
МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 621.793.71

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАЗМЕННЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ С ВКЛЮЧЕНИЯМИ ТВЕРДОЙ СМАЗКИ

*Докт. техн. наук, проф., чл.-кор. НАН Беларуси ПАНТЕЛЕЕНКО Ф. И.,
кандидаты техн. наук ОКОВИТЫЙ В. А., ТАЛАКО Т. Л., докт. техн. наук, проф. ДЕВОЙНО О. Г.,
инж. ПАНТЕЛЕЕНКО А. Ф., магистрант ОКОВИТЫЙ В. В.*

Белорусский национальный технический университет

Вследствие применения высокотемпературных газовых струй использование газотермического напыления наиболее эффективно для нанесения покрытий из тугоплавких материалов, которые имеют высокую прочность связи в кристаллической решетке и одновременно обладают высокой когезионной прочностью, твердостью, износостойкостью. Разработка и создание композиционных керамических материалов обусловлены необходимостью улучшения свойств износостойких плазменных покрытий, так как в отличие от механических смесей порошков только в композиционных порошках могут одновременно находиться в заданном состоянии разнородные по физическому и химическому составу вещества, элементы, соединения, что дает возможность достигать новых эффектов при использовании таких материалов для нанесения покрытий. Необходимо также отметить, что применяемая технология изготовления композиционного порошка должна также обеспечивать придание частицам свойств, способствующих формированию заданной структуры покрытий. Наиболее широкое применение для нанесения керамических покрытий, в том числе из материалов на основе оксида алюминия – оксида титана, получил метод плазменного напыления [1].

Покрытия на основе оксида алюминия – оксида титана с добавками твердой смазки отличаются от покрытий из чистых оксидов лучшей пластичностью и повышенной стойкостью по отношению к ударным нагрузкам, а также об-

ладают меньшими значениями пористости, равномерностью структуры и изотропностью свойств [1–5]. Снижение пористости покрытий системы объясняется тем, что при введении в высокотемпературную газовую струю композиционного материала в первую очередь плавится твердая смазка и обволакивает зерна оксида. Так как температура плавления твердых смазок меньше температуры плавления оксидов, такое распределение компонентов в частице способствует лучшему «заплавлению» пор между частицами оксидов в покрытии, вследствие чего пористость покрытий уменьшается. Работоспособность нанесенных материалов определяется их структурой. Структура покрытий, их химический и фазовый составы оказывают определяющее влияние на физико-механические свойства покрытий, в частности на пористость, прочность сцепления и износостойкость. В свою очередь, формируемые на подложке в процессе напыления структура и состав покрытия зависят от энергетических характеристик процесса плазменного напыления, эффективности теплообменных процессов между дисперсной и газовой фазами высокотемпературной плазменной струи, а также от состава, структуры и свойств применяемых материалов.

Исследование структуры износостойких покрытий на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки для плазменного напыления износостойких покрытий. Нанесение покрытия производили на следую-

щих режимах работы оборудования (установка плазменного напыления на воздухе УПУ-3Д): напыление подслоя покрытия (порошок ПН85Ю15) толщиной 0,05–0,10 мм: расход азота 50 л/мин; ток электрической дуги $I = 350$ А; мощность электрической дуги $N = 30$ кВт; расход порошка $R_{\text{пор}} = 3$ кг/ч; дистанция напыления $L = 100$ мм. Напыление износостойкого слоя из порошков оксидной керамики толщиной 0,30–0,35 мм проводили на оптимизированных режимах: сила тока $I = 550$ А; значения расхода плазмообразующего газа азота для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2 - 12\%$ ($\text{MoS}_2\text{--Ni}$) (СВС) – 55 л/мин, для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2 + 12\%$ ($\text{MoS}_2 + \text{Ni}$) – 50 л/мин, дистанция напыления $L = 100$ мм; мощность электрической дуги $N = 45$ кВт; расход порошка $R_{\text{пор}} = 3,5$ кг/ч. Фазовый состав покрытий определяли методом рентгеноструктурного анализа на рентгенографическом дифрактометре ДРОН-3. Количественное содержание фаз и равномерность их распределения определяли на сканирующем электронном микроскопе Nanolab-7 при увеличении от 1000 до 10000 раз. Количественные оценки параметров находили как усредненные по пяти измерениям. Прочность сцепления определяли на отрывной машине Instron.

На рис. 1 приведены микроstructures плазменных покрытий из порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2 - 12\%$ ($\text{CaF}_2\text{--Ni}$) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2 - 12\%$ ($\text{MoS}_2\text{--Ni}$), полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием [6]. На рис. 2 показаны микроstructures плазменных покрытий из порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2 - 12\%$ ($\text{CaF}_2\text{--Ni}$) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2 - 12\%$ ($\text{MoS}_2\text{--Ni}$), полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [7]. В плазменных покрытиях из порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2 - 12\%$ ($\text{CaF}_2\text{--Ni}$) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2 - 12\%$ ($\text{MoS}_2\text{--Ni}$), полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием, четко проявляются межчастичные и межслойные границы. Покрытия характеризуются наличием пористости до 10 % и неравномерным распределением фазовых составляющих. Плазменные покрытия из порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2 - 12\%$ ($\text{CaF}_2\text{--Ni}$) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2 - 12\%$ ($\text{MoS}_2\text{--Ni}$), полученные методом саморас-

пространяющегося высокотемпературного синтеза, имеют плотную однородную систему, в которой слабо проявляются межслойные границы. Покрытия характеризуются наличием пористости до 5 %, равномерным распределением фазовых составляющих.

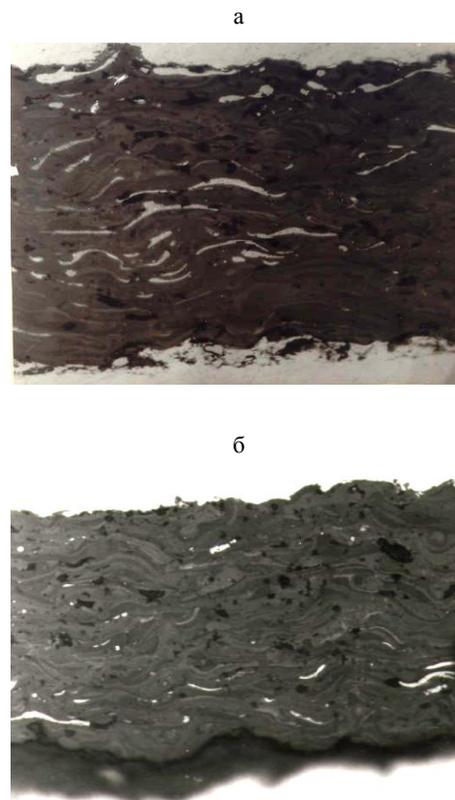


Рис. 1. Микроstructure плазменного покрытия из порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2 - 12\%$ ($\text{CaF}_2\text{--Ni}$), полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием ($\times 500$): а – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2 - 12\%$ ($\text{CaF}_2\text{--Ni}$); б – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2 - 12\%$ ($\text{MoS}_2\text{--Ni}$)

Для количественной оценки равномерности распределения оксидной фазы, от которой зависит работоспособность износостойких покрытий, металлографический анализ образцов дополнен замерах микротвердости. Значения микротвердости являются интегральной характеристикой материала покрытий, поскольку измерить микротвердость отдельных структурных составляющих в ряде случаев не представляется возможным из-за их малых размеров. Измерения проводили при нагрузках на индентор 0,490 Н, поскольку при более высоких нагрузках появляются трещины.

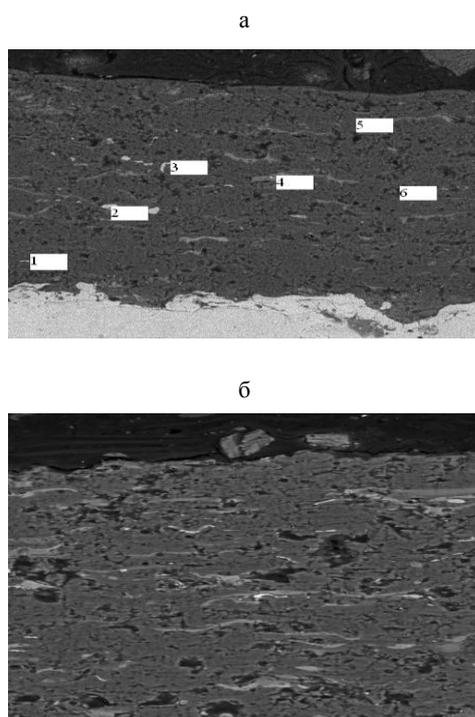


Рис. 2. Микроструктура плазменного покрытия из порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 - 12\%$ ($\text{CaF}_2\text{-Ni}$), полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ($\times 500$):
 а – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 - 12\%$ ($\text{CaF}_2\text{-Ni}$);
 б – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 - 12\%$ ($\text{MoS}_2\text{-Ni}$)

Результаты замеров представлены в табл. 1. Анализируя данные табл. 1, необходимо отметить, что имеют место достаточно стабильные пределы изменения микротвердости в поясах замеров по длине поперечных сечений напыленных материалов. При этом верхним пределам соответствуют рабочие поверхностные

зоны покрытий. Таким образом, наблюдается стабильное распределение твердой оксидной фазы в объемах напыленных материалов и отсутствуют поверхностные зоны с дефицитом таких включений, что положительно влияет на работоспособность исследуемых износостойких покрытий. При плазменном напылении порошков, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, формируется покрытие с более высокой микротвердостью, по сравнению с порошками, полученными методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием, что обусловлено снижением пористости и повышением однородности покрытий.

На плотность покрытий, характер распределения фаз, а также на прочностные характеристики – износостойкость и прочность сцепления – большое влияние оказывает зернистость покрытий. Результаты фрактографического анализа изломов покрытий показывают, что использование для напыления порошков, полученных методом СВС (рис. 3а), состоящих из мелкодисперсных частиц, приводит к формированию более мелкозернистой структуры по сравнению со структурой покрытий из агломератных порошков (рис. 3б). Из анализа результатов микрорентгеноспектрального анализа, проведенного для определения качественного распределения элементов, видно, что характер распределения элементов в покрытии (рис. 4, 5) зависит от распределения элементов в частицах порошков (рис. 6, 7).

Таблица 1

Микротвердость напыленных покрытий

Покрытие	Микротвердость, МПа				
	Пояса замеров по длине поперечного сечения покрытия				
	1	2	3	4	5
Агломераты					
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 - 12\%$ ($\text{CaF}_2\text{-Ni}$)	5764–8182	5564–8649	5877–8805	945–8950	6027–9014
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 - 12\%$ ($\text{MoS}_2\text{-Ni}$)	5707–8644	5836–8850	5902–8944	6121–9145	6253–9247
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 - 10\%$ (C-Ni)	5509–8142	5494–8376	5711–8221	5281–8537	5179–8406
СВС-порошки					
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 - 12\%$ ($\text{CaF}_2\text{-Ni}$)	6070–8502	976–9096	6110–9205	6924–9495	7100–9547
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 - 12\%$ ($\text{MoS}_2\text{-Ni}$)	5997–9140	6183–9300	6452–94340	6290–9405	6487–9497
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 - 10\%$ (C-Ni)	5713–8854	5947–8997	5915–8961	5816–9031	5792–8869

