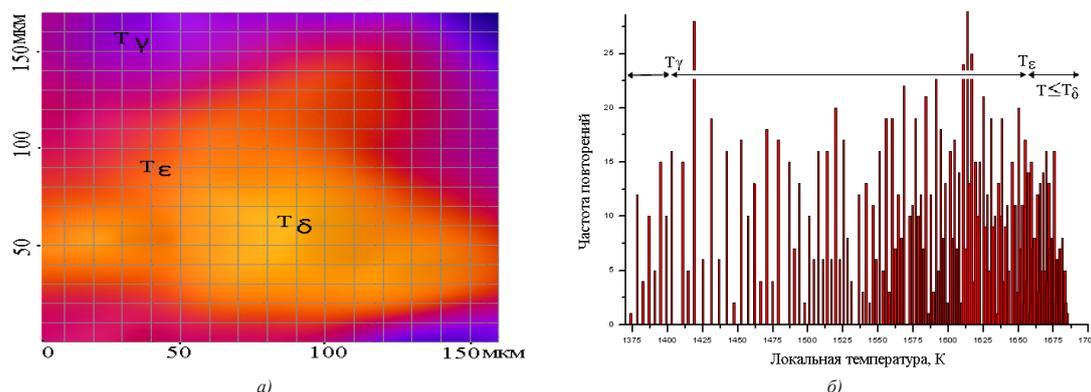


Рис. 3. Активная область (а), статистика локальных температур (б) в активной области

В области 2 термограммы картина аналогичная. Средняя температура догорания, как следует из термограммы горения, не опускается ниже  $1470^\circ\text{K}$ , поэтому конечный продукт должен содержать только высокотемпературные фазы:  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Это подтверждается результатами рентгеноструктурного (рис. 4) и металлографического анализов. Для получения покрытия с определенными свойствами проводились исследования структуры и фазового состава СВС-спеков, частиц порошка после размола спеков, предназначенных для напыления покрытий.

#### Анализ результатов

В системе  $\text{NiAl}$  по данным рентгеноструктурного и металлографического анализов, при горении смеси  $\text{Ni} - 18 \text{ мас. \% Al}$  в составе продукта образуются две фазы:  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{NiAl}$  (рис. 4, а). Увеличение на-

чальной температуры  $T^0$  СВ-синтеза в данной смеси до  $573 \text{ K}$  не приводит к заметному изменению фазового состава. Продукт взаимодействия в смеси состава  $\text{Ni} - 31,5 \text{ мас. \% Al}$  является однофазным –  $\text{NiAl}$ . Предварительный нагрев шихты не влечет каких-либо структурных изменений продукта синтеза в данной смеси (рис. 4, б). Для всех исследованных систем фазовый состав и микроструктура частиц порошков, предназначенных для напыления, были идентичны структуре спеков, из которых они были получены.

Некоторые отличия отмечены лишь в численном значении микротвердости; например, для частиц порошка системы  $\text{Ni} - 31,5 \text{ мас. \% Al}$  микротвердость составляет  $3,23 - 4,48 \text{ ГПа}$ , что несколько ниже, чем для спека с микротвердостью ( $4,24 - 5,81 \text{ ГПа}$ ).

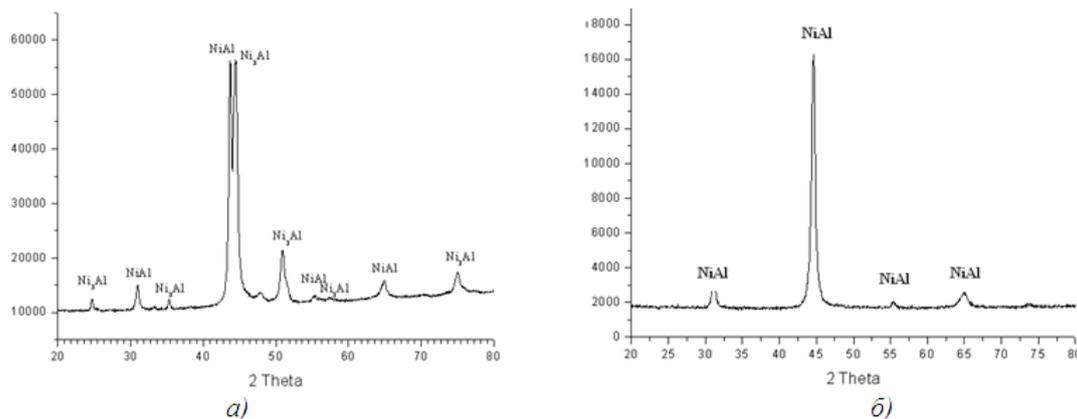


Рис. 4. Дифрактограммы спеков образцов системы Ni – 13 мас. % Al (а), Ni-31.5 мас. % Al (б)

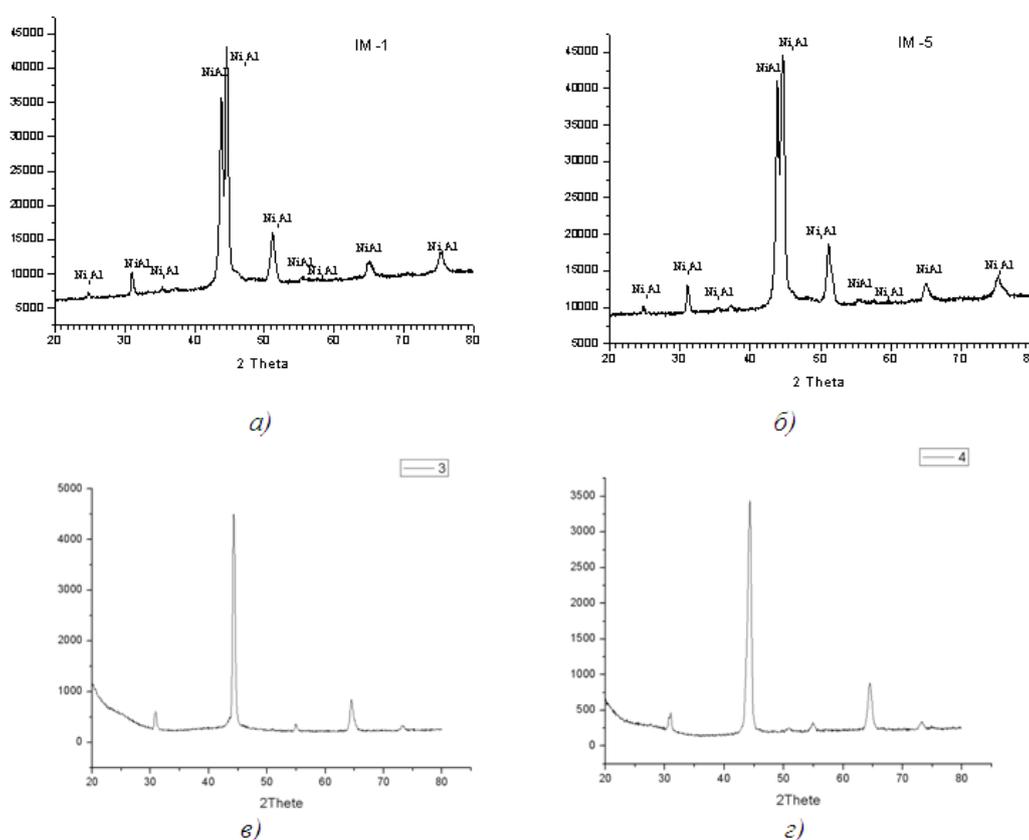


Рис. 5. Дифрактограммы покрытий, полученных в разных режимах напыления:  
 а, б – Ni – 13 мас. % Al, режимы, соответственно, IM-1 и IM-5;  
 в, г – Ni-31.5 мас. % Al, режимы, соответственно, IM-3 и IM-4

Вероятно, при дроблении участки изломов становятся местами стока и аннигиляции дефектов структуры (таких как вакансии, дислокации), что приводит к релаксации внутренних напряжений. Рентгенофазовый анализ покрытий из порошковых СВС-материалов, показал, что процесс нанесения покрытия не сопровождается образованием новых фаз, не приводя даже к небольшим изменениям в количественном соотноше-

нии фаз (рис. 5). Металлографические исследования напыленных покрытий выявили особенности строения нанесенного слоя. Структура слоя неоднородна вследствие неравномерности распределения температуры и скорости частиц порошка по сечению потока, что подтверждает жесткие требования к характеристикам плазмотронов для напыления. Образование покрытия последовательной укладкой множества де-

формирующихся частиц с разной температурой, скоростью, агрегатным состоянием, массой приводит к формированию структу-

ры с преобладающим слоистым строением, с наличием зернистых включений и микропустот – пор (рис. 6 а, в).

