

## ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ С УЛУЧШЕННЫМ КОМПЛЕКСОМ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ.

*Девойно О.Г., Калиниченко А.С., Кардаполова М.А  
Белорусский национальный технический университет  
Витас Валинчус, Пранас Валаткявичус  
Литовский энергетический институт*

Плазменные покрытия из оксида алюминия наряду с доступностью и недорогой стоимостью, имеют низкую адгезия между покрытием и основой .

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.

Особенностью данного метода получения порошков является использование гравитационного способа для получения подвижной насыщающей смеси (кипящего или псевдокипящего слоя). В подвижной смеси происходит интенсификация диффузионного легирования порошков, что объясняется ускорением процессов теплопереноса 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.

Для формирования покрытий был использован порошок из оксида алюминия, диффузионно-легированный молибденом. В качестве легирующего элемента был выбран молибден, так как он обладает хорошими фрикционными свойствами. Его введение приведет к пластификации покрытия и увеличению средней плотности.

**Целью работы** является изучение возможности повышения комплекса эксплуатационных характеристик покрытий на основе оксида алюминия путем легирования его молибденом.

Для плазменного напыления покрытий использовалась установка УПУ-3Д с плазмотроном ПП-25. В качестве плазмообразующего и транспортирующего газа применялся азот. Расход газа – 3 м<sup>3</sup>/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 350А и 420А, дистанции напыления - 90мм и 110мм. 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.

Математические модели для двух видов покрытий свидетельствуют о положительной корреляции между адгезией и током дуги плазматрона и отрицательной корреляции между адгезией и дистанцией напыления:

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

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

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 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 трещин и пор. При больших дистанциях напыления частицы наносимого материала теряют свои термодинамические характеристики не достигнув основы. Когезионная прочность покрытия при этом 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 плазмотрона 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 «ARSANAL», который был разработан для автоматизированной обработки данных рентгеноструктурного анализа. Проведение съемок выполнялось в строго идентичных условиях на дифрактометре ДРОН-3,0 при

скорости поворота образца 1 град/мин в медном монохроматизированном излучении; при этом в исследованном интервале углов толщина слоя 75%-ного поглощения энергии первичного пучка составила от 3 до 12 мкм (углы  $\theta$  от 10 до 75°).

Рентгеноструктурный анализ полученных образцов показал, что как легированное так и нелегированное покрытие состоит из  $\gamma$  -  $Al_2O_3$  и  $\alpha$  -  $Al_2O_3$  примерно в одинаковых пропорциях. Присутствие  $\alpha$  -  $Al_2O_3$  увеличивает износостойкость и плотность покрытия. Наличие  $\gamma$ - $Al_2O_3$  повышает вязкость нанесенного покрытия, что в данном случае является благоприятным фактором. Молибден в легированном покрытии содержится в чистом виде в количестве около 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 CAM SCAN-4 при увеличении 1 500 и 2 000 раз и разрешающей способности 4 нм. Энерго-дисперсионная система EDX-INCA-350 позволила количественно определить процентное содержание химических элементов в покрытии. Для получения распределения элементов в керамическом покрытии съемку производили в рентгеновских лучах  $AlK\alpha$ ,  $FeK\alpha$ ,  $OK\alpha$ ,  $CrK\alpha$ ,  $MnK\alpha$ ,  $MoK\alpha$ .

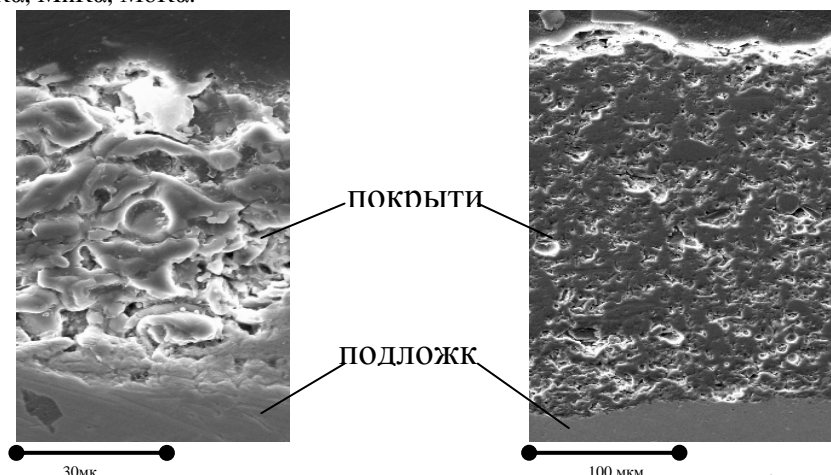


Рисунок 2 – Микроструктура покрытий: а) оксид алюминия, легированный молибденом; б) чистый оксид алюминия.