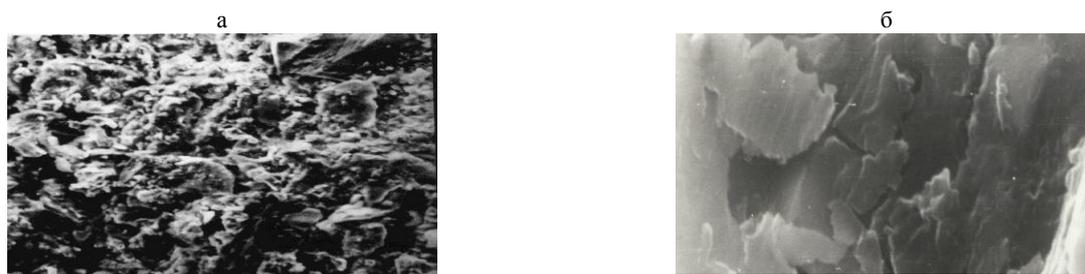


Рис. 3. Поверхность излома покрытия из порошка $AlO_2-TiO_2 - 12\%$ (CaF_2-Ni): а – СВС; б – агломерат ($\times 10000$)

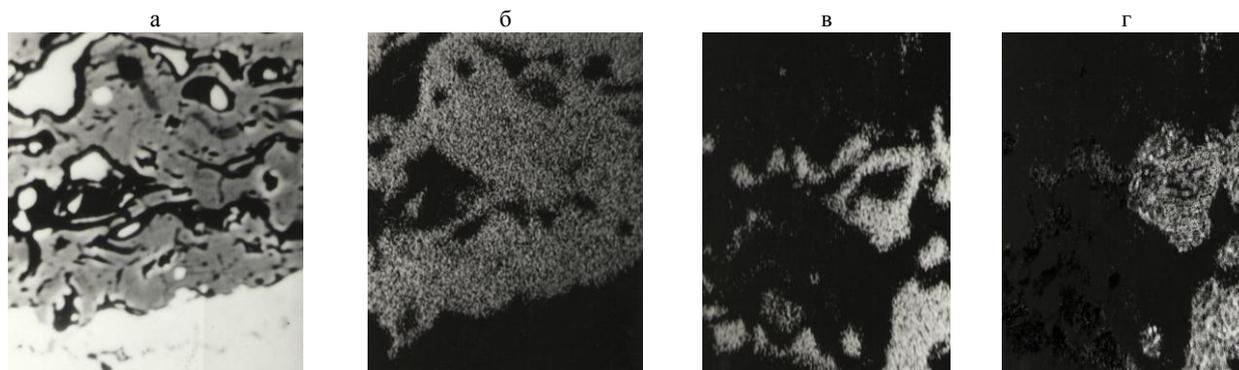


Рис. 4. Сканограмма распределения элементов в покрытии из порошка $Al_2O_3-TiO_2 - 12\%$ (MoS_2-Ni) (агломерат): а – в поглощенных электронах; б – в характеристическом излучении алюминия; в – то же титана; г – то же молибдена ($\times 800$)