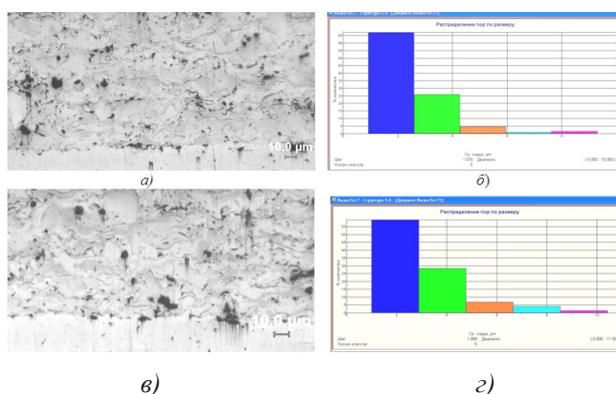


Рис. 6. Микроструктура покрытия и распределения пор по размерам в режиме напыления: 1 – (а, б); 2 – (в, г)

Отличия режимов напыления отчетливо видны в толщине покрытий. На «горячем» режиме толщина максимальна, коэффициент использования материала высок. На «холодном» режиме частицы плохо закрепляются в покрытии, поэтому был проведен повтор напыления с большим числом проходов. Толщина покрытий определялась измерениями микрометром «до» и «после» напыления (точность 10 мкм) (таблица).

Режим напыления	Толщина покрытия (мкм)
IM-1	650-700
IM-2	400-450
IM-3	1250-1500
IM-4	1100-1300
IM-5	470

Пористость покрытий в зависимости от режима напыления существенно не отличается и составляет в среднем 6 – 7%, однако заметно небольшое различие в размерах пор (рис.6, б, г).

Дополнительные исследования напыленных продуктов СВ-синтеза Ni-Al, Ti-Al, а также некоторых легированных систем показали, что значительные изменения в фазовых и структурных характеристиках покрытий происходят лишь в условиях напыления, при которых температура частиц значительно превышает значения температур, достигаемых в СВС-процессе данных систем.

### Заключение

Можно отметить, что две группы интерметаллидных порошков с однофазными и гетерофазными продуктами из тугоплав-

ких соединений имеют равную степень наследственности структуры и фазового состава, не претерпевающих диффузионного перераспределения компонентов и характеризующихся неизменным соотношением фаз при напылении. Применение методов высокоскоростной пирометрии как на этапе СВ-синтеза, так и на этапе плазменного напыления, позволило сопоставить температурные режимы этих процессов и выявить достаточно простой и надежный критерий для получения покрытий с заранее заданными – «наследуемыми» свойствами СВС-материалов: критические параметры (градиент и пиковые значения температуры) в плазменной струе не должны превышать аналогичных характеристик волны горения СВС.

### Список литературы

1. Бороненко М.П., Гуляев П.Ю., Трифионов А.И. Определение фундаментальной диаграммы потока ламинарного плазматрона с постоянной подачей порошка // Вестник Югорского государственного университета. – 2012. – № 2 (25). – С. 16–20.
2. Бороненко М.П., Гуляев И.П., Серегин А.Е. Модель движения и нагрева частиц в плазменной струе // Вестник Югорского государственного университета. – 2012. – № 2 (25). – С. 7–15.
3. Бороненко М.П., Гуляев П.Ю. Телевизионная измерительная система наносекундного разрешения // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2014. – №1 (31). – С. 60–64.
4. Виновский критерий выбора параметров редукции температурного распределения частиц по их суммарному тепловому спектру / П.Ю. Гуляев, В.И. Иордан, И.П. Гуляев и др. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. № 9-3. – С. 69–76.
5. Гуляев И.П., Гуляев П.Ю., Иордан В.И. Разрешающая способность виртуальных приборов контроля температуры частиц в плазменных потоках по суммарному спектру // Ползуновский альманах. – 2008. – № 2. – С. 13–14.
6. Гуляев П.Ю. Оптическая диагностика процессов горения и взрыва в порошковой металлургии // Вестник

Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова. – 1998. – №1. – С. 33–36.

