

УДК 621.793:620.198

Канд. техн. наук Е. Я. Губарь¹, канд. техн. наук А. М. Пономаренко¹,
канд. физ.-мат. наук И. П. Частоколенко², В. Ю. Шматков¹, В. Ю. Васильченко¹¹Черкасский государственный технологический университет,²Национальный университет гражданской защиты Украины;
г. Черкассы

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 С УЛУЧШЕННЫМ КОМПЛЕКСОМ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Разработана технология получения покрытий на основе Al_2O_3 с улучшенным комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств. Изучен способ повышения комплекса эксплуатационных характеристик покрытий на основе оксида алюминия путем легирования его молибденом.

Ключевые слова: плазма, технология, покрытие, алюминий, молибден, легирование, диффузия, установка, плазмотрон, фрикционные свойства, когезионная прочность, адгезионная прочность, математическая модель.

Введение

Плазменные покрытия из оксида алюминия наряду с доступностью и недорогой стоимостью имеют недостаточно высокую степень адгезии между покрытием и основой [1–4].

Новым направлением получения материалов для композиционных покрытий является диффузионное легирование порошков. При диффузионном легировании на поверхности каждой гранулометрически самостоятельной частицы формируется диффузионная оболочка. Частицы компонентов в порошке, полученном диффузионным легированием, имеют размеры, обеспечивающие оптимальные температурно-временные условия при прохождении через плазменную струю [5].

Особенностью данного метода получения порошков является использование способа получения подвижной насыщающей смеси (псевдооживленного или псевдокипящего слоя). В подвижной смеси происходит интенсификация диффузионного легирования порошков, что объясняется ускорением процессов тепло-массообмена вследствие постоянного движения, перемешивания и контактирования частиц рабочей смеси в процессе обработки. Интенсификация диффузионных процессов происходит также в результате пластического деформирования материала при перемешивании. Полученные таким способом диффузионно-легированные порошки не имеют мировых аналогов [8].

Для формирования покрытий был использован порошок из оксида алюминия, диффузионно-легированный молибденом. В качестве легирующего элемента был выбран молибден, так как он, обладая хорошими фрикционными свойствами, способствует увеличению пластификации покрытия и его средней плотности [6–8].

Цель работы: изучить возможность повышения комплекса эксплуатационных характеристик покрытий на основе оксида алюминия путем легирования его молибденом.

Оборудование, материалы и методика исследований

Для плазменного напыления покрытий использовалась установка УПУ-ЗД с плазмотроном ПН-25. В качестве плазмообразующего и транспортирующего газа применялся азот. Расход газа – 3 м³/ч. Напряжение дуги 85...90 В, сила тока варьировалась в пределах 170...400 А. Толщина напыленного слоя составляла 0,5...0,7 мм.

На первом этапе была проведена оптимизация режимов напыления покрытия из чистого оксида алюминия и легированного молибденом. Для этого была установлена зависимость между током дуги плазмотрона, дистанцией напыления и адгезией покрытия. Планирование эксперимента проводилось по модели полного факторного эксперимента. Входные параметры, ток дуги и дистанция напыления менялись на двух уровнях – минимальном и максимальном. Значения тока дуги составили 350 А и 420 А, дистанции напыления – 90 мм и 110 мм. Сравнение значений адгезии для легированного покрытия и покрытия из чистого оксида алюминия показало, что введение молибдена значительно снизило хрупкость оксида и повысило прочность сцепления покрытия с основой в 2–2,5 раза.

Полученные адекватные математические модели для двух видов покрытий свидетельствуют о положительной корреляции между адгезией и током дуги плазмотрона и отрицательной корреляции между адгезией и дистанцией напыления [9]:

$$Y_1 = 20,02 + 1,38X_1 - 4,67X_2, \quad (1)$$

$$Y_2 = 10,24 + 1,01X_1 - 1,71X_2, \quad (2)$$

где Y_1 , Y_2 – адгезия соответственно легированного покрытия и покрытия из чистого оксида алюминия, МПа; X_1 – величина тока дуги, А; X_2 – дистанция напыления, мм.

Полученные результаты объясняются тем, что при малых токах дуги мощности плазменной струи недостаточно для удовлетворительной термоактивации частиц напыляемых материалов, в результате чего когезионная прочность покрытий оказывается низкой. При увеличении тока дуги прогрев частиц улучшается, достигая оптимальных значений, увеличивается плотность и когезионная прочность, в результате растет и износостойкость.

При слишком малых дистанциях напыления из-за сильного нагрева материала основы и покрытия в последнем накапливаются большие внутренние напряжения, приводящие к массовому образованию мелких трещин. При больших дистанциях напыления частицы наносимого материала теряют свои термодинамические характеристики, не достигнув основы, при этом когезионная прочность покрытия снижается.

По полученным регрессионным моделям влияния параметров напыления на адгезию рекомендованы режимы плазменного напыления. Наибольшая адгезия легированного покрытия 26–27 МПа и нелегированного – 10,5–11,2 МПа может быть получена при токе дуги плазматрона 420 А, напряжении 80 В и дистанции напыления 90 мм. Полученные режимы использовались в дальнейшем при напылении образцов для последующих исследований.

Рентгеноструктурные исследования осуществлялись с использованием пакета прикладных программ «БАЗА», который был разработан для автоматизированной обработки данных рентгеноструктурного анализа [10, 11]. Проведение съемок выполнялось в строго идентичных условиях на дифрактометре ДРОН-3М при скорости поворота образца 1 град/мин в медном монохроматизированном излучении; при этом в исследованном интервале углов толщина слоя 75 %-го поглощения энергии первичного пучка составила от 3 до 12 мкм (углы θ от 10 до 75°).

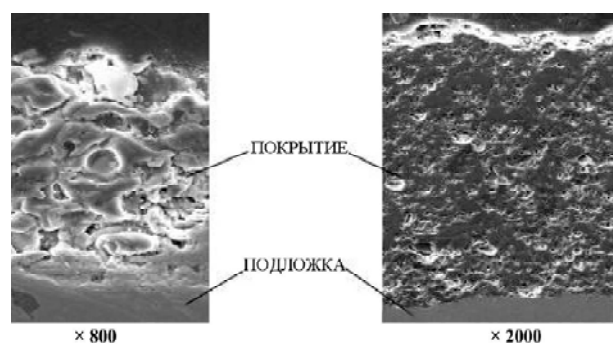


Рис. 1. Микроструктура покрытия: а – оксид алюминия, легированный молибденом; б – чистый оксид алюминия

Результаты работы

Рентгеноструктурный анализ полученных образцов показал, что как легированное так и нелегированное покрытие состоит из γ - Al_2O_3 и α - Al_2O_3 примерно в одинаковых пропорциях. Присутствие α - Al_2O_3 увеличивает износостойкость и плотность покрытия. Наличие γ - Al_2O_3 повышает вязкость нанесенного покрытия, что в данном случае является благоприятным фактором. Молибден в легированном покрытии содержится в чистом виде в пределах 10 %. На рентгенограмме кроме линий чистого молибдена выявлены линии оксида молибдена MoO_3 . Данная фаза образуется в незначительном количестве в результате поверхностного окисления молибдена при прохождении частиц через плазменную струю.

Изучение структуры проводилось на сканирующем электронном микроскопе РЭМ-100 при увеличении 1500 и 2000 раз и разрешающей способности 4 нм. Энергодисперсионная система EOX-EMCA-350 позволила количественно определить процентное содержание химических элементов в покрытии. Для получения распределения элементов в керамическом покрытии съемку производили в рентгеновских лучах $AlK\alpha$, $FeK\alpha$, $OK\alpha$, $SrK\alpha$, $MnK\alpha$, $MoK\alpha$ (рис. 1).

Исследования тонкой структуры покрытий микро-рентгеноспектральным методом показывают, что у легированного молибденом покрытия граница с подложкой менее четкая в сравнении с покрытием из чистого оксида алюминия (рис. 1). Распределение молибдена по покрытию – неравномерное и предполагает, что частицы молибдена не только обволакивают частицу оксида, но и прилипают к ней целиком.

Исследования показали, что введение пластичного металла, в данном случае – молибдена, позволило уменьшить пористость керамического покрытия. Частицы молибдена в покрытии из легированного оксида алюминия выполняют роль уплотнителя при формировании покрытия и заполняет поры, которые возникают при использовании «чистого» оксида алюминия.