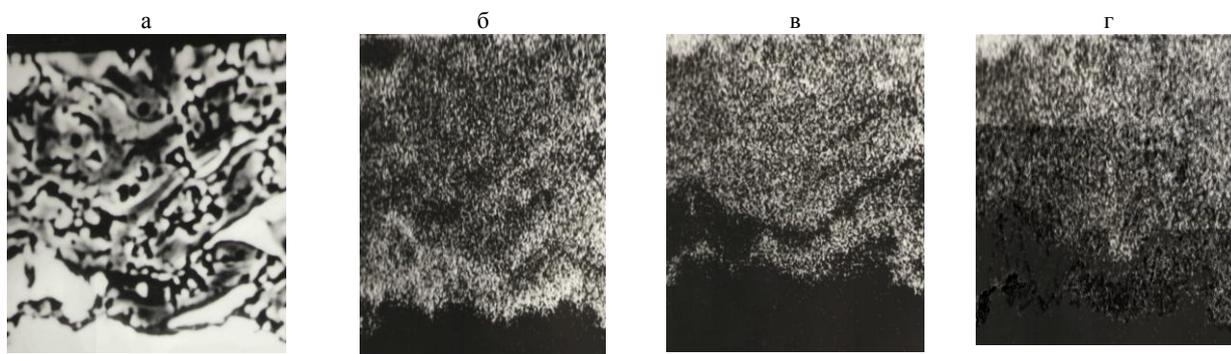


Рис. 5. Сканограмма распределения элементов в покрытии из порошка $Al_2O_3-TiO_2 - 12\%$ (MoS_2-Ni) (СВС): а – в поглощенных электронах; б – в характеристическом излучении алюминия; в – то же титана; г – то же молибдена ($\times 800$)

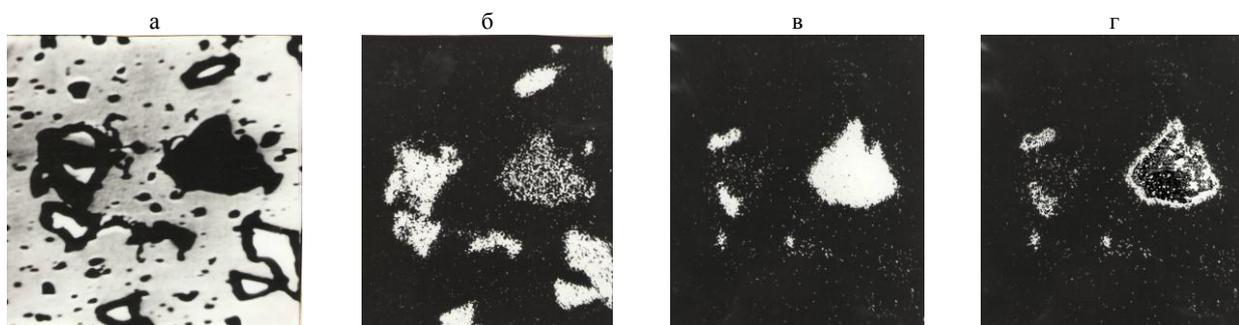


Рис. 6. Сканограмма распределения элементов в частицах порошка $Al_2O_3-TiO_2 - 12\%$ (MoS_2-Ni) (агломерат): а – в поглощенных электронах; б – в характеристическом излучении алюминия; в – то же титана; г – то же молибдена ($\times 800$)

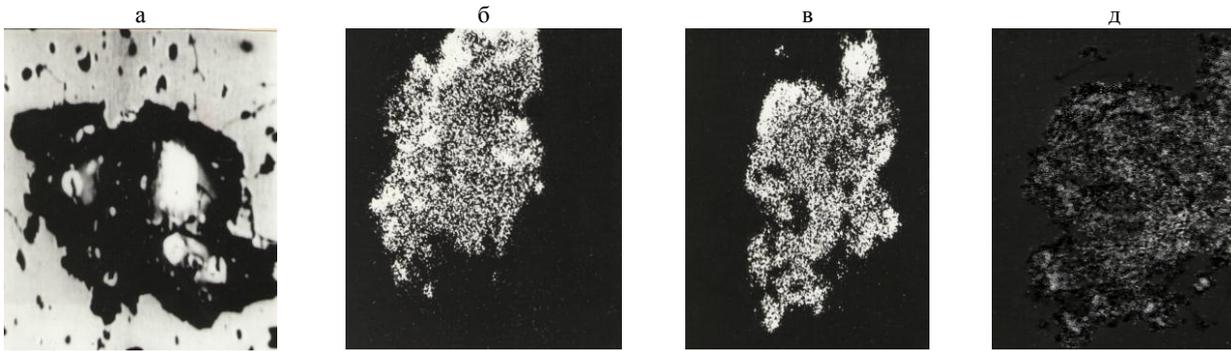


Рис. 7. Сканограмма распределения элементов в частицах порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 - 12\%$ ($\text{MoS}_2\text{-Ni}$) (СВС): а – в поглощенных электронах; б – в характеристическом излучении алюминия; в – то же титана; г – то же молибдена ($\times 800$)

При рентгеноструктурном анализе были обнаружены отличия в фазовом составе покрытий из порошков $\text{AlO}_2\text{-TiO}_2 - 12\%$ ($\text{CaF}_2\text{-Ni}$) (рис. 2), полученных методом агломерирования и СВС. В покрытии из агломератов наблюдаются фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 (рутил), CaF_2 , комплексные оксиды Ti-Al-Ca-O , небольшое количество $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Структура покрытия из порошков, полученных методом СВС, ламинарная, с ярко выраженной гетерогенностью, о чем свидетельствуют изменение окраски оксидных ламелей по сечению от светло- до темно-серой и увеличение микротвердости от 6070 до 11900 H/mm^2 , в них находятся включения твердой смазки (черного цвета). Согласно результатам РСФА, покрытие $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 - 12\%$ ($\text{CaF}_2\text{-Ni}$) состоит из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ эвтектика Al_2TiO , TiO_2 , Ti_3O_5 , комплексных оксидов Ti-Al-Ca-O , CaF_2 (табл. 2). Данные исследования позволяют сделать вывод, что при напылении агломерированных порошков происходит недостаточное взаимодействие между Al_2O_3 и TiO_2 , а фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ трансформируется в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в основном за счет быстрого охла-

ждения частицы на подложке. СВС-порошки, обладая равномерным распределением мелкодисперсных компонентов в объеме частицы, лучше проплавляются в плазменной струе, за счет чего происходит более интенсивное химическое взаимодействие всех составляющих компонентов в расплаве. Таким образом, при остывании расплава на подложке формируется эвтектика Al_2TiO , обладающая наименьшей межфазной энергией образования. Та часть компонентов, которая не вступает во взаимодействие между собой при расплавлении СВС-порошков, испытывает такие же фазовые превращения, как и при напылении агломератов. Результаты проведенных исследований структуры и фазового состава покрытий позволяют сделать вывод о том, что технология изготовления порошка оказывает превалирующее влияние на формирование структуры покрытия. Применение СВС-порошков, в отличие от агломератов, позволяет формировать высокоплотное покрытие эвтектического состава, способствующее повышению физико-механических свойств.

Таблица 2

Химический состав структурных составляющих плазменных покрытий системы $60\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 28\% \text{TiO}_2 - 12\% (\text{CaF}_2\text{-Ni})$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Исследуемый участок	Содержание элементов, %						HV, H/mm^2	Предполагаемая фаза
	Ti	Al	Ca	O	Fe	Ni		
1	10–7	67–56	2	21–35	–	–	8700	Al_2O_3 , легированный титаном и кальцием
2	71–73	1–2	1	27–24	–	–	9900	TiO_2
3	32–36	46–34	–	22–30	–	–	9200	Al_2O_3 , TiO_2
4	–	–	41–44	–	47–50	12–6	–	$\text{CaF}_2\text{-Ni}$
5	38–40	10–8	27	23–22	–	2–3	7100	Комплексный оксид Ti-Al-Ca-Ni-O

6	20–21	46–49	–	34–30	–	–	5600	Эвтектика Al_2TiO_5
---	-------	-------	---	-------	---	---	------	-----------------------

Испытания на трение и износ проводили на машине трения СМЦ-2 по схеме: колодочки с покрытием – азотированная сталь 45, образцы находились в герметичной камере с подогревом до 800 °С. Триботехнические испытания проводили в условиях трения со смазкой и в отсутствии смазочного материала при нагрузке в паре трения 5 МПа в течение 20 ч. Данные параметров трения и износа покрытий из порошков карбидной керамики и порошков оксидной керамики, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, приведены в табл. 3.