Тонкие исследования структуры покрытий 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 легированной окиси 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.

Испытания проводились в условиях сухого трения по схеме диск колодка. Линейная скорость вращения истирающего диска  $V_{диск}=2,3$  м/с. Нагрузка на образец варьировалась в пределах 30 – 70 Н, время испытаний - 60 сек и 300 сек. Величина износа определялась по глубине лунки, вытираемой на образце

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

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

$$Y_2 = 3,75 + 0,40X_1 - 0,32X_2 \quad (4)$$

где  $Y_1, Y_2$  - интенсивность изнашивания соответственно легированного покрытия и покрытия из чистого оксида алюминия;  $X_1$  – величина нагрузки, кг А;  $X_2$  – время испытания, с. Было установлено, что интенсивность изнашивания двух покрытий отличается незначительно как при низких, так и при увеличении нагрузки до 70 Н, хотя микротвердость легированного покрытия меньше.

Исследование момента трения и коэффициента трения проводили на машине трения и износа типа Amsler. В этом случае исследования проводились на неподвижном контртеле (колодка) и вращающемся образце (диск). 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 математические модели, связывающие коэффициент трения покрытия с величиной нагрузки, скоростью вращения образца и временем испытаний.

Полученные математические зависимости имеют вид:

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

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

где  $Y_1, Y_2$  - коэффициент трения соответственно легированного покрытия и покрытия из чистого оксида алюминия, МПа;  $X_1$  - время испытания, ч;  $X_2$  - величина нагрузки, МПа;  $X_3$  - скорость вращения образца, м/мин.

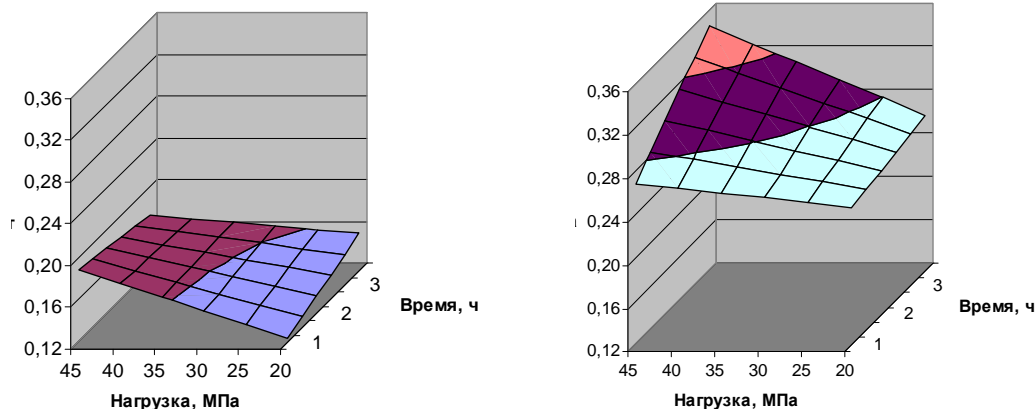


Рисунок 3 - Зависимости коэффициента трения от нагрузки и времени испытания при постоянной скорости вращения образца  $V = 6$  м/мин: а) легированное покрытие, б) покрытие из оксида алюминия.

Рисунок 4 - 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.

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). Однако, легированное покрытие при давлении 40 МПа имеет меньшую тенденцию к увеличению коэффициента трения.

Исследования влияния условий трения (контактного давления и скорости скольжения) на 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 увеличивается 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 может включать 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 колотая 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 м<sup>3</sup>/ч. Толщина покрытия 0,5-0,7 мм.
- контроль качества покрытий.

## ВЫВОДЫ

Введение молибдена 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.

Рентгеноструктурный анализ образцов из чистого оксида алюминия и легированного молибденом выявил в образцах обоих составов фазы  $\alpha - Al_2O_3$ ,  $\gamma - Al_2O_3$ . Легированный образец содержит дополнительно оксид молибдена  $MoO_3$ , и чистый молибден в количестве около 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. Исследования в данном направлении будут продолжаться. 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.