

<https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-176-5-71-76>

УДК 621.7

Ю. О. Ярос¹
 А. А. Карпеченко¹
 М. М. Бобров¹

ФОРМУВАННЯ МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ З ДОДАВАННЯМ ГІДРОКСИДУ АЛЮМІНІЮ

¹Національний університет кораблебудування ім. адмірала Макарова, Миколаїв

Газотермічне напилення за рахунок незначного нагрівання, мінімізації теплових деформацій та відсутності структурних змін в поверхневому шарі деталі дозволяє ефективно формувати захисні композиційні покриття різноманітних складів. Одним з найперспективніших вважаються покриття з оксидом алюмінію, що характеризується високою твердістю, термостійкістю, хімічною інертністю та високими теплозахисними та електроізоляційними властивостями. Серед інших газотермічних методів плазмове напилення є найуніверсальнішим та ефективнішим. У роботі за рахунок комбінації дротяного (дріт марки ER5356) плазмового напилення з одночасною подачею порошкового матеріалу сформовано композиційне покриття, що складається з алюмінієвої матриці та частинок гідроксиду алюмінію. Показано, що мікроструктура покриття має характерну лускату будову з пористістю близько 15%. Мікротвердість алюмінієвої матриці становить 0,32 ГПа. Частинки гідроксиду алюмінію та продуктів його розкладу частково виходять під час підготовки мікрошліфів, що пояснюється формуванням конгломератів та недостатнім змочуванням їх частинками алюмінію в процесі формування покриття. Встановлено, що під час напилення спостерігається активне виділення водяної пари внаслідок процесу термічної дегідратації гідроксиду алюмінію у плазмовому струмені. Подальше формування оксидної кераміки у структурі покриття пропонується за рахунок проведення термічної обробки за температури 900 °С протягом 2 годин. Металографічний аналіз зразків показав формування на місці гідроксиду алюмінію часток оксиду алюмінію різного фазового складу з мікротвердістю 5,2...7,2 ГПа. Зазначено значне зменшення кількості металевої світлої фази порівняно зі станом після напилення, що пояснюється окисненням алюмінію продуктами розкладання гідроксиду алюмінію у процесі термічної обробки. Границя поділу «покриття–основа» характеризується наявністю дифузійної зони глибиною близько 80 мкм. За допомогою рентгенофазового аналізу встановлено, що покриття після термічної обробки містить: 52,2% корунду ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), 4,5% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 28,2% алюмінію, 13,7% заліза, 1,5% кремнію.

Ключові слова: атмосферне плазмове напилення, гідроксид алюмінію, композиційні покриття, мікротвердість.

Вступ

Газотермічне напилення (ГТН) є одним з напрямків створення покриттів, який інтенсивно розвивається. У процесах ГТН поверхня виробу нагрівається нижче температури відпуску, тому для них характерні малі теплові деформації і в більшості випадків відсутність структурних змін в матеріалі виробу. Це обумовлює ефективність газотермічних методів для підвищення експлуатаційних характеристик деталей. Проте покриття, отримані за традиційними технологіями напилення, не завжди забезпечують достатній рівень експлуатаційних властивостей для ефективної роботи деталей та механізмів у заданих умовах. Для вирішення даної проблеми останнім часом все частіше застосовують композиційні зносостійкі напилені покриття, що складаються з металевої матриці і зміцнювальної фази, головним чином оксидної кераміки. Завдяки поєднанню високої твердості, термостійкості, хімічної інертності, а також теплозахисним, електроізоляційним та іншим властивостям використання саме оксиду алюмінію як наповнювача є перспективним для широкого

