

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛАХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

М. А. Марков, А. В. Красиков, А. Д. Быкова, А. М. Макаров

*НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»,
Санкт-Петербург, Россия*

Введение. Предложен подход к созданию новых керамических покрытий на основе Al_2O_3 на стальных деталях, в соответствии с которым «холодным» газодинамическим напылением (ХГДН) сначала формируется алюминиевое покрытие заданной толщины, содержащее в своем составе керамические наночастицы Al_2O_3 . Затем полученное покрытие подвергается микродуговому оксидированию (МДО), в результате чего образуется износостойкое керамическое покрытие [1].

1. Объект и методика исследований. В качестве подложки использовали образцы, изготовленные из конструкционной углеродистой стали марки Ст45, имеющие размер $50 \times 20 \times 3$ мм.

Для проведения ХГДН были выбраны порошковые материалы:

1. Алюминиевый порошок марки АСД-1 ТУ 48-5-226-87 с добавлением порошка оксида алюминия (корунда) марки 25А зернистостью F360. Корунд является необходимой технологической добавкой, обеспечивающей предотвращение засорения сопла. Состав исходной механической смеси порошков приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав исходного порошка для ХГДН

Марка порошка	Оксид алюминия	Алюминий
Содержание по массе, %	40	60
Средний размер зерна, мкм	40–120	20–60

2. Нанопорошок оксида алюминия (нанокорунд), полученный плазмохимическим синтезом, с размером частиц 80–100 нм.

Для получения композиционного порошка конгломератного типа порошковые смеси подвергались высокоскоростной меха-

нической обработке в вибрационном истирателе ИВЧ-3 в течение 30 мин.

Для равномерной подачи порошка при ХГДН требуются порошки фракцией 20–100 мкм. Поэтому после обработки на истирателе проводится грануляция порошков с использованием водного 2 %-ного раствора поливинилового спирта (ПВС) [2].

Затем порошки сушили, измельчали и просеивали с целью выделения необходимой для напыления фракции. Порошки, содержащие фракции с размером частиц от 20 до 60 мкм, в дальнейшем, использовали при ХГДН.

Холодное газодинамическое напыление осуществляли на установке «Димет-403». Процесс состоит в том, что частицы разгоняют до высокой скорости, благодаря сверхзвуковому потоку газа, вследствие чего они осаждаются из-за интенсивной пластической деформации при ударе в твердом состоянии и при температуре, значительно ниже температуры плавления распыляемого материала, при использовании установки Димет-403 температура частиц алюминия не превышает 60 °С [3–6].

После нанесения покрытия методом ХГДН проводится МДО. При пропускании тока большой плотности через границу раздела металл–электролит создаются условия, когда на поверхности металла возникают микроплазменные разряды с высокими локальными температурами. Результатом действия разрядов является формирование покрытия, представляющего собой керамику, которая образуется за счет окисления поверхности металла. Процесс МДО осуществляли на установке ИПТ-1000.

Установка для МДО состоит из источника питания и блока управления, ванны с системой крепления деталей и защитного ограждения. Источник питания позволяет подавать на ванну ток силой до 20 А при напряжении до 1000 В и изменять ток в ванне посредством включения дополнительных емкостей, что в каждом конкретном случае обеспечивает стабильное протекание МДО и создание керамического слоя.

МДО проводили в электролите на основе борной кислоты [7] следующего состава:

борная кислота 20–30 г/л;

гидроксид калия 3–7 г/л.

Измерения микротвердости покрытий осуществляли по методу Виккерса в соответствии с ГОСТ 9450-76 на микротвердомере ПМТ-3.

Дисперсность порошковых материалов измерена методом лазерного дифракционного анализа с помощью прибора Malvern Mastersizer 2000.

Морфологию и элементный состав частиц порошков и покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа на исследовательском комплексе TESCAN Vega.

Фазовый состав покрытий изучали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия) с применением Cu-K α излучения в гониометрии Брегга-Брентано. Для расшифровки дифрактограмм использовалась база данных «PDF2» и программное обеспечение XRD Commander. Произведено сравнение положений и интенсивности пиков, полученных экспериментальным путем со справочными данными. По набору межплоскостных расстояний идентифицировался качественный фазовый состав. Полуколичественный фазовый анализ производился безэталонным методом с применением корундового числа.

Адгезионную прочность покрытий определяли методом штифтового отрыва на разрывной машине Instron 1000.

Испытания покрытий на износостойкость проводили в соответствии с ГОСТ 30480 на машине для испытаний на трение 2168 УМТ по схеме «стальное (марка Ст45) кольцо с покрытием – стальное (марка Ст45) кольцо». Давление прижима составляло 110 кПа, движение образца с покрытием относительно контртела – 0,306 м/с, пробег – 1,1 км.

