

## Напилені покриття на основі наноплакованих порошків для корозійного захисту магнієвих сплавів

І. В. Смирнов, доктор технічних наук

В. Г. Ткаченко\*, доктор фізико-математичних наук

І. М. Максимчук\*, кандидат фізико-математичних наук

А. В. Чорний, кандидат технічних наук

Національний технічний університет України „КПІ”, Київ

\*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

*Приведені методи та технологічні режими нанесення нового покоління керамічних покриттів, в тому числі на основі композиційних порошкових матеріалів з нанорозмірним плакуванням. Показано, що нанесення керамічних покриттів газотермічними та вакуумними іонно-плазмовими методами забезпечує підвищення зносостійкості та корозійної стійкості магнієвих сплавів в 3 %-му розчині NaCl, що підтверджується збільшенням поляризаційного опору в десятки разів. Найбільший ефект спостерігається при застосуванні плакованого порошку оксиду алюмінію з додатковою активацією поверхні магнієвого сплаву електроіскровим легуванням.*

Відносний обсяг виробництва і споживання магнієвих сплавів серед інших конструкційних металевих матеріалів безперервно зростає, передусім внаслідок їх високих питомих характеристик. Зменшення ваги машин і механізмів і забезпечує значне скорочення витрат на їх експлуатацію в авіаційній та автомобільній промисловості. Сучасні магнієві сплави, як конструкційні матеріали мають досить високі механічні властивості, але недостатню корозійну стійкість (негативний електрохімічний потенціал  $-0,45$  В) у 0,5 % розчині NaCl) і низькі захисні властивості природної окисної плівки, що гостро ставить проблему нанесення захисних покриттів з високим опором зносу та корозії. Ця проблема була в деякій мірі вирішена при нанесенні захисних неметалевих покриттів електроіскровим методом [1] з використанням спеціальних електролітів, проте через різницю в коефіцієнтах термічного розширення такі композиції здатні працювати тільки при низьких температурах експлуатації виробу. Застосування фізичних методів нанесення керамічних захисних покриттів дозволяє усунути або мінімізувати недоліки способів нанесення покриттів, крім того керамічні покриття більш стійкі до абразивного зношення і не приймають участі в електрохімічних процесах [2].

Для нанесення керамічних покриттів на даний час широке поширення знайшли вакуумні іонно-плазмові [3] та газотермічні методи [4]. Застосування вакуумних іонно-плазмових методів обумовлене такими причинами як: можливість отримання рівномірних поверхневих шарів з високою міцністю зчеплення та фізико-механічними властивостями; практично необмеженим вибором матеріалів підкладки (теоретично матеріал підкладки може бути будь-яким); достатньою гнучкістю вимог до температури

підкладки; широким вибором матеріалів для поверхневих шарів (метали, сплави, хімічні сполуки); виконанням вимог до високої чистоти матеріалу покриття; мінімальним забрудненням довкілля. Останнім часом із появою нових порошкових матеріалів також проявляється значний інтерес до газотермічних технологій напилення захисних покриттів, які характеризуються високою продуктивністю, універсальністю, простотою в автоматизації, практично необмеженістю розмірів поверхонь, що покриваються. Підвищення фізико-механічних характеристик керамічних газотермічних покриттів значною мірою досягається введенням металевої складової шляхом механічного змішування або плакуванням, коли кожна окрема частка порошку покривається металевою оболонкою. Завдяки цьому, металокерамічні покриття під впливом основних експлуатаційних чинників (температури, агресивних середовищ, електричних потенціалів) не змінюють своїх первинних властивостей і виконують роль протекторного захисту.

В зв'язку з викладеним розробка керамічних газотермічних та вакуумних іонно-плазмових покриттів з підвищеними експлуатаційними властивостями і вивчення їх корозійної та зносостійкості є актуальним завданням і представляє практичний інтерес.

Мета роботи полягає в створенні захисних покриттів магнієвих сплавів нового покоління на основі композиційних порошкових матеріалів з нанорозмірним плакуванням, а також дослідженні зносо- та корозійної стійкості керамічних покриттів, що отримані газотермічним та вакуумним іонно-плазмовими способами.

Основою покриттів були порошки з наноструктурними складовими, отримані модифікуванням та термомеханічним синтезом. Термодформаційна обробка і модифікування поверхні компонентів суміші дозволяє одержати мікрогранули у вигляді дисперсно-зміцненого композита, що має структуру субмікроскопічного типу з великою довжиною границь зерен і субзерен, стабілізованих нанорозмірними сполуками. В якості матеріалу покриття для газотермічного плазмового напилення застосаний порошок оксиду алюмінію, плакований двошаровими оболонками вакуумним іонно-плазмовим методом. Особливості і технологічні режими плакування керамічного порошку досить детально описані в [5]. Застосування  $Al_2O_3$  як основи корозійностійкого покриття є доцільним, оскільки він є корозійностійким матеріалом в будь-яких агресивних середовищах і не бере участі в електродних процесах. Для отримання нанорозмірних оболонок на частинках керамічного порошку використовували титан та мідь, при цьому особлива роль відводиться титану, як адгезійно-активному елементу. Завдяки куту змочування, близькому до нуля, роботі адгезії до  $3000 \text{ мДж/м}^2$  [6] і практично ідентичному з оксидом алюмінію коефіцієнту термічного розширення титан здатний змочувати оксидну кераміку, утворюючи міцні зв'язки, як в металізованих частинках, так і в газотермічному покритті. Додаткове плакування оксиду алюмінію міддю є раціональним способом захисту порошкових матеріалів від корозії в умовах тертя.

Покриття були нанесені на пласкі зразки із магнієвого сплаву АМ50 з розмірами  $3 \times 10 \times 70 \text{ мм}$ . Активацію зразків перед газотермічним напиленням здійснювали струменево-абразивною обробкою електрокорундом фракцією  $100 - 150 \text{ мкм}$ , а також електроіскровим легуванням (ЕІЛ). Електрод для ЕІЛ виготовляли з ніхрому, що дозволяє під час руйнування оксидних плівок на магнії додатково здійснювати легуванням поверхневих шарів корозійностійкими елементами. Як шар в композиційному керамічному покритті використовували порошки інтерметалідів  $NiAl$  і  $NiTi$ , які також мають високі захисні властивості і міцність зчеплення з основою. Середня зернистість плакованого порошку оксиду алюмінію складає  $40 - 63 \text{ мкм}$ , нікель-алюмінієвого і нікель-титанового шару –  $60 - 80 \text{ мкм}$ . Для газотермічного

напилення плакованих керамічних порошків використовували спеціально розроблений плазмотрон з частково винесеною дугою, в режимі генерації ламінарного плазмового струменя. Застосування ламінарного плазмового струменя сприяє більш повному проплавленню керамічного ядра і перенесення матеріалу оболонки в покриття. Потужність плазмотрону складає до 8 кВт, продуктивність до 4 кг/год із загальною витратою плазмоутворюючого, транспортуючого і захисного газу (аргону) 6 л/хв.

Для нанесення керамічних покриттів на основі нітридів металів була використана вакуумна установка іонно-плазмового напилення АНГА-1 з вертикальним розташуванням випарника типу установки «Булат». Активацію поверхні магнієвої підкладки здійснювали іонним бомбардуванням при струмі дуги 70 А і потенціалі зміщення 1500 В при залишковому тиску  $10^{-3}$  Па. Товщину покриттів варіювали в межах 5 – 10 мкм в залежності від часу напилення. Основні технологічні режими газотермічного і вакуумного іонно-плазмового напилення приведені в таблиці.

Режими газотермічного і вакуумного іонно-плазмового напилення керамічних порошків

Покриття	Режими напилення				
	Струм дуги, А	Витрати плазмоутворюючого газу (Ar), м <sup>3</sup> /год	Потенціал зміщення, В	Залишковий тиск робочого газу (N <sub>2</sub> ), 10 <sup>-2</sup> Па	Дистанція напилення, мм
Газотермічне Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ti/Cu	80	0,16	–	–	90
Шар NiAl (NiTi)	120	0,24	–	–	110
Вакуумне TiN	60	–	70	7 – 8	320

Для дослідження корозійної стійкості покриттів використовувався метод виміру поляризаційного опору [7] в середовищі 3 % розчин NaCl при температурі  $18 \pm 2$  °С. Зносостійкість покриттів було досліджено на пальчиковій машині тертя при використанні пари тертя: нерухомий зразок – досліджуване покриття; рухомий (контртіло) – сталь 45. Знос визначали гравіметричним методом. За умовами експериментів довжина пробігу рухомого зразка – 40 мм, амплітудне значення швидкості 0,1 м/с, навантаження 10,6 Н на номінальній площі контакту 10 мм<sup>2</sup>.