Пористость покрытия из легированного оксида уменьшилась в 2–2,4 раза по сравнению с пористостью покрытия из «чистого» оксида алюминия. В исследуемых покрытиях поры имеют неправильную форму. Площадь пор в сечении, нормальном границе раздела между покрытием и основой меньше, чем в сечении, параллельном границе. Данный фактор обусловлен особенностями послойного формирования покрытий.

Микротвердость легированных покрытий снизилась и составила 3239 МПа, в то время как средняя микротвердость покрытия из чистой окиси алюминия составила 5640 МПа.

Чтобы понять, как это сказалось на трибологических свойствах, было проведено исследование износостойкости на машине трения для ускоренных сравнительных испытаний материалов на износ МТ-1 [12].

Испытания проводились в условиях сухого трения по схеме диск – колодка. Линейная скорость вращения

истирающего диска $v_{\text{диск}} = 2,3$ м/с. Нагрузка на образец варьировалась в пределах 30–70 Н, время испытаний – 60 с и 300 с. Величина износа определялась по глубине лунки, вытираемой на образце.

Были получены регрессионные модели, связывающие интенсивность изнашивания покрытия с величиной нагрузки и временем испытаний:

$$Y_1 = 3,91 + 0,46X_1 - 0,39X_2, \quad (3)$$

$$Y_2 = 3,75 + 0,40X_1 - 0,31X_2, \quad (4)$$

где Y_1, Y_2 – интенсивность изнашивания соответственно легированного покрытия и покрытия из чистого оксида алюминия; X_1 – величина нагрузки, кг; X_2 – время испытания, с.

Было установлено, что интенсивность изнашивания двух типов покрытий отличается незначительно как при низкой нагрузке, так и при ее увеличении до 70 Н, хотя микротвердость легированного покрытия меньше.

Исследование момента трения и коэффициента трения проводили на машине трения и износа типа Amsler [13]. В этом случае исследования проводились на неподвижном контртеле (колке) и вращающемся образце (диске). Материал контртела – закаленная Сталь 45. Величина нагрузки варьировалась в пределах 20–40 МПа, скорость вращения образца – 6–10 м/мин.

Для покрытия из чистой окиси алюминия коэффициент трения составляет 0,24–0,26. Введение молибдена позволило снизить коэффициент трения в 2–2,2 раза, его значения находятся в пределах 0,11–0,12.

Методом полного факторного эксперимента были получены адекватные математические модели, связывающие коэффициент трения покрытия с величиной нагрузки, скоростью вращения образца и временем испытаний:

$$Y_1 = 0,1875 + 0,015X_1 + 0,03X_2 + 0,0325X_3 - 0,0075X_1X_2 + 0,01X_1X_3 + 0,0117X_2X_3, \quad (5)$$

$$Y_2 = 0,2929 + 0,0163X_1 + 0,0279X_2 + 0,0213X_3 - 0,0096X_1X_2 + 0,0096X_2X_3, \quad (6)$$

где Y_1, Y_2 – коэффициент трения соответственно легированного покрытия и оксида при больших давлениях в паре трения. При увеличении давления и относительной скорости скольжения в паре трения для обоих покрытий происходит интенсификация изнашивания, коэффициент трения увеличивается (рис. 3) при максимальном содержании молибдена в покрытии 10%. Однако легированное покрытие при давлении 40 МПа имеет меньшую тенденцию к увеличению коэффициента трения. Исследования влияния условий трения (контактного давления и скорости скольжения) на

особенно заметна разница в коэффициентах трения легированного покрытия и оксида при больших давлениях в паре трения. При увеличении давления и относительной скорости скольжения в паре трения для обоих покрытий происходит интенсификация изнашивания, коэффициент трения увеличивается (рис. 3) при максимальном содержании молибдена в покрытии 10%. Однако легированное покрытие при давлении 40 МПа имеет меньшую тенденцию к увеличению коэффициента трения. Исследования влияния условий трения (контактного давления и скорости скольжения) на