2. Наблюдается стабильное распределение твердой оксидной фазы в объемах напыленных материалов и отсутствуют поверхностные зоны с дефицитом таких включений, что положительно влияет на работоспособность исследуемых износостойких покрытий. При плазменном напылении порошков, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, формируется покрытие с более высокой микротвердостью, по сравнению с порошками, полученными методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием, что обуслов-

Таблица 3

Параметры трения и износа покрытий из порошков карбидной керамики и разработанных порошков

Способ получения материала	Трение по Ст45 со смазкой		Сухое трение	
	Износ покрытий, мкм	Коэффициент трения	Износ покрытий, мкм	Нагрузка задира, кг
Ni80Cr20 – 12,5 % MoS ₂ – 55 % TiC	5,8	0,08	11,9	6,8
Ni80Cr20 – 12,5 % CaF ₂ – 55 % TiC	6,0	0,09	12,2	6,2
60 % Al ₂ O ₃ – 28 % TiO ₂ – 12 % (MoS ₂ –Ni)	3,6	0,03	7,9	8,1
60 % Al ₂ O ₃ – 28 % TiO ₂ – 12 % (CaF ₂ –Ni)	3,9	0,04	8,1	7,9

Как видно из табл. 3 покрытия, полученные из порошков Al_2O_3 –TiO₂ – 12 % (MoS₂–Ni) и Al_2O_3 –TiO₂ – 12 % (CaF₂–Ni), разработанных авторами, имеют в 1,57 раза больше износостойкость при трении со смазкой и в 1,5 раза – при сухом трении по стали, чем покрытие, полученное из порошков Ni80Cr20 – 12,5 % MoS₂ – 55 % TiC и Ni80Cr20 – 12,5 % CaF₂ – 55 % TiC, изготовленное согласно [8]. Таким образом, предложенный способ позволяет повысить износостойкость покрытий.

ВЫВОДЫ

1. Структура покрытий, его химический и фазовый составы оказывают определяющее влияние на физико-механические свойства покрытий, в частности на пористость, прочность сцепления и износостойкость. В свою очередь, формируемые на подложке в процессе напыления структура и состав покрытия зависят от энергетических характеристик процесса плазменного напыления, эффективности теплообменных процессов между дисперсной и газовой фазами высокотемпературной плазменной

струи, а также от состава, структуры и свойств применяемых материалов.

лено снижением пористости и повышением однородности покрытий.

3. При рентгеноструктурном анализе обнаружены отличия в фазовом составе покрытий из порошков AlO_2 –TiO₂ – 12 % (CaF₂–Ni), полученных методом агломерирования и СВС. В покрытии из агломератов наблюдаются фазы γ -Al₂O₃, TiO₂ (рутил), CaF₂, комплексные оксиды Ti–Al–Ca–O, небольшое количество α -Al₂O₃. Структура покрытия из порошков, полученных методом СВС, ламинарная, с ярко выраженной гетерогенностью, о чем свидетельствуют изменение окраски оксидных ламелей по сечению от светло- до темно-серой и увеличение микротвердости от 6070 до 11900 Н/мм², в них находятся включения твердой смазки (черного цвета). Согласно результатам РСФА, покрытие Al_2O_3 –TiO₂ – 12 % (CaF₂–Ni) состоит из α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ эвтектика Al_2TiO , TiO₂, Ti₃O₅, комплексных оксидов Ti–Al–Ca–O, CaF₂. Данные исследования позволяют сделать вывод, что при напылении агломерированных порошков про-

исходит недостаточное взаимодействие между Al_2O_3 и TiO_2 , а фаза $\alpha-Al_2O_3$ трансформируется в $\alpha-Al_2O_3$ в основном за счет быстрого охлаждения частицы на подложке. СВС-порошки, обладая равномерным распределением мелкодисперсных компонентов в объеме частицы, лучше проплавляются в плазменной струе, за счет чего происходит более интенсивное химическое взаимодействие всех составляющих компонентов в расплаве. Таким образом при остывании расплава на подложке формируется эвтектика Al_2TiO , обладающая наименьшей межфазной энергией образования. Та часть компонентов, которая не вступает во взаимодействие между собой при расплавлении СВС-порошков, испытывает такие же фазовые превращения, как и при напылении агломератов. Результаты проведенных исследований структуры и фазового состава покрытий позволяют сделать вывод о том, что технология изготовления порошка оказывает превалирующее влияние на формирование структуры покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Разработка** композиционного материала на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки для газотермического напыления / Ф. И. Пантелеенко [и др.] // Наука и техника. – 2012. – № 4. – С. 17–22.
2. **Пантелеенко, Ф. И.** Разработка технологического процесса плазменного напыления покрытий на детали коробок передач энергонасыщенных тракторов / Ф. И. Пантелеенко, В. А. Оковитый, А. Ф. Пантелеенко // Труды ГОСНИТИ. – 2012. – Т. 110, ч. 2. – С. 19–22.
3. **Оковитый, В. А.** Плазменные износостойкие покрытия с включением твердой смазки / В. А. Оковитый // Сварочное производство. – 2002. – № 6. – С. 41–43.
4. **Триботехнические** испытания образцов аморфизированных плазменных композиционных покрытий с включением твердой смазки / В. А. Оковитый [и др.] // Вестник Брестского государственного технического университета. Машиностроение. – 2008. – С. 2–6.
5. **Керамический** материал системы оксид титана – оксид алюминия – твердая смазка / В. А. Оковитый [и др.] // Вестник БНТУ. – 2011. – № 1. – С. 16–20.
6. **Способ** получения композиционного керамического материала для нанесения износостойких покрытий: пат. № 12435 РБ МПК С04В 35/10 / В. А. Оковитый, А. Ф. Ильющенко, А. И. Шевцов, С. Б. Соболевский. – № а 20070660; заявл. 31.05.2007 // Бюл. – 2008. – № 5.
7. **Способ** получения композиционного керамического материала: пат. № 13690 РБ МПК С04В 35/10 / В. А. Оковитый, Ф. И. Пантелеенко, О. Г. Девойно, А. Ф. Пантелеенко, В. В. Оковитый; заявитель и патентообладатель БНТУ. – № а 20090464; заявл. 30.03.2009 // Бюл. – 2010. – № 5.
8. **Способ** нанесения износостойких покрытий: пат. № 12143 РБ МПК С 23 4/18 / В. А. Оковитый, А. Ф. Ильющенко, А. И. Шевцов, В. М. Асташинский, С. Б. Соболевский; заявитель ГНУ Институт порошковой металлургии. – № а 20070598; заявл. 21.05.07; опубл. 20.04.09 // Афіцыйны бюл. / Нац. центр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 4. – С. 120.

Поступила 21.01.2013

УДК 621.785

ДИФФУЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ БОРИРУЮЩИХ СРЕД

Кандидаты техн. наук КУХАРЕВА Н. Г., ГАЛЫНСКАЯ Н. А., инж. ПЕТРОВИЧ С. Н.

Белорусский национальный технический университет

Процесс борирования является эффективным методом повышения надежности и долговечности деталей машин, инструмента и технологической оснастки благодаря созданию на поверхности обрабатываемых деталей боридных слоев, обладающих уникальным комплексом физико-химических свойств. Это высокая

твердость на сталях (1300–2200 HV 0,1), что обуславливает высокую износостойкость боридных слоев в различных условиях трения и износа. Коэффициент трения боридных слоев и склонность к схватыванию (образованию металлической связи) в контакте с холодными металлами при их взаимном перемещении (хо-