Проблемам газотермічного напилення корозійностійких покриттів на магнієві сплави присвячена достатня кількість робіт, що базуються на використанні композиційних керамічних, металокерамічних і інших порошків [8 – 10]. Основні задачі в цих роботах зводилися до підвищення щільності та міцності зчеплення керамічних покриттів з поверхнею магнієвих сплавів.

Проведені лабораторні випробування зразків з керамічним покриттям, зануреним в кислотний розчин, показали, що втрата маси зразків головним чином залежала від кількості зв'язаних пір в покритті. Таким чином, агресивне середовище, проникаючи через зв'язані пори, руйнувало метал основи з утворенням локальних зон корозії під покриттям (рис. 1). Механізм подібної корозії був описаний в [11] при випробуванні зразків з одношаровим покриттям Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в киплячому 5 % розчині HCl. При цьому, корозійне середовище, що проникло через зв'язані пори до шару з нікель-алюмінієвого сплаву, руйнувало як шар, так і покриття з основного матеріалу. Як показують результати (рис. 2), поляризаційний опір під час випробувань магнієвих

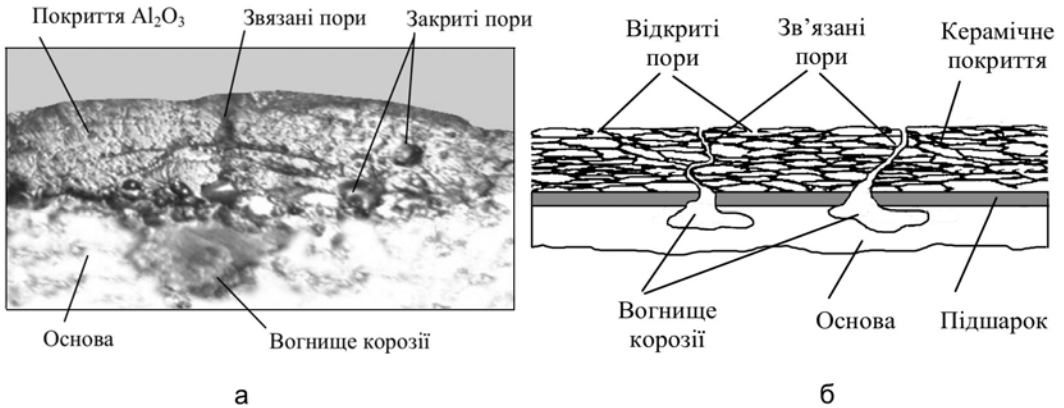


Рис. 1. Структура зразка з газотермічним плазмовим покриттям із  $Al_2O_3$  після випробування в 32 % розчині  $H_2SO_4$  при  $80^\circ C$  протягом 5 годин (а) і схема корозійного руйнування (б).

сплавів спадає практично до нуля за декілька часів. Стабільні показники на рівні 50 – 65 Ом виявляють покриття на основі нітриду титану. Наявність на кривій 2 хвилястості свідчить про виразкові ураження поверхні продуктами корозії без відшарування покриття. Найкращі захисні властивості мають покриття на основі плакованого оксиду алюмінію з NiAl шаром. При цьому традиційна попередня абразивно-струменева обробка не забезпечує надійної міцності зчеплення газотермічного керамічного покриття з поверхнею магнієвих сплавів, що відображається на кривій 4 різким падінням поляризаційного опору в наслідок часткового відшарування покриття. В разі застосування додаткового ЕЛЛ відшарування на заданій часовій базі не спостерігали, а поляризаційний опір стабілізувався на рівні 90 – 100 Ом, що в 1,4 – 2,0 рази більше, ніж у покритті з TiN, і в десятки разів перевищує стійкість магнієвого сплаву без покриття.