спектру конструкційних застосувань. Зокрема, покриття на основі Al_2O_3 застосовують в процесі виготовлення зносостійких деталей машин, що працюють в агресивних середовищах і зазнають інтенсивного ерозійного і абразивного впливів, а також в мікроелектроніці та інших областях нової техніки.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Для формування композиційних металокерамічних покриттів застосовують як традиційні технології електродугового [1], [2], газополуменевого [3], холодного газодинамічного [4] та атмосферного плазмового напилення [5], [6], так і високошвидкісні методи [7]. Використання надзвукових високотемпературних струменів дозволяє отримувати покриття з високими показниками фізико-механічних та експлуатаційних властивостей шляхом надання високої кінетичної енергії напилюваним частинкам. Проте до недоліків покриттів, нанесених зазначеними методами, слід віднести їхню високу собівартість, пов'язану із застосуванням горючих та інертних газів, обов'язкове використання дорогого устаткування для нанесення та високі вимоги до кваліфікації робітників. Щодо традиційних дозвукових методів напилення, то формування таких покриттів передбачає використання передових напилюваних матеріалів. Так у роботі [1] для нанесення електродугових композиційних покриттів використовують спеціальний порошковий дріт. У разі застосування таких дрітів спостерігається підвищення пористості, зниження адгезійної та когезійної міцності напилених покриттів з одночасним підвищенням їхньої вартості у порівнянні з покриттями з суцільного дроту. У роботі [8] пропонується застосування порошоків зміцнювальної фази у вільному вигляді та їхньої безперебійної подачі до зони дугового розряду під час електродугового напилення. Подальше підвищення комплексу фізико-механічних та експлуатаційних властивостей таких покриттів можливе за рахунок додаткової деформаційно-термічної обробки. Однак за такого підходу кількість зміцнювальної фази є обмеженою на рівні до 15...20 %, з підвищенням витрат порошку спостерігається нестабільність горіння дуги та порушення процесу розпилення дротів. Автори роботи [3] використовують механічну суміш порошоків у різних масових співвідношеннях для формування композиційних газополумєневих покриттів. Перспективним є застосуванням агломерованих та гранульованих композиційних порошоків різноманітних складів, які використовують, наприклад у разі плазмового напилення у роботах [5], [6]. Але такі покриття характеризуються підвищеною вартістю через трудомісткість підготовки цих напилюваних матеріалів.

Щодо композиційних покриттів на основі алюмінію, то для зміцнення матриці з низькою твердістю додано кілька різновидів керамічних наповнювачів, таких як: Al_2O_3 , SiC, B_4C та Cr_2O_3 , що пояснюється високою твердістю та хімічною стабільністю цих часток [9]—[12]. Серед них найширше застосовується саме оксид алюмінію через його відносно низьку вартість та високі фізико-механічні властивості. Застосування композиції Al- Al_2O_3 дозволяє отримувати захисні покриття з підвищеними зносостійкістю та захистом від корозії. Використання ж ще дешевших наповнювачів дозволить розширити можливості застосування композиційних напилених покриттів для відновлення та захисту від агресивних середовищ різноманітних деталей та конструкцій.

Мета роботи — дослідження мікроструктури та властивостей нанесених плазмових металокерамічних композиційних покриттів з використанням дешевих наповнювачів (гідроксиду алюмінію)

Результати дослідження

Підготовку поверхні зразків, безпосередньо перед напиленням, здійснювали за допомогою установки струменево-абразивної обробки марки 026-7 «Ремдеталь». Як абразив використовували електрокорунд марки 7Б, шліфзерно номер 125. Параметри режиму обробки вказано у табл.1. Обробка проводилася в кілька проходів.

Таблиця 1

Параметри струменево-абразивної обробки поверхні перед напиленням

Тиск стисненого повітря, МПа	0,4...0,6
Відстань від зрізу сопла до оброблювальної поверхні, мм	100...150
Діаметр сопла, мм	12
Кут падіння струменя на оброблювальну поверхню, град	60...90
Лінійна швидкість переміщення пістолета, мм/хв	50...400