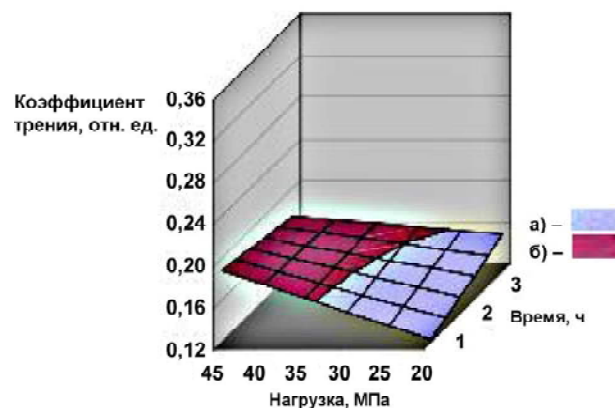


Рис. 2. Зависимости коэффициента трения от нагрузки и времени испытания при постоянной скорости вращения образца $V = 6$ м/мин: а – легированное покрытие, б – покрытие из оксида алюминия

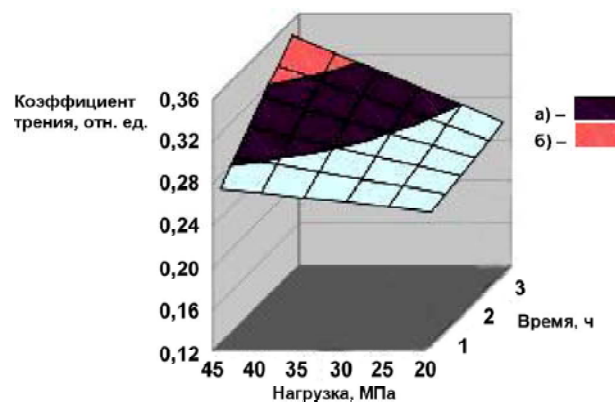


Рис. 3. Зависимости коэффициента трения от нагрузки и времени испытания при постоянной скорости вращения образца $V = 10$ м/мин: а – легированное покрытие, б – покрытие из оксида алюминия

коэффициент трения показал, что при увеличении нагрузки от 20 до 40 МПа и скорости скольжения от 6 до 10 м/мин. коэффициент трения у легированного покрытия на 15–20% меньше, чем у оксида. Это говорит о том, что покрытие, сформированное из диффузионно-легированного порошка «оксид алюминия + молибден», можно рекомендовать для тяжелых условий трения.

Возможной областью применения покрытия может быть напыление штоков нефтяных насосов. Керамическое покрытие, которое в настоящее время наносится на цилиндрическую поверхность штока, обладает низкой адгезией и скалывается в процессе эксплуатации. Напыление легированного оксида алюминия позволит получить износостойкое покрытие с высокой адгезией.

Технологический процесс нанесения покрытия включает в себя следующие стадии:

- подготовка поверхности для нанесения покрытия дробеструйной обработкой: давление воздуха 0,5 МПа, диаметр сопла 8 мм, дистанция 30 мм, использовалась

чугунная кологая дробь ДЧК-1,5 ГОСТ 11964-81 со средним размером 1,5 мм;

- напыление покрытия: ток дуги плазматрона 420 А, напряжении 80 В, дистанция напыления 90 мм, плазмообразующий газ-азот, расход газа – 3 м³/ч. Толщина покрытия 0,5–0,7 мм;

- контроль качества покрытий.

В дальнейшем планируется установить влияние содержания молибдена в исходном порошке на физико-механические свойства покрытия, влияние пористости покрытия на его износостойкость, а также влияние режимов напыления на эксплуатационные характеристики. Кроме того, с использованием описанной технологии предполагается получить оксид алюминия, легированный не только молибденом, но и бором.

Выводы

1. Введение молибдена в пределах до 10 % оказало положительное влияние на физико-механические и эксплуатационные характеристики керамического покрытия. Значительно снизилась хрупкость и увеличилась адгезия покрытия с основой в 2–2,5 раза. Коэффициент трения легированного покрытия, в сравнении с покрытием из чистого оксида алюминия, снизился в 2–2,2 раза и составил 0,11–0,12.

2. Рентгеноструктурный анализ образцов из чистого оксида алюминия и легированного молибденом выявил в образцах обоих составов фазы α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃. Легированный образец содержит дополнительно оксид молибдена MoO₃ и чистый молибден в пределах до 10 %. Распределение молибдена по покрытию – гетерогенное, что вызвано структурными особенностями исходного порошка и предполагает, что частицы молибдена прилипают к частице оксида.

Представленные результаты показывают перспективность применения метода диффузионного легирования керамических порошков для получения покрытий с высокими эксплуатационными свойствами.