Испытания на коррозионную стойкость проводили по ГОСТ 9.308-85.

2. Алюминиевое покрытие на стальной основе, армированное наночастицами корунда. При напылении ХГДН частицы алюминия размером менее 5 мкм уносятся с поверхности, так как имеют малую массу и не обладают достаточной кинетической энергией для закрепления на стальной подложке. При использовании порошка фракцией более 60 мкм формируемое

покрытие не обладает высокой адгезионной и когезионной прочностью. Частицы корунда в составе порошка алюминия при попадании на напыляемую стальную поверхность отлетают от нее, очищая ее при этом от загрязнений, и далее таким же образом устраняют оксидный слой только что сформированного покрытия, тем самым значительно повышая его когезию. Часть крупнозернистого корунда «сцепляется» с покрытием, повышая его прочностные характеристики.

В работе порошок алюминия армировали наноразмерными частицами корунда. На рис. 1 изображена частица полученного композиционного порошка.

Свободные частицы
нанокорунда в составе
композиционного порошка

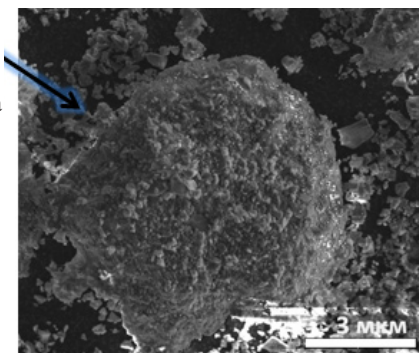


Рис. 1. Частица алюминия, армированная нанокорундом

На рис. 2, 3 представлены графики изменения твердости и износостойкости покрытий после нанесения методом ХГДН армированного композиционного порошка с различным процентным содержанием нанокорунда.

Из рис. 2, 3 видно, что при армировании исходной порошковой смеси наноразмерным корундом происходит существенное улучшение функциональных свойств покрытия. Наилучшие показатели износостойкости и твердости демонстрируют покрытия, армированные на 50 мас.%. При добавлении большего количества наночастиц (75 %) не обнаружено достаточной пластической деформации, которая происходит за счет «сплющивания» алюминия, входящего в порошковую смесь алюминия с крупно-

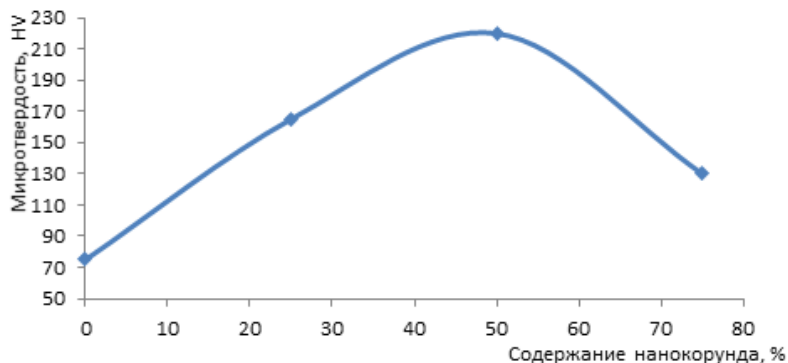


Рис. 2. Изменение микротвердости армированного ХГДН-покрытия с различным содержанием нанокорунда

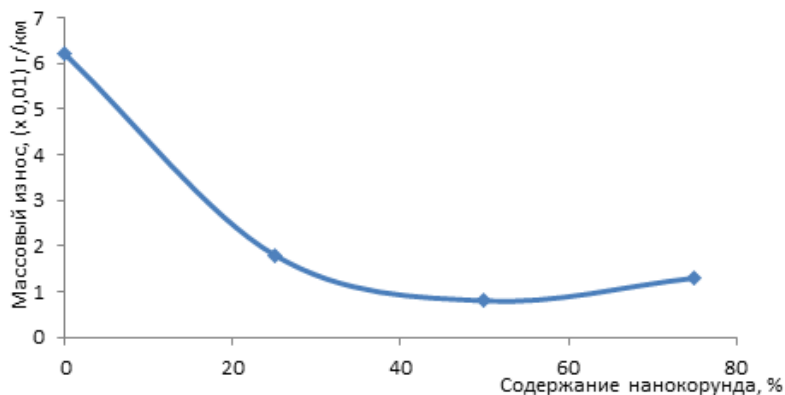


Рис. 3. Изменение износостойкости армированного ХГДН-покрытия с различным содержанием нанокорунда

зернистым корундом, для формирования беспористого покрытия и хорошего сцепления материала, поэтому его функциональные свойства падают по сравнению с 50 %-ным добавлением.

В процессе напыления «свободные» частицы наноразмерного корунда снижают пористость покрытия с 5 до 3 % от общего объема. На рис. 4 представлена схема упаковки частиц алюминия в поперечном сечении после ХГДН смеси порошков с армированием наноразмерным корундом и без армирования.