Контроль якості обробленої поверхні проводився візуально. Оброблена поверхня сталевих пластин і зразків, призначених для дослідження мікроструктури після струменево-абразивної обробки мала сірувато-матовий відтінок. Величина шорсткості обробленої поверхні становила $R_z = 38 \dots 75$ мкм. Для нанесення композиційних покриттів використовували установку для плазмового напилення «Київ-7», що укомплектована плазмотроном ПУН-1. Технологічний режим напилення такий: напруга на дузі — 150 В, сила струму — 150 А, дистанція напилювання — 180 мм, витрати плазмотвірного газу — $6,5 \text{ м}^3/\text{год}$; тиск транспортувального газу — 0,01 МПа. Як плазмотвірний і транспортувальний газ використовували стиснене повітря. Для формування металевої матриці використовували алюмінієвий дріт марки ER5356 діаметром 1,2 мм. Для введення наповнювача у вигляді гідроксиду алюмінію використовували подачу порошкового матеріалу одночасно з розпиленням дроту плазмовим струменем.

Напилення плазмових покриттів здійснювали на пластини з сталі 3 розміром $50 \times 20 \times 5$ мм. Перед нанесенням покриттів поверхню, що підлягає напиленню, знежирювали технічним етанолом і піддавали струменево-абразивній обробці у вищезазначених технологічних режимах. Товщина нанесених покриттів не перевищувала 0,5...1,0 мм. Дослідження мікроструктури отриманих плазмових покриттів здійснювали за допомогою оптичного металографічного мікроскопу ММУ-3. Знімки мікроструктур отримували цифровою камерою Delta Optical HDCE-20С, укомплектованою програмним забезпеченням Score Image 9.0. Вимірювання мікротвердості проводили за допомогою приладу ПМТ-3 за навантаження на індентор 50 г (ДСТУ ISO 6507-4: 2008).

Результати дослідження мікроструктури отриманих композиційних покриттів системи Al-Al(OH)₃ показано на рис. 1.

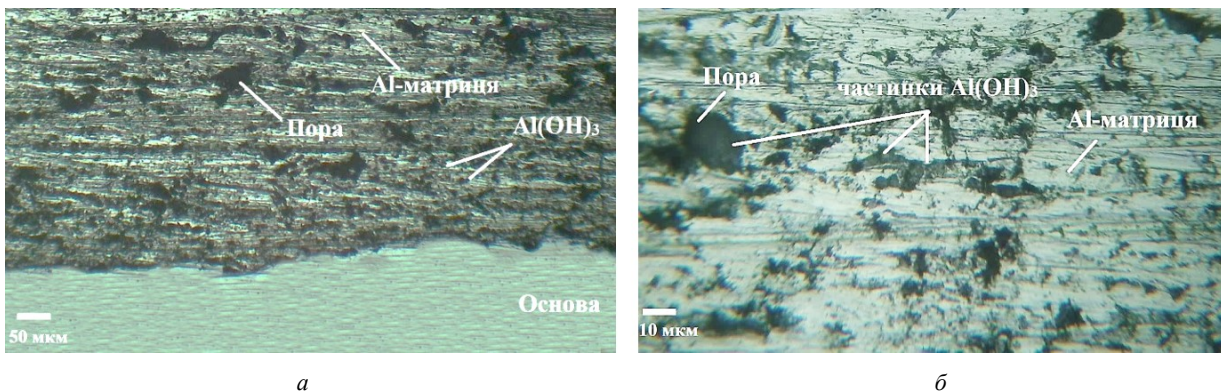


Рис. 1. Мікроструктура композиційного плазмового покриття системи Al-Al(OH)₃ з різними збільшеннями: *а* — $\times 80$; *б* — $\times 500$

Аналіз наведених мікроструктур показує, що границя поділу «покриття–основа» характеризується наявністю включень та пор. Це пояснюється частковим її окисленням у процесі формування покриття. Також під час напилення спостерігається значне виділення водяної пари внаслідок термічного розкладання порошку Al(OH)₃, що інтенсифікує окислювальні процеси. У покритті добре ідентифікуються три фази: чорна — пори; сіра — частки Al(OH)₃ та продукти його розкладання; світла — алюмінієва матриця з мікротвердістю 321 МПа (0,32 ГПа) (рис. 1а). Пористість покриття визначали планіметричним методом отриманих мікроструктур. Результати металографічного аналізу показали, що вона складає близько 15 %. Варто зазначити, що частинки Al(OH)₃ формують конгломерати, що призводить до викрошування з них мілких часток гідроксиду та формування пористості та великої кількості подряпин на поверхні шліфа (рис. 1б).

Для подальшого термічного розкладання Al(OH)₃ до оксиду алюмінію пропонується проведення його термічної обробки (відпалу). Так у роботі [13] методом електронномікроскопічного аналізу досліджено фазо- та структуроутворення, що відбуваються під час термообробки гідраргіліту (γ -Al(OH)₃). Встановлено, що у разі збільшення температури термообробки до близько 1000 °С утворюються переважно перехідні модифікації Al₂O₃ та мікропори, зі збереженням форми та розміру вихідних часток. Тому провели термічну обробку зразків у печі СНОЛ-11 за режимом: нагрівання до температури 900 °С, витримка 2 години та охолодження з піччю. Мікроструктури покриттів після термічної обробки показано на рис. 2.

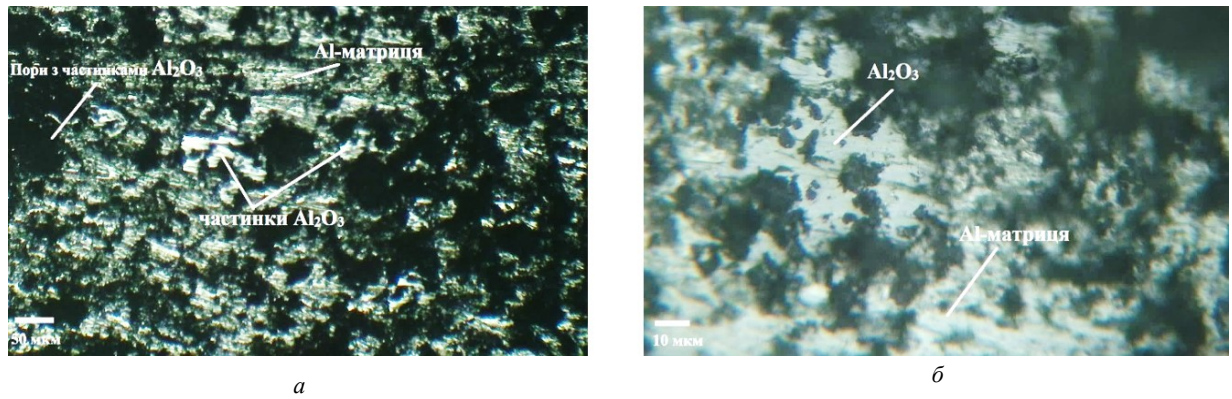


Рис. 2. Мікроструктура композиційного плазмового покриття системи Al-Al(OH)₃ за різних збільшень після термічної обробки: *a* — $\times 80$; *б* — $\times 500$

У покритті добре ідентифікуються 3 фази: чорна — пори, в яких можлива наявність оксиду алюмінію губчастої будови; сіра — частки оксиду алюмінію (α , γ -фаз) з мікротвердістю 5,2...7,2 ГПа; світла — алюмінієва матриця (рис. 2б). Варто зауважити на значне зменшення кількості металевої світлої фази порівняно зі станом після напилення. Це пояснюється окисленням алюмінію продуктами розкладання гідроксиду алюмінію у процесі термічної обробки. При цьому збільшується кількість сірої фази — оксиду алюмінію (α , γ -фаз). Додаткове дослідження границі поділу «покриття–основа» (рис. 3) показує формування дифузійної зони глибиною близько 80 мкм.