Список литературы

1. Новые конструкционные металлические материалы, технологии их производства и обработки // Тезисы докладов

- XXIII сессии научного совета. – К. : ИЭС им. Е. О. Патона, 2000. – 60 с.
2. Борисов Ю. С. Плазменные порошковые покрытия / Борисов Ю. С., Борисова А. Л. – К. : Техника, 1986. – 222 с.
 3. Белашенко В. Е. Влияние параметров процессов газотермического напыления на прочность покрытий / Белашенко В. Е., Заикин В. Н. // Свароч. пр.-во. – 2008. – № 10. – С. 31–33.
 4. Сидоренко С. И. Материаловедческие основы инженерии поверхности / Сидоренко С. И., Пашенко В. Н., Кузнецов В. Д. – К. : Наук. думка, 2001. – 230 с.
 5. Процессы плазменного нанесения покрытий: теория и практика / [Ильющенко А. Ф., Кундас С. П., Достанко А. П. и др.]. – Минск : Научный центр исследований политики и бизнеса «Арнита - Маркетинг, Менеджмент», 1999. – 544 с.
 6. Chaker P. R. A review of the methods for the evaluation of coating-substrate adhesion / Chaker P. R., Bull S. J., Rickerby D. S. // Protective coatings. – 2013. – № 1–2. – P. 583–592.
 7. Хасуй А. Наплавка и напыление / Хасуй А., Моригаки О. ; пер. с япон. – М. : Машиностроение, 1985. – 240 с.
 8. Интегрированный банк данных по защитным покрытиям / [Борисов Ю. С., Зернадский В. Н., Овсиенко А. В., Пашина Н. В.] // Современные достижения в области техники и применения газотермических покрытий. АН Украины, ин-т электросварки им. Е.О. Патона – К. : 2013. – С. 102–118.
 9. Гавриш А. П. Математическое моделирование процессов при высокотемпературном напылении покрытий / Гавриш А. П., Шевчук П. Р. // Математические методы и физико-механические поля. – 2001. – № 3. – С. 8–10.
 10. Миркин П. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. Я. С. Уманского. – М. : Госуд-е изд-во физико-математ. л-ры, 1991. – 863 с.
 11. Quo vadis, thermal spray technology / [Zugscheider E., Eshnauer H., Muller U., Weber Th.] // Powder metal int. – 1991.
 12. Испытательная техника : справ-к / под ред. В. В. Клюева. – М. : Машиностроение, 2002. – Кн. 1. – 2002. – 528 с.
 13. Шаповалов В. В. Совершенствование методики испытаний пар трения качения с проскальзыванием на машинах трения типа «Амслер» / Шаповалов В. В., Кикичев Ш. В., Могилевский В. А. // Трение и смазка. – М., 2009. – № 8. – С. 12–20.

Одержано 12.10.2014

Губар Є.Я., Пономаренко А.М., Частоколенко І.П., Шматков В.Ю., Васильченко В.Ю. Технологія одержання покриттів на основі Al₂O₃ з поліпшенням комплексом фізико-механічних та експлуатаційних властивостей

Розроблено технологію одержання покриттів на основі Al₂O₃ з покращенням комплексом фізико-механічних і експлуатаційних властивостей. Вивчений спосіб підвищення комплексу експлуатаційних характеристик покриттів на основі оксиду алюмінію шляхом легування його молибденом.

Ключові слова: плазма, технологія, покриття, алюміній, молибден, легування, дифузія, установка, плазматрон, фрикційні властивості, когезійна міцність, адгезійна міцність, математична модель.

Gubar E., Ponomarenko A., Chastokolenko I., Shmatkov V., Vasilchenko V. Technology of Al₂O₃ based coatings with the improved complex of physico-mechanical and operating properties

The technology of Al₂O₃ based coatings with improved physical-mechanical and operating properties are developed. The way to improve the performance of complex coatings based on alumina by alloying it with molybdenum is studied. The technology of coatings based on Al₂O₃ with an improved set of physical-mechanical and performance properties. Explore ways to improve the performance of complex coatings based on alumina by doping it with molybdenum is studied.

Key words: plasma, technology, coatings, aluminum, molybdenum, alloying, diffusion, machines, plasma torch, frictional properties, cohesive strength, adhesive strength, mathematical model.