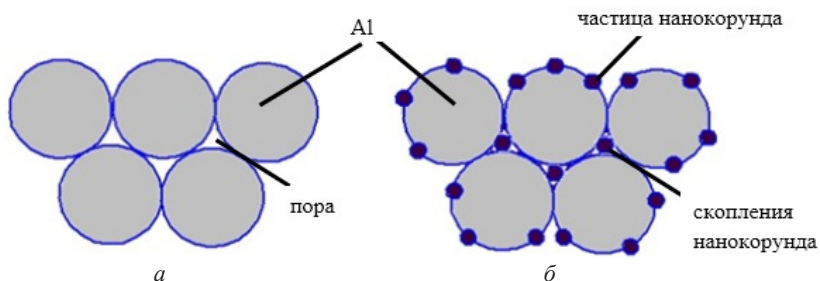


Рис. 4. Схема заполнения пор нанокорундом: *а* – напыление без армирования; *б* – напыление с армированием

На рис. 5 представлена микроструктура поверхности покрытия из композиционного порошка, армированного нанокорундом на 50 мас. %.

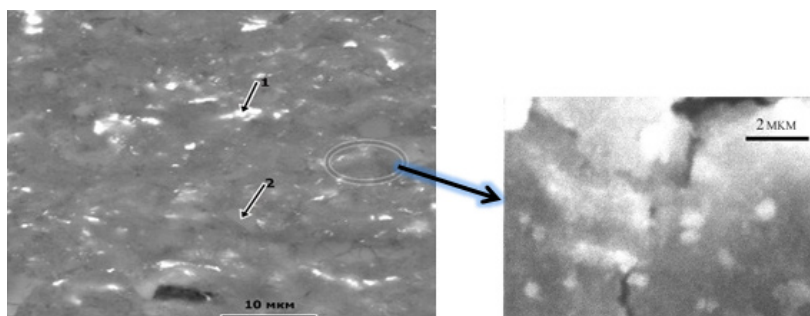


Рис. 5. Микроструктура поверхности покрытия из композиционного порошка, армированного нанокорундом

Белые вкрапления (точка 1) являются скоплениями наноразмерного корунда, монотонные серые участки (точка 2) – твердый микроразмерный оксид алюминия, закрепившийся из порошковой смеси порошка алюминия и корунда. Все остальное является композиционным покрытием из матрицы алюминия с нанокорундом.

3. Микродуговое оксидирование. Для обеспечения высокой износостойкости необходимо, чтобы в полученном керамическом слое отсутствовали микротрещины. На рис. 6 показано из-

менение морфологии МДО-покрытия при различной плотности тока (i) и постоянном времени обработки. Повышение плотности тока приводит к увеличению мощности единичного микродугового разряда, что, в свою очередь, вызывает образование микротрещин. По-видимому, это обусловлено более интенсивным прогревом приграничного слоя алюминия и его расширением. Исходя из этих результатов для проведения МДО-обработки функционально-градиентного покрытия была выбрана оптимальная плотность тока 5 А/дм^2 .

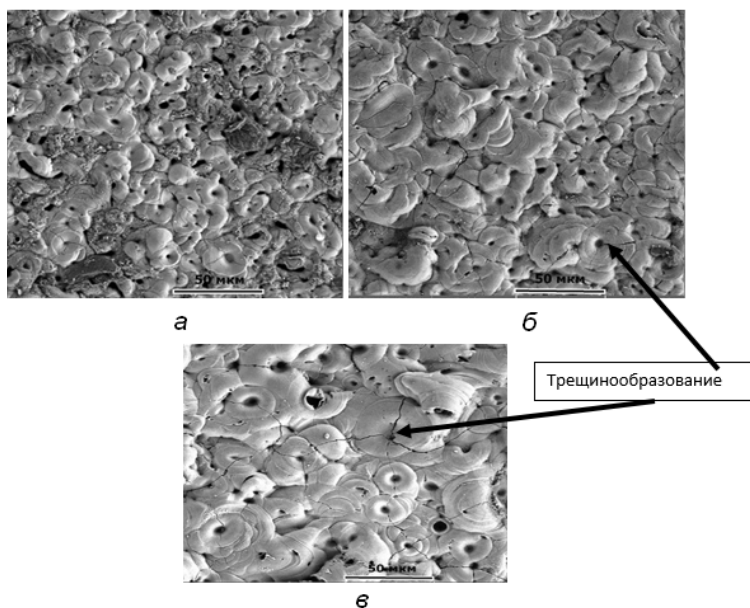


Рис. 6. Поверхность МДО-покрытий, $\times 1000$: а – $i = 5 \text{ А/дм}^2$, $t = 1,5 \text{ ч}$;
б – $i = 10 \text{ А/дм}^2$, $t = 1,5 \text{ ч}$; в – $i = 20 \text{ А/дм}^2$, $t = 1,5 \text{ ч}$

На рис. 7 представлена зависимость образования фаз Al_2O_3 от продолжительности МДО-процесса на полученных образцах с ХГДН-покрытием. Данная зависимость прослеживается при МДО чистого алюминия.

Продолжительность МДО-процесса в данной работе составила $2,5 \text{ ч}$, за это время в покрытии образовалось порядка 80%

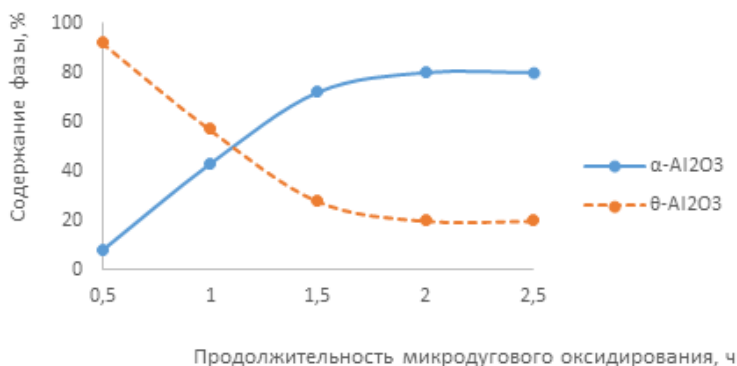


Рис. 7. Образование фаз Al_2O_3 от продолжительности МДО-процесса:
 1 – стальная подложка; 2 – переходное ХГДН-МДО покрытие;
 3 – МДО-покрытие

износостойкой фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При увеличении времени процесса до 3 ч прироста концентрации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не наблюдалось.

Покрyтия, полученные комбинацией ХГДН с МДО, можно условно разделить на несколько слоев:

основной слой, обладающий высокой твердостью, плотностью и износостойкостью;

слой ХГДН, упрочненный наноразмерным корундом;
 металлическая основа.

На рис. 8 представлен общий вид комбинированного покрытия в поперечном сечении.

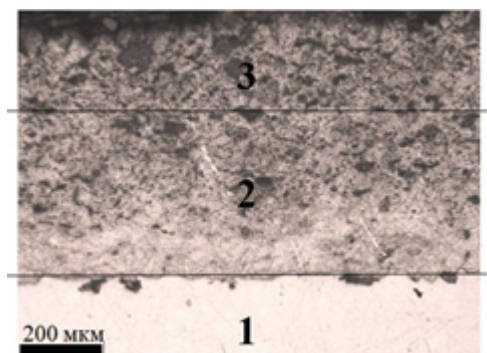


Рис. 8. Общий вид комбинированного покрытия

В табл. 2 приведены основные характеристики синтезированного износостойкого покрытия

Таблица 2. Характеристики покрытия

Общая толщина покрытия, мкм	80
Толщина МДО-покрытия, мкм	50
Микротвердость МДО-слоя, ГПа	20
Адгезионная прочность к подложке, МПа	60
Открытая пористость, %	3
Скорость коррозии, мм/год	0,007

Результаты трибологических испытаний показывают износ контртела, что является следствием высокой твердости и износостойкости керамического покрытия.

Литература

1. Синтез износостойких керамических покрытий на стальных материалах с комплексным использованием методов сверхзвукового гетерофазного переноса и микродугового оксидирования / М. А. Марков [и др.] // Отгепупоры и техническая керамика. – 2016. – № 10. – С. 30–36.
2. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В. А. Головин [и др.]. – М.: Техносфера, 2013. – 272 с.
3. Холодное газодинамическое напыление / А. П. Алхимов [и др.]. – Новосибирск: Физматлит, 2010. – 536 с.
4. Аввакумов, М. Е. Надежность и качество покрытия при использовании метода «холодного» газодинамического напыления / М. Е. Аввакумов, М. В. Руфицкий // Надежность и качество: тр. Междунар. симп. – 2013. – Т. 2. – С. 112–113.
5. Алхимов, А. П. Метод «холодного» газодинамического напыления / А. П. Алхимов, В. Ф. Косарев, А. Н. Папырин // ДАН СССР. – 1990. – Т. 315. – С. 1062–1065.
6. Исследование температуры потока в процессе холодного газодинамического напыления функциональных покрытий / Д. А. Герашенков [и др.] // Вопросы материаловедения. – 2014. – №1 (77). – С. 87–97.
7. Красиков, А. В. Исследование образования керамических покрытий микродуговым оксидированием в боратном электролите / А. В. Красиков, М. А. Марков, А. Д. Быкова // Изв. СПбГТИ. – 2016. – № 36 (62). – С. 41–44.