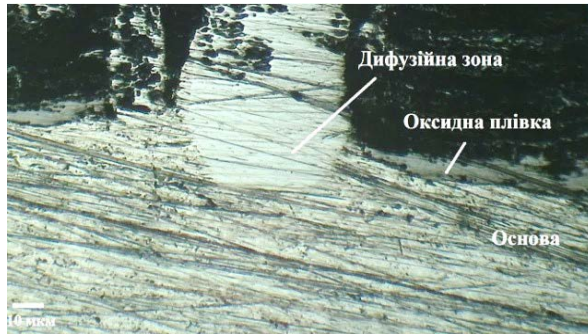


Рис. 3. Мікроструктура границі поділу «покриття–основа» після термічної обробки

Формування такої зони, аналогічної самофлюсівним покриттям та алітуванню, забезпечує значне підвищення міцності зчеплення покриття з основою.

Передбачається такий механізм формування оксиду алюмінію: губчасті частинки з низькою твердістю утворюються внаслідок розкладання гідроксиду. Утворені продукти дегідратації гідроксидів окислюють навколишню Al-матрицю з формуванням оксиду алюмінію високої твердості (5,2...7,2 ГПа). Наявність великої кількості пор

пояснюється зменшенням обсягу частинок гідроксиду алюмінію внаслідок дегідратації та подальшого викрошування погано закріплених губчастих частинок оксиду алюмінію в процесі шліфування та полірування шліфів.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали за допомогою дифрактометра марки Bruker D6 PHASER. Дифрактограми зразків показано на рис. 4.

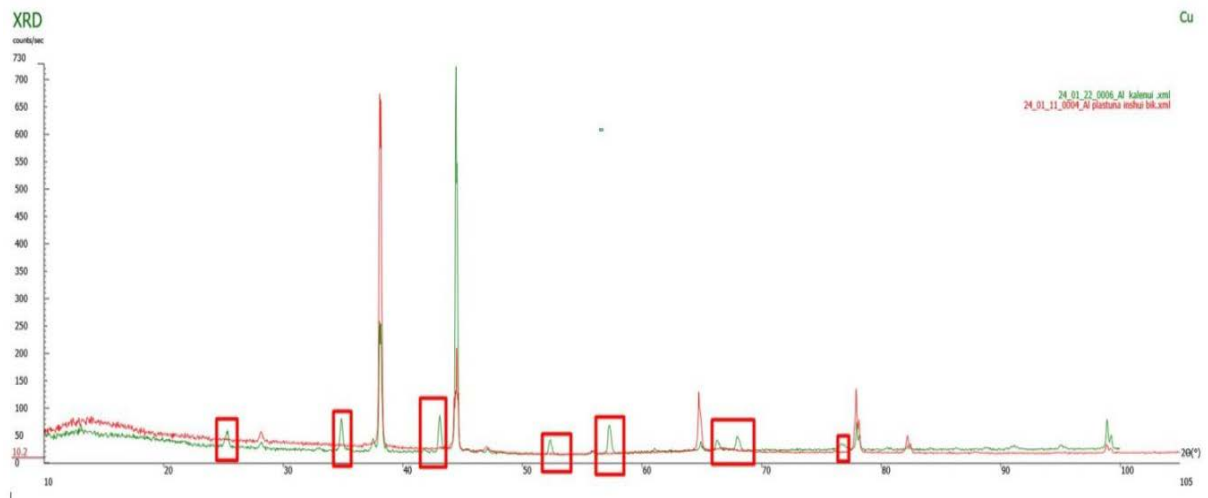


Рис. 4. Дифрактограма композиційного плазмового покриття системи Al-Al(OH)₃ після термічної обробки

Результати фазового аналізу подано у табл. 2.

Таблиця 2

Результати фазового аналізу композиційного плазмового покриття системи Al-Al(OH)₃ після термічної обробки

Фаза	Кількість, %
α -Al ₂ O ₃	52,2
Алюміній (Al)	28,2
Залізо (Fe)	13,7
γ -Al ₂ O ₃	4,5
Кремній (Si)	1,5

Варто зазначити, що рентгенофазовий аналіз показує появу 52,2 % корунду (альфа Al₂O₃) і 4,5 % гамма Al₂O₃, що пояснюється термічним розкладанням гідроксиду і додатковим окисненням алюмінієвої матриці продуктами його розкладання у процесі термічної обробки. Також на дифрактограмі є піки заліза, що можна пояснити підвищеною дифузійною активністю заліза зі сталевий підкладки за температури вище 850 °С.