7. Гуляев П.Ю., Милокова И.В. Кластерный анализ и оптимизация параметров механоактивации в процессах СВ-синтеза // Информационные системы и технологии. – 2009. – №3. – С.93–99.

8. Измерение скорости и температуры частиц в потоке низкотемпературной плазмы / М.П. Бороненко, И.П. Гуляев, П.Ю. Гуляев и др. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т.57. – № 3-2. – С. 73–77.

9. Исследование структуры и удельной поверхности каталитических СВС-материалов на основе Ni3Al и цеолитов / П. Ю. Гуляев, И. В. Милокова, А. Е. Серегин и др. // Ползуновский альманах. – 2010. – № 2. – С. 56–58.

10. Методы оптической диагностики частиц в высокотемпературных потоках / П.Ю. Гуляев, А.В. Долматов, В.А. Попов и др. // Ползуновский вестник. – 2012. – № 2-1. – С. 4–7.

11. Методы контроля температуры и скорости частиц конденсированной фазы в процессе плазменно-дугового напыления / М.П. Бороненко, П.Ю. Гуляев, И.П. Гуляев и др. // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 10-6. – С. 1194–1199.

12. Моделирование фрактальных структур упаковок порошковых материалов / П.Ю. Гуляев, А.В. Долматов, И.В. Милокова и др. // Ползуновский альманах. – №3. – 2007. С. 39–41.

13. Development prospects of SHS technologies in Altai state technical university / V.V. Evstigneev, P.J. Guljaev, I.V. Milyukova, at al // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2006. – V. 15. № 1. – С. 99–104.

14. Gulyaev I.P. Production and modification of hollow powders in plasma under controlled pressure // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – V. 441. – № 1. – С. 012033.

15. Gulyaev I.P., Ermakov K.A., Gulyaev P.Yu. New High-Speed Combination of Spectroscopic And Brightness Pyrometry For Studying Particles Temperature Distribution In Plasma Jets // European Researcher. – 2014. – № 3-2 (71). – С. 564–570.

16. Gulyaev P.Yu. Plasma spraying of protective coatings from ferromagnetic SHS-materials // Research Journal of International Studies. – 2013. – № 12-1 (19). – С. 74–77.

17. In-situ selfpropagating-hightemperature-synthesis controlled by plasma / P.Yu. Gulyaev, I.P. Gulyaev, I.V. Milyukova, et al. // Вестник Югорского государственного университета. – 2012. – № 2 (25). – С. 28–33.

18. Photothermal effects of laser heating iron oxide and oxide bronze nanoparticles in cartilaginous tissues / Gulyaev P.Y., Kotvanova M.K., Pavlova S.S., at al // Nanotechnologies in Russia. – 2012. – Т. 7. – № 3-4. – С. 127–131.

19. Self-propagating high-temperature synthesis of fine nickel aluminates and protective coatings on the base / B.M.Volpe, V.V. Evstigneev, I.V. Milyukova, at al. // Physics and Chemistry of Materials Treatment. – 1996. – № 1. – С. 50–54.

### References

1. Boronenko M.P., Gulyaev P.Yu., Trifonov A.L., Determination of the fundamental diagram of a steam laminar plasmatron with constant giving of the powder // Yugra State University Herald. – 2012. – no. 2 (25). – PP. 16–20.

2. Boronenko M.P., Gulyaev I.P., Seregin A.E. Model of a motion and heating of particles in plasma flow // Yugra State University Herald. – 2012. – no. 2 (25). – PP. 7–15.

3. Boronenko M.P., Gulyaev P.Yu. The television measuring system with nanosecond resolution // Reports of Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics. – 2014. – №1 (31). – PP. 60–64.