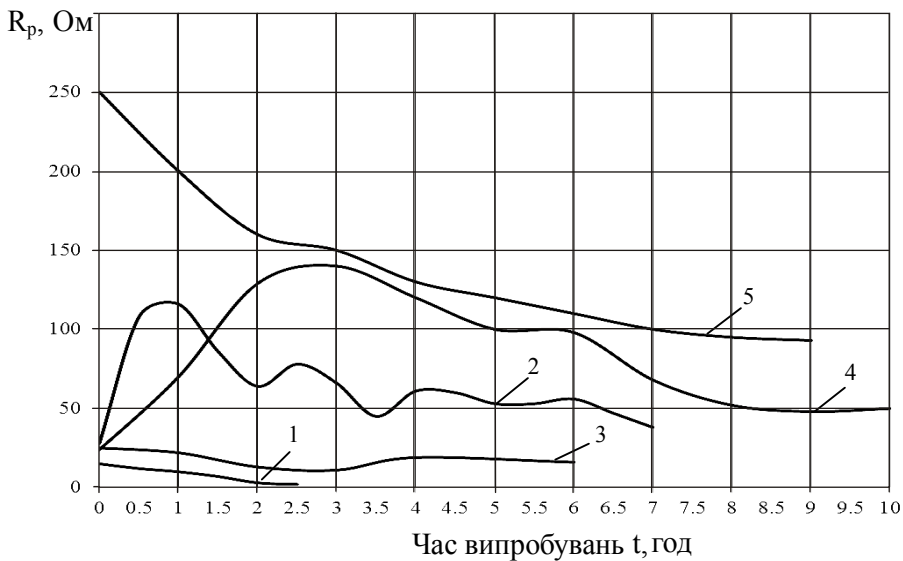


Рис. 2. Залежність поляризаційного опору від часу випробувань в 3 % розчині NaCl напильних покриттів на магнієвий сплав AM50. 1 – без покриття, 2 – вакуумне іонно-плазмові покриття з TiN, 3, 4, 5 – газотермічне покриття з плакованого порошку  $Al_2O_3$  з шаром NiTi, NiAl і з додатковою обробкою поверхні ЕЛЛ, відповідно.

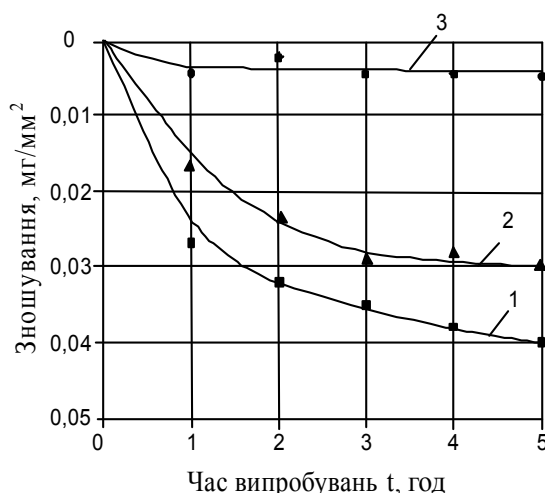


Рис. 3. Кінетика зношування напильних покриттів: 1 – з оксиду алюмінію, 2 – з нітриду титану, 3 – з оксиду алюмінію, плакованого титаном та міддю.

Таким чином, напильня керамічних покриттів газотермічними та вакуумними іонно-плазмовими методами забезпечує підвищення зносостійкості та корозійної стійкості магнієвих сплавів в 3 %-му розчині NaCl, що підтверджується збільшенням поляризаційного опору в десятки разів. Найбільший ефект спостерігається при застосуванні плакованого порошку оксиду алюмінію з додатковою активацією поверхні магнієвого сплаву електроіскровим легуванням.