Висновки

За використання плазмового напылення сформовано композиційне покриття, що складається з алюмінієвої матриці та частинок порошку гідроксиду алюмінію. Показано, що мікроструктура сформованого покриття характеризується наявністю трьох складових: пористості, рівномірно розподілених частинок Al(OH)₃ або продуктів його термічного розкладу та алюмінієвої матриці. Мікротвердість матриці після напылення становила 0,32 ГПа. Встановлено, що пористість покриття складає близько 15 %, в деяких випадках спостерігається викрошування конгломератів частинок гідроксиду. Для отримання металокерамічного композиційного покриття, використовуючи термічне розкладання часток гідроксиду, запропоновано проведення подальшої термічної обробки за температури 900 °С протягом 2 годин. Встановлено, що після термічної обробки спостерігається ідентифікація у мікроструктурі, імовірно, часток оксиду алюмінію (α , γ -фаз) з мікротвердістю 5,2...7,2 ГПа. Показано, що на границі поділу «покриття–основа» формується дифузійна зона глибиною близько 80 мкм. Рентгенофазовий аналіз показав вміст α -Al₂O₃ на рівні 52,2 % та γ -Al₂O₃ — 4,5 % у покритті після термічної обробки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] W. Zhao et al., “Developing rotary swaging process for improving the performance of wire-arc sprayed Al/Al₂O₃ composite coating,” *Surface and Coating Technology*, vol. 484, pp. 130840, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130840>.
- [2] J. Cheng, et al., “Microstructure and tribocorrosion behavior of Al₂O₃/Al composite coatings: role of Al₂O₃ addition,” *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 29, pp. 1741-1751, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01062-1>.
- [3] J. Huang, Y. Liu, and H. Li, “Al/Al₂O₃ composite coating deposited by flame spraying for marine applications: alumina skeleton enhances anticorrosion and wear performance,” *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 23(4), pp. 676-683, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11666-014-0056-7>.
- [4] N. Ullah et al., “Cold spraying of Al-5Si/Al₂O₃ composite coatings on AZ31 Mg alloy: Microstructure, adhesion strength, and tribological properties,” *Surface and Coating Technology*, vol. 479, pp. 130543, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130543>.
- [5] X. Yu et al., “Microstructure and wear-resistant behaviors of Al₂O₃-TiO₂ reinforced Ni-based composite coating plasma-sprayed on 6061 aluminium alloy,” *Surface and Coating Technology*, vol. 487, pp. 131032, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131032>.
- [6] W. Li, Y. Yang, H. Li, X. Zhang, Y. Wang, and W. Tian, “TEM characterization and reaction mechanism of composite coating fabricated by plasma spraying Nb–SiC composite powder,” *Ceramic International*, vol. 49, pp. 15055-15064, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.088>.
- [7] A. Encalada et al., “Wear behavior of HVOF sprayed cobalt-based composite coatings reinforced with Cr₃C₂,” *Wear*, vol. 546-547, pp. 205310, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2024.205310>.
- [8] А. А. Карпеченко, і М. М. Бобров, «Вплив передрекристалізаційної термічної обробки на фізико-механічні властивості функціональних електродугових композиційних покриттів», *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 2, с. 94-100, 2022. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2022-161-2-94-100>.
- [9] Y. Huang et al., “Study on properties of pure Al coatings and Al/SiC composite coatings by plasma transferred wire arc spraying,” *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 33, pp. 1709-1724, 2024. <https://doi.org/10.1007/s11666-024-01775-7>.

[10] R. Manikandan, T. Arjunan, R. Akhil, and O. Nath, "Studies on micro structural characteristics, mechanical and tribological behaviours of boron carbide and cow dung ash reinforced aluminium (Al 7075) hybrid metal matrix composite," *Composites Part B: Engineering*, vol. 183, pp. 107668, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107668> .