4. Wien criterion for selecting parameters of reduction of the particles temperature distribution according to their total heat

range / P.Yu. Gulyaev, V.I. Jordan, I.P. Gulyaev, at al. // Russian Physics Journal. – 2008. – Т. 51. no. 9-3. – PP. 69–76.

5. Gulyaev I.P., Gulyaev P.Yu, Jordan V.I., The resolution power of the virtual devices of particles temperature control in the plasma flows by total spectrum // Polzunov's Almanac. – 2008. – no. 2. – PP. 13–14.

6. Gulyaev P.Yu. Optical diagnostics of combustion and explosion processes in powder metallurgy // Altai State Technical University Herald. – 1998. – №1. – PP. 33–36.

7. Gulyaev P.Yu., Milyukova I.V. Cluster analysis and optimization of mechanical activation parameters in SHS processes // Information Systems and Technologies. – 2009. – №3. – PP.93–99.

8. Measuring of velocity and temperature of particles in the low-temperature plasma flow. / M.P. Boronenko, I.P. Gulyaev, P.Yu. Gulyaev, at al. // Russian Physics Journal. – 2014. – Т.57. – no. 3-2. – PP. 73–77.

9. Research of the structure and specific surface of catalytic SHS materials based on Ni3Al and zeolites / P.Yu. Gulyaev, I.V. Milyukova, A.E. Seregin, at al. // Polzunov's Almanac. – 2010. – no. 2. – PP. 56–58.

10. Methods of the particles optical diagnostics in high temperature flows / P.Yu. Gulyaev, A.V. Dolmatov, V.A. Popov, at al. // Polzunov Herald. – 2012. – no. 2-1. – PP. 4–7.

11. Methods of control of temperature and velocity of particles of the considered phase in the process of plasma-arc spraying / M.P. Boronenko, P.Yu. Gulyaev, I.P. Gulyaev, at al. // Fundamental Research. – 2013. – no. 10-6. – PP. 1194–1199.

12. Modeling of the fractal structures of powder materials / P.Yu. Gulyaev, A.V. Dolmatov, I.V. Milyukova, at al. // Polzunov's almanac. – №3. – 2007. PP. – 39 – 41.

13. Development prospects of SHS technologies in Altai state technical university / V.V. Evstigneev, P.J. Guljaev, I.V. Milyukova, at al // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2006. – V. 15. no. 1. – PP. 99–104.

14. Gulyaev I.P. Production and modification of hollow powders in plasma under controlled pressure // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – V. 441. – no. 1. – P. 012033.

15. Gulyaev I.P., Ermakov K.A., Gulyaev P.Yu. New High-Speed Combination of Spectroscopic And Brightness Pyrometry For Studying Particles Temperature Distribution In Plasma Jets // European Researcher. – 2014. – no. 3-2 (71). – PP. 564–570.

16. Gulyaev P.Yu. Plasma spraying of protective coatings from ferromagnetic SHS-materials // Research Journal of International Studies. – 2013. – no. 12-1 (19). – P.P 74–77.

17. In-situ selfpropagating-hightemperature-synthesis controlled by plasma / P.Yu. Gulyaev, I.P. Gulyaev, I.V. Milyukova, et al. // Yugra State University Herald. – 2012. – no. 2 (25). – PP. 28–33.

18. Photothermal effects of laser heating iron oxide and oxide bronze nanoparticles in cartilaginous tissues / Gulyaev P.Y., Kotvanova M.K., Pavlova S.S., at al // Nanotechnologies in Russia. – 2012. – Т. 7. – no. 3-4. – PP. 127–131.

19. Self-propagating high-temperature synthesis of fine nickel aluminates and protective coatings on the base / B.M.Volpe, V.V. Evstigneev, I.V. Milyukova, at al. // Physics and Chemistry of Materials Treatment. – 1996. – no. 1. – PP. 50–54.

### Рецензенты:

Мартынов С.И., д.ф.-м.н., директор Политехнического института Югорского государственного университета, г. Ханты-Мансийск;

Гуляев П.Ю., д.т.н., заведующий кафедрой ФХПМ Югорского государственного университета, г. Ханты-Мансийск.

Работа поступила в редакцию 24.06.2014.