## Література

1. Щербакова Л.Г., Максимчук И.Н., Ткаченко В.Г. Коррозионная стойкость магниевых сплавов в 3 % растворе NaCl. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – 7. – С. 181 – 185.
2. Хокинг М. Металлические и керамические покрытия. – М.: Мир, 2000. – 518 с.
3. Кунченко Ю. В., Кунченко В. В., Картмазов Г. Н. О формировании микро-, нанослойных покрытий методом вакуумно-дугового осаждения. // Физическая инженерия поверхности. – 2004. – 2, № 1 – 2. – С. 102 – 108.
4. Руденская Н. А. Новые плазменные покрытия многофункционального назначения и их самоорганизация. // Защита металлов. – 2004. – 40, № 2. – С. 173 – 177.
5. Смирнов И. В. Некоторые особенности ионно-плазменной металлизации керамических порошков. // Современная электрометаллургия. – 2011. – № 2. – С.15 – 19.
6. Найдич Ю.В., Габ И.И., Костюк Б.Д. Нанопленки металлов в процессах соединения (пайки) керамических материалов. // Доповіді Національної академії наук України. – 2007. – № 5. – С. 97 – 104.
7. Сорокин В. И, Шлокова Е. А., Герасименко Ю. С. Экспрессная оценка хромового покрытия по его поляризационному сопротивлению. // Защита металлов. – 1992. – 28, № 3. – С. 520 – 522.
8. Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review. // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – 336. – P. 88 – 113.
9. Spencer K., Fabijanac D. M., Zhang M.-X. The use of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys. // Surface & Coatings Technology. – 2009. – 204. – P. 336 – 344.

На рис. 3 наведено результати випробувань на зносостійкість покриттів, отриманих газотермічним і вакуумним іонно-плазмовим напильням. Стабільно низьке зношування спостерігається у зразків з покриттям на основі оксиду алюмінію, плакованого титаном та міддю (крива 3). Знос покриттів на основі неплакованого порошку оксиду алюмінію у 7 – 8 разів вищий (крива 1). Крім того, контрольне зношується у 4 – 5 разів більше, що пов'язано з високою мікротвердістю покриття на рівні 14,6 ГПа і абразивним впливом продуктів зношування порошкового покриття [12]. Покриття на основі нітриду титану показують проміжне значення зносостійкості і на 25 – 30 % перевершують газотермічне покриттями з оксиду алюмінію.

10. Pokhmurska H., Wielage B., Lampke T. Post-treatment of thermal spray coatings on magnesium. // Surface & Coatings Technology. – 2008. – 202. – P. 4515 – 4524.
11. Dianran Y., Jining H., Xiangzhi Li. Corrosion Behavior in Boiling Dilute HCl Solution of Different Ceramic Coatings Fabricated by Plasma Spraying. // J. Thermal Spray Technol. – 2004. – 13(4). – P. 503 – 507.
12. Смирнов І. В. Підвищення захисних властивостей плазмових покриттів із застосуванням плакованих керамічних порошоків. // Проблеми трибології. – 2011. – № 1. – С. 47 – 51.

Одержано 11.07.12

**И. В. Смирнов, В. Г. Ткаченко, И. Н. Максимчук, А. В. Чорный**

**Напыленные покрытия на основе наноплакированных порошков  
для коррозионной защиты магниевых сплавов**

**Резюме**

Приведены методы и технологические режимы нанесения нового поколения керамических покрытий, в том числе на основе композиционных порошковых материалов с наноразмерным плакированием. Показано, что нанесение керамических покрытий газотермическим и вакуумными ионно-плазменными методами обеспечивает повышение износостойкости и коррозионной стойкости магниевых сплавов в 3 % растворе NaCl, что подтверждается увеличением поляризационного сопротивления в десятки раз. Наибольший эффект наблюдается при применении плакированного порошка оксида алюминия с дополнительной активацией поверхности магниевых сплавов электродисковым легированием.

**I. V. Smirnov, V. G. Tkachenko, I. M. Maksimchuk, A. V. Chorniy**

**Coatings based on nano clad powders for the corrosion protection  
of magnesium alloys**

**Summary**

A methods and technological regimes of obtaining a new generation of ceramic coatings, including powder-based composite materials with nanoscale cladding were described. It was shown that the application of thermal spray ceramic coatings and vacuum ion-plasma methods provides increased the wear resistance and the corrosion resistance of magnesium alloys in a 3 % NaCl solution, which is supported by the increasing polarization resistance of ten times compared with a magnesium alloy. The greatest corrosion stability effect was observed with plated aluminum oxide powder and additional activation of the surface of magnesium alloy by electric spark alloying.