[11] W. Wang, D. Ren, X. Zhang, W. Du, S. Zhu, and H. Li, "Preparation and characterization of supersonic plasma sprayed Al–Al₂O₃–Cr₂O₃ composite coatings on magnesium alloy substrate," *Ceramics International*, vol. 50, pp. 13388-13399, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.251> .

[12] F. Aydin, "A review of recent developments in the corrosion performance of aluminium matrix composites," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 949, pp. 169508, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169508> .

[13] В. В. Примаченко, В. В. Мартиненко, Е. Л. Карякіна, К. І. Кушенко, і Л. А. Дергапуцька, «Електронномікроскопічні дослідження фазо- і структуроутворення у процесі термообробки гідраргіліту,» *Вісник НТУ «ХПІ»*, № 4, с. 115-120, 2008.

Рекомендована кафедрою галузевого машинобудування ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 7.09.2024

Ярос Юрій Олександрович — канд. техн. наук, доцент кафедри зварювання, e-mail: yaros.amity.mk.ua@gmail.com ;

Карпеченко Антон Анатолійович — канд. техн. наук, доцент кафедри матеріалознавства і технології металів, e-mail: karpechenkoanton@gmail.com ;

Бобров Максим Миколайович — канд. техн. наук, доцент кафедри матеріалознавства і технології металів, e-mail: laborantmtm@gmail.com .

Національний університет кораблебудування ім. адмірала Макарова, Миколаїв

Yu. O. Yaros¹
A. A. Karpechenko¹
M. M. Bobrov¹

Formation of Metal-Ceramic Plasma Coatings with Aluminum Hydroxide Addition

¹Admiral Makarov National University of Shipbuilding, Mykolaiv

Thermal spraying due to slight heating, minimizing thermal deformation and the absence of structural changes in the surface of the products allows to effectively form protective composite coatings of various compositions. One of the most promising is the coating with aluminum oxide, which is characterized by high hardness, heat resistance, chemical inertia and high thermal protection and electrical insulation properties. Among other thermal spraying methods, plasma spraying is the most versatile and effective. As a result of the combination of wire (wire brand ER5356) plasma spraying with simultaneous supply of powder material, a composite coating consisting of an aluminum matrix and particles of aluminum hydroxide was formed. It is shown that the microstructure of the coating has a characteristic lamellar structure with a porosity of about 15 %. The microhardness of the aluminum matrix is 0,32 GPa. The particles of aluminum hydroxide and its decomposition products are partially exposed in the preparation of cross-sections, which is explained by the formation of conglomerates and insufficient wetting of aluminum particles in the formation of the coating. It is established that during the spraying active release of water vapor due to the process of thermal dehydration of aluminum hydroxide is observed . Further formation of oxide ceramics in the coating structure is proposed by the heat treatment at 900 °C for 2 hours. Metallographic analysis of samples showed the formation of aluminum particles at the site of aluminum hydroxide (α and γ) with a microhardness of 5,2... 7,2 GPa. Significant decrease in the amount of metal light phase compared to the condition after spraying is noted, which is explained by the oxidation of aluminum by the products of decomposition of aluminum hydroxide in the process of heat treatment. The boundary of the "coating-substrate" separation is characterized by the presence of a diffusion zone with a depth of about 80 microns. X-ray analysis determined that the coating after heat treatment contains: 52,2 % of corundum (α -Al₂O₃), 4,5 % γ -Al₂O₃, 28,2 % aluminum, 13,7 % of iron, 1,5 % silicon.

Keywords: atmospheric plasma spraying, aluminum hydroxide, composite coatings, microhardness.

Yaros Yurii O. — Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor of the Chair of Welding, e-mail: yaros.amity.mk.ua@gmail.com ;

Karpechenko Anton A. — Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor of the Chair of Material Science and Technology of Metals, e-mail: karpechenkoanton@gmail.com ;

Bobrov Maksym M. — Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor of the Chair of Material Science and Technology of Metals, e-mail: laborantmtm@gmail.com