

ФОРМИРОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ И КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ КОМБИНИРОВАННЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ НАПЫЛЕНИЯ И МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

© Ю. А. Кузнецов¹, М. А. Марков^{2*}, А. В. Красиков², Р. Ю. Быстров²,
А. Н. Беляков², А. Д. Быкова^{2,3**}, А. М. Макаров², Ю. А. Фадин³

¹ Орловский государственный аграрный университет им. Н. В. Парахина, г. Орел

² НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург

³ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург

E-mail: *barca0688@mail.ru; **bykova.ad@gmail.com

Поступила в Редакцию 1 октября 2018 г.

После доработки 14 марта 2019 г.

Принята к публикации 20 марта 2019 г.

Рассмотрены технологические аспекты формирования износостойких и коррозионностойких покрытий на алюминиевых сплавах и стали за счет комплексного использования методов низкотемпературного гетерофазного переноса, микродугового оксидирования, магнетронного распыления. Приводится оценка трибологических и антикоррозионных свойств разработанных покрытий.

Ключевые слова: керамика; покрытия; оксид алюминия; износостойкость; коррозионная стойкость; трение; износ; оксидирование; электролит; магнетрон

DOI: 10.1134/S0044461819070016

Конструкционная керамика на основе Al_2O_3 обладает высокими прочностными свойствами и устойчивостью к коррозии в агрессивных химических средах. Практический опыт показывает, что алюмооксидные керамические материалы демонстрируют эффективную работу в контактных узлах ответственных деталей, эксплуатируемых в машиностроении, морской и авиационной технике.

Существующие технологические подходы к изготовлению алюмооксидных керамических материалов основаны на прессовании и спекании смеси керамических порошков в монолитное изделие, однако такой процесс с учетом стоимости исходных материалов является дорогостоящим [1]. Более рациональным и экономичным подходом выглядит использование защитных керамических покрытий на металлических изделиях.

В работе рассмотрены комбинационные технологические приемы получения новых керамических покрытий на основе Al_2O_3 на алюминиевых сплавах и стали. В частности, описывается получение методом «холодного» газодинамического напыления (ХГДН) алюминиевого покрытия, которое подвергается микродуговому оксидированию (МДО), в результате чего образуется износостойкое и коррозионностойкое композиционное керамическое покрытие с переходным алюминиевым слоем к металлу. Также рассмотрены способы упрочнения разрабатываемых покрытий.

Цель работы — исследование формирования износостойких и коррозионностойких покрытий на алюминиевых сплавах и стали за счет комплексного использования методов низкотемпературного гетерофазного переноса, микродугового оксидирования,

магнетронного распыления, оценка трибологических и антикоррозионных свойств полученных покрытий.

Экспериментальная часть

Для получения покрытий в качестве основы использовали образцы размером $50 \times 20 \times 3$ мм, изготовленные из алюминиевых сплавов АМг2, АК7ч, А5 (технически «чистый» алюминий) и стали 12Х18Н10Т.

Для проведения ХГДН были выбраны порошковые материалы: алюминиевый порошок марки А-80-13 с добавлением 40 мас% порошка корунда (технологическая добавка) марки 25А зернистостью F360; алюминиевый порошок марки А10-00 с добавлением 40 мас% порошка корунда (технологическая добавка) марки 25А зернистостью F360; нанопорошок оксида алюминия (нанокорунд), полученный плазмохимическим синтезом, с размером частиц 80–100 нм (рис. 1).

Для получения композиционного порошка конгломератного типа порошковые смеси подвергались высокоскоростной механической обработке в вибрационном истирателе ИВЧ-3 в течение 30 мин. После обработки на истирателе проводилась грануляция порошков с использованием водного 2%-ного раствора поливинилового спирта [2]. Затем порошки сушили, измельчали и просеивали с целью выделения необходимой для напыления фракции. Порошки, содержащие фракции с размером частиц от 10 до 60 мкм, в дальнейшем использовали при ХГДН.

«Холодное» газодинамическое напыление осуществляли на установке Димет-403. Сущность данного процесса заключается в том, что частицы разгоняются до высокой скорости благодаря сверхзвуковому

потoku воздуха, вследствие чего они осаждаются из-за интенсивной пластической деформации при ударе в твердом состоянии и при температуре значительно ниже температуры плавления распыляемого материала [3–5].

После нанесения покрытия ХГДН и соответствующей механической обработки проводили микродуговое оксидирование. 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 в условиях интенсивного теплоотвода в электролит является формирование тонкослойного оксидно-керамического покрытия [6–8]. Микродуговое оксидирование осуществляли на установке ИПТ-1000.

Источник питания установки позволяет подавать на ванну ток силой до 100 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 оксидно-керамического слоя.

В качестве рабочих растворов при МДО использовали следующие электролиты:

— силикатно-щелочной, состав ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$): гидроксид калия — 2, жидкое стекло — 8, остальное — вода; продолжительность МДО составляла 1.5 ч в анодно-катодном режиме при плотности переменного тока $13\text{--}15 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$;

— боратный, состав ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$): гидроксид калия — 3–7, борная кислота — 20–30, остальное — вода; продолжительность МДО составляла 1.5 ч в анодном режиме при плотности постