

УДК 621.793.71

О.Г. Девойно, М.А. Кардаполова, О.К. Яцкевич, В.Л. Николаенко
Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь
Тел/Факс +375 017331-00-45, E-mail:scvmed@bntu.by

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОДИФФУЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ВНЕШНИХ КОЛЕЦ ПОДШИПНИКОВ ЭЛЕКТРОУСТАНОВОК

В данной статье рассмотрена возможность применения диффузионного легирования порошков керамики Al_2O_3 , ZrO_2 , медью для повышения физико-механических и эксплуатационных характеристик покрытия *wearresisting* были показаны. влияние количества легирующих элементов на износ-сопротивля характеристик, твердости и адгезии были исследованы.

Ключевые слова: керамические покрытия, порошковые модификации, *thermodiffusive* легирования, оксид алюминия, оксид циркония, меди, адгезия, износостойкость, электрическое сопротивление

O. Dewayne, M. Kargapolov, O. Yatskevich, V. Nikolaenko

OPTIMIZATION OF TECHNOLOGY OF THERMAL DIFFUSION PROCESSING OF CERAMIC POWDERS FOR PLASMA SPRAYING OF THE OUTER BEARING RINGS OF ELECTRICAL INSTALLATIONS

In this article the possibility of application of diffusible alloying ceramic powders Al_2O_3 , ZrO_2 by copper for increasing physicomechanical and operational characteristics of wearresisting coating were shown. The influence quantity of alloying elements on wear-resisting characteristics, hardness and adhesion were studied.

Key words: ceramic coating, powder modification, *thermodiffusive* alloying, aluminum oxide, zirconium oxide, copper, adhesion, wear-resistance, electrical resistance.

Введение. К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по нанесению таких тугоплавких окислов, как Al_2O_3 , ZrO_2 , на конструкционные материалы.

Однако, проведенные по этому вопросу исследования показали, что не всегда удается получить желаемую прочность сцепления с подложкой и связанные с ней другие эксплуатационные параметры покрытий. Поэтому не случайно для формирования плазменных керамических покрытий в настоящее время широко используются композиционные порошки, которые за счет комбинации различных материалов позволяют получить покрытия с управляемым комплексом свойств [1-3].

Наряду с оптимизацией составов композиционных покрытий и подбором легирующих элементов активно ведется поиск новых высокопроизводительных, экономичных и достаточно простых в плане технической реализации способов получения многокомпонентных порошковых материалов для плазменного напыления. К сожалению, известные способы простого механического смешивания компонентов, конгломерирования, плакирования не всегда позволяют получить порошки со стабильным составом и структурой [4].

В данной работе изучена возможность получения плазменных износостойких покрытий с заданным комплексом эксплуатационных характеристик путем изменения свойств порошков на основе оксида алюминия и оксида циркония термодиффузионным модифицированием. Данная технология получения порошков направлена на активацию поверхности и введение определенного количества легирующего элемента, которое осуществляется при высокой температуре и постоянном перемешивании порошковой

смеси гравитационным способом. При таких условиях обеспечивается равномерное распределение легирующих элементов по частицам при условии их неспекаемости.

Керамические порошки подвергались термодиффузионному модифицированию в присутствии легирующего элемента меди. Введение данной металлической составляющей способствует пластификации покрытия и улучшает его антифрикционные свойства. Получение порошки были использованы для напыления электроизоляционных покрытий на деталях электрогенераторов.

Целью данной работы являлась оптимизация режимов термодиффузионного легирования медью исходного керамического порошка для плазменного напыления на основе оксида алюминия и оксида циркония.

Методика исследований. Модифицирование керамического порошка проводили путем изотермической выдержки во вращающемся контейнере шихты, содержащей дополнительно модифицирующую добавку в пределах 1-15% и хлористый аммоний (NH_4Cl). Степень заполнения объема контейнера составляла 50%, соотношение грануляций исходного порошка и легирующей добавки находилось в пределах $(3\div 5):1$. Контейнер располагали горизонтально в рабочей зоне футерованной печи и приводили во вращение электродвигателем через редуктор. Время изотермической выдержки составляло 2 часа при вращении контейнера с частотой 40-50 мин⁻¹ при температуре 1100 - 1250°C.

В качестве исходных порошков использовали оксид алюминия по ТУ 6-09-426-75 с размером частиц 40-60 мкм, оксид циркония по ТУ 48-19-316-80 с размером частиц 10-16 мкм, медь по ТУ 1-92-154-90.

Покрытия наносили методом плазменного напыления на подготовленные дробеструйной обработкой образцы с использованием установки УПУ-3Д с источником питания ИПН-160/600 и плазмотроном ПП-25 на режимах: $I=420$ А, $U=85-90$ В, $L=90$ мм $p=0,6$ МПа. Толщина слоя 0,6 мм.

Исследования микротвердости проводили на приборе ПМТ-3 путем вдавливания в испытуемый образец четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине 136° при нагрузке 100 г (0,98 Н) (ГОСТ 9450-76).

Пористость определяли путем взвешивания образцов до и после пропитки маслом АК-10, нагретым до температуры 386 – 371 К. Продолжительность пропитки до полного насыщения составляла примерно 35 – 40 часов.

Исследования прочности сцепления покрытия и основы проводили штифтовым методом на разрывной машине «RIENLE» с плавно изменяющимся усилием от 0 до 50000 Н на штифтах из стали 45, вставленных один в другой и притертых друг к другу. Торцы конусов представляли собой концентрические кольца. Диаметр меньшего конуса 12 мм, большего 20 мм. Применяли минимальную скорость нагружения, обеспечивающую статический характер нагрузки. С целью сопоставления получаемых значений прочности сцепления для разных образцов толщину напыляемых покрытий выдерживали постоянной – 0,5 мм. Неизменным сохраняли интервал времени между дробеструйной обработкой и напылением. Для обеспечения статистической достоверности использовали по десять образцов с покрытиями, нанесенными при одинаковых режимах.

Результаты и их обсуждение. К параметрам процесса термодиффузионного насыщения, влияющим на качество получаемых порошков, относятся степень

заполнения контейнера порошковой смесью, частота вращения контейнера, время изотермической выдержки, исходная грануляция порошков.

Выбор требуемой степени заполнения контейнера обусловлен тем, что при меньшем количестве модифицируемой смеси происходит интенсивное окисление металлических добавок. При степени заполнения контейнера более 70% снижается производительность процесса обработки за счет медленного прогрева керамического порошка, обладающего низкой теплопроводностью. Кроме того, при большем заполнении происходит налипание частиц оксида алюминия на стенки контейнера и застывание насыщаемой смеси при вращении в центральной зоне (Таблица 1).

Таблица 1. Влияние степени заполнения контейнера для термодиффузионной обработки на фазовый состав порошков

Соотношение компонентов по массе	Степень заполнения объема контейнера, %	Фазовый состав, %			Процент выгорания меди, %
		$\alpha, \gamma, \delta - \text{Al}_2\text{O}_3$	ZrO ₂	Cu	
1:0,05	30	98	-	1,6	80
	50	97	2,2	0,8	40
	70	98	1,5	0,5	25
1:0,18	30	81	6,1	12,9	86
	50	83	6,9	10,1	67
	70	86	7,2	6,8	45

Время изотермической выдержки обусловлено тем, что при нахождении в печи более 3 часов, происходило частичное спекание порошковой смеси, а выдержка менее 1 часа приводила к неравномерному прогреву контейнера. Анализ температурного поля печи для диффузионного легирования позволяет сделать вывод, что температурно-временные условия в ходе процесса диффузии достаточны для протекания процесса фазовых превращений в керамическом материале и для фиксации в нем гексагональной α -модификации оксида алюминия.

Оптимальный интервал частот вращения контейнера в печи принимали по результатам эксперимента, результаты которого приведены в таблице 2.

Верхнюю и нижнюю границы определяли по результатам эксперимента, в ходе которого было установлено, что при скорости ниже 40 мин⁻¹ и степени заполнения контейнера более чем на 80% происходит спекание смеси и неравномерное распределение добавок в основной массе порошка. На более высоких скоростях (более 100 мин⁻¹) происходит налипание порошка на стенки контейнера вследствие действия центробежных сил.

Выбор оптимальной скорости вращения контейнера осуществляли исходя из полученного экспериментально соотношения:

$$n = (2 - 5) \cdot R^{0,5}, \quad (1)$$

где n – частота вращения контейнера, мин⁻¹,
 R – внутренний радиус контейнера, мм.

Таблица 2. Подбор оптимальной частоты вращения контейнера для термодиффузионной обработки порошков

Частота вращения, мин ⁻¹	Степень заполнения объема контейнера, %	Радиус контейнера, R, мм	Время изотермической выдержки, ч	Результаты эксперимента
15 (1,79R ^{0,5})	50	70	2	частичное спекание смеси, неравномерное распределение меди в порошке
40 (5,37R ^{0,5})	50	70	2	смесь не спеклась, равномерное распределение частиц меди на частицах оксида алюминия
80 (9,56R ^{0,5})	50	70	2	частичное спекание смеси, неравномерное распределение меди в порошке

Оптимальная грануляция исходного порошка оксида алюминия (Al₂O₃) и модифицирующих добавок оксида циркония (ZrO₂) и меди была определена на основе моделирования движения диффузионно-легированных частиц оксида алюминия и оксида циркония в плазменных струях, таблица 3.

Таблица 3. Оптимальные размеры частиц порошков для термодиффузионной обработки

Размер частиц порошка Al ₂ O ₃ и ZrO ₂ , мкм	Размер частиц порошка Cu, мкм	Соотношение размеров частиц порошка Al ₂ O ₃ и Cu	Результаты эксперимента
60-80	40-50	0,5-0,6	Частицы Cu слишком крупные и неравномерно распределены по покрытию
	10-15	0,15-0,2	Частицы Cu имеют оптимальный размер, в напыленных покрытиях медь выявлена, распределение по покрытию однородное
	До 5	0,1	Частицы Cu слишком мелкие, быстро окисляются, выгорают в процессе напыления

Сравнивая поведение частиц Al₂O₃ и ZrO₂ одного и того же размера, пришли к выводу о том, что существуют значительные отличия в скоростях и траекториях их движения. Поскольку плотность, а, следовательно, и масса частиц ZrO₂ выше, чем у частиц Al₂O₃ такого же размера, они приобретают меньшую скорость при движении в струе плазмы, и время их нахождения в плазме увеличивается. Нагрев этих частиц так же происходит медленнее, в результате при попадании на подложку частицы Al₂O₃ и ZrO₂ имеют разное тепловое состояния, разную скорость и различное положение относительно оси плазменной струи.

Проведя анализ расчетных данных, можно сделать вывод о том, что наиболее близкими кинематическими и температурными характеристиками обладают частицы Al_2O_3 размером 80-60 мкм и частицы ZrO_2 размером 60-40 мкм. Частицы легирующего элемента (меди) должны быть по размеру меньше частиц основного материала, чтобы в итоге получить конгломерат, представляющий собой крупное ядро, равномерно покрытое более мелкими включениями. Частицы легирующего элемента должны быть в 4-5 раз меньше основной керамической частицы.

Таким образом, наиболее оптимальными режимами получения керамических порошков на основе оксида алюминия методом термодиффузионного легирования являются: степень заполнения объема контейнера 50%, время изотермической выдержки 2 часа, температура нагрева 1100°C , скорость вращения $40-50 \text{ мин}^{-1}$.

В ходе исследования морфологии порошков до и после термодиффузионной модификации установлено, что для исходного порошка оксида алюминия характерен однородный тип частиц округлой формы (рис.1(а)). Наличие легирующих элементов на поверхности модифицированных керамических порошков выявлено в виде фрагментов. На поверхности скругленных частиц рис.1(б) наблюдается значительно более высокий рельеф, чем в исходном порошке, что свидетельствует о припекании к поверхности Al_2O_3 легирующего элемента меди.

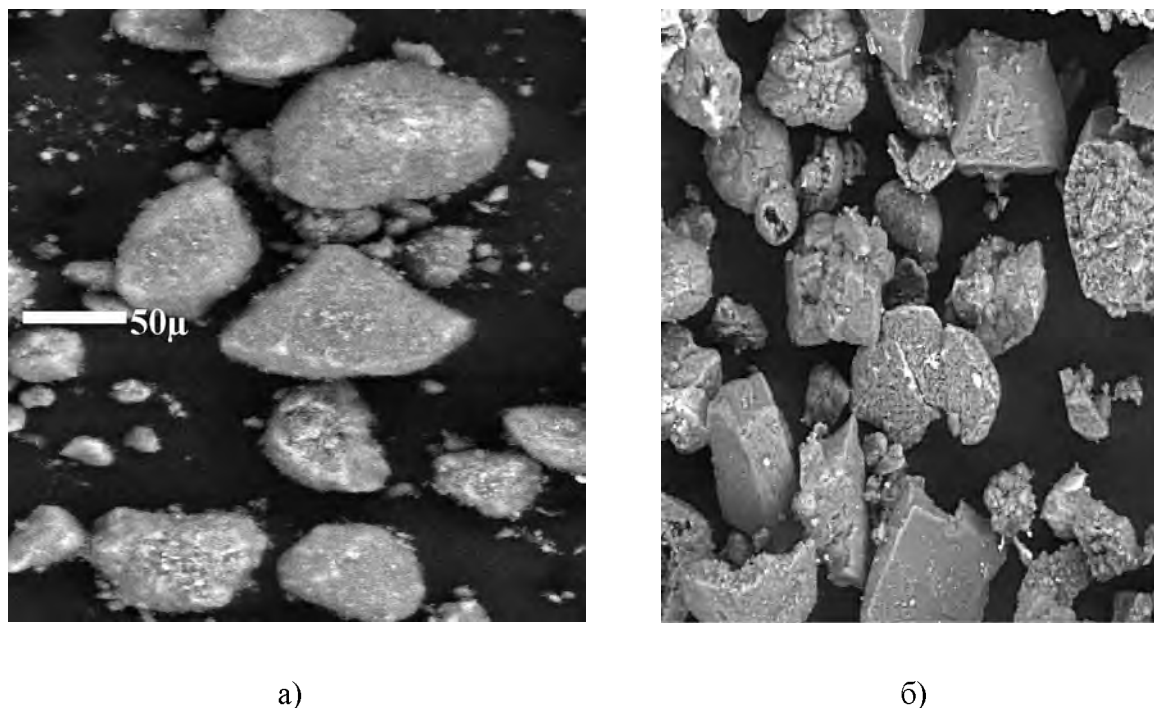


Рис. 1. Структура модифицированных порошков на основе оксида алюминия- оксида циркония: а) - исходный порошок; б) - модифицированный медью

В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что имеют место необратимые процессы перестройки кристаллической решетки по схеме $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha$ [5] в ходе изотермической выдержке при температуре $1100 - 1250^\circ\text{C}$. Предположение подтверждается изменением соотношений интенсивностей основных дифракционных линий (113) α - Al_2O_3 и (104) γ - Al_2O_3 , которое выросло для образцов, модифицированных медью в 2 раза. Преобладающей фазой оксида циркония является

тетрагональная t - ZrO_2 , моноклинная m - ZrO_2 была обнаружена в составах с содержанием меди 8-12%.

Диффузионные процессы на поверхности керамических частиц не происходили. Соединений меди не выявлено, медь присутствует в порошке в чистом виде. Таким образом, модифицирование порошков оксида алюминия привело к получению конгломератов с равномерно распределенными по поверхности частиц элементами.

Таблица 4 – Фазовый состав керамических порошков Al_2O_3 - ZrO_2 -Cu

Количество легирующего элемента в исходном порошке, %		Содержание фаз в керамическом покрытии после плазменного напыления, c_i , %				
		α - Al_2O_3	γ - Al_2O_3	t - ZrO_2	m - ZrO_2	Cu
Cu	ZrO_2					
4	7	84,6	5,9	5,7	-	3,8
6	7	81,3	6,3	6,9	-	5,5
8	7	78,6	6,8	4,7	2	7,9
10	7	78,5	5,7	4,3	2,4	9,1
12	7	76,4	5,8	3,5	3,2	11,1

Полученные порошки были нанесены методами плазменного напыления на стальные образцы. В результате исследования влияния количества модифицирующих добавок на свойства формируемых покрытий установлено, что покрытия имеют большую прочность сцепления с основой по сравнению с базовыми покрытиями из оксида алюминия. Результаты испытания эксплуатационных характеристик плазменных покрытий приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Свойства покрытий

Состав покрытия, %	Пористость, %	Твердость HV, ГПа	Величина адгезии $\sigma_{адг}$, МПа
Al_2O_3	15,3	15,2	11,4
Al_2O_3 -7% ZrO_2	13,1	14,4	11,1
Al_2O_3 -7% ZrO_2 -4% Cu	11,9	12,9	20,4
Al_2O_3 -7% ZrO_2 -6% Cu	10,5	12,4	23,5
Al_2O_3 -7% ZrO_2 -8% Cu	9,1	11,6	24,7
Al_2O_3 -7% ZrO_2 -10% Cu	7,3	11	25,9
Al_2O_3 -7% ZrO_2 -12% Cu	7,9	10,2	24,1

При модифицировании порошков в присутствии меди наблюдается увеличение прочности сцепления покрытий в 1,5-1,7 раз до 23-25 МПа. Данное явление объясняется образованием более прочной химической связи, так как медь имеет большее сродство с материалом стальной основы. Пористость полученных покрытий по сравнению с исходным уменьшилась в 2 раза для композиции Al_2O_3 -7% ZrO_2 -12% Cu.

Кроме того, была проведена предварительная оценка теплотехнических и электрических свойств композиционного покрытия в зависимости от соотношения

компонентов. Установлено, что с увеличением содержания меди в покрытии коэффициент теплопроводности увеличивается. Отмечены колебания коэффициента теплопроводности с изменением толщины покрытия, что можно объяснить изменением количества пор. Термостойкость таких покрытий максимальна тогда, когда количество керамической и металлической составляющих приблизительно равно. Коэффициент термического расширения покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Cu}$ будет находится в прямой зависимости от содержания оксида алюминия и оксида циркония в покрытии.

Для оценки электроизоляционных свойств покрытий проведены исследования зависимости электропроводности и электропрочности от содержания компонентов. Установлено, что с увеличением содержания керамической составляющей более 90% (объемн.) обнаруживают резкое увеличение удельного объемного электросопротивления, величина которого достигает 119 Ом-см для покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-7% ZrO}_2\text{-4% Cu}$. Наибольшее напряжение пробоя составляет 3,1 кВ при толщине 0,4—0,5 мм для композиции $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-7% ZrO}_2\text{-10% Cu}$.

Представленная технология создания керамических покрытий найдет перспективное применение при напылении внешних колец подшипников, предназначенных для работы в электроустановках. Внешний вид описываемых деталей приведен на рис. 2.



Рис. 2. Подшипники качения с керамическим покрытием, нанесенным на наружное кольцо

В данном случае требуются электроизоляционные керамические покрытия с повышенной адгезионной прочностью, чему соответствуют исследуемые композиции Al_2O_3 -7% ZrO_2 -10% Cu.

Выводы:

1. В результате термодиффузионного модифицирования оксида алюминия-оксида циркония медью происходит изменение морфологии порошков, сопровождающееся фазовыми превращениями в керамической матрице. Следов диффузии меди не выявлено, полученные частицы представляют собой конгломераты с равномерным распределением модифицирующих добавок по поверхности.

2. Установлено, что введение в исходный оксидный порошок легирующих компонентов (Cu) термодиффузионным модифицированием изменило комплекс их физико-механических и трибологических характеристик, в первую очередь, увеличило прочность сцепления с основой в 1,5 -1,7 раза до 23-25 МПа при снижении микротвердости в 1,5-1,6 раз, уменьшило пористость в 1,7-2 раза.

3. Показано перспективное применение исследуемых покрытий в качестве электроизоляционных на деталях электроустановок. Установлено, что с увеличением содержания керамической составляющей более 90% (объемн.) обнаруживают резкое увеличение удельного объемного электросопротивления, величина которого достигает 119 Ом-см. Наибольшее напряжение пробоя составляет 3,1 кВ при толщине 0,4—0,5мм для композиции Al_2O_3 -7% ZrO_2 -10% Cu.

Список литературы:

1. Плазменные покрытия на основе керамических материалов: Монография/ А.Ф. Ильющенко, В.А. Оковитый, А.И. Шевцов; под ред. А.Ф. Ильющенко. – Минск: Бестпринт, 2006. – 316с.

2. Хокинг М., Васантасари В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия: Получение, свойства, применение: Пер. с англ. – М.: Мир, 2000. – 518 ил.

3. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. М.: Металлургия, 1973.-400с.

4. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения. М.: ООО Издательство «Научтехлитиздат», 2003. -384 с.

5. Газотермическая обработка керамических оксидов/ М.Н. Бодяко, Ф.Б. Вурзель, Е.В. Кремко и др.; Под ред. О.В. Романа. - Мн.: Наука и техника, 1988.-223 с.

Поступила в редколлегию 03.04.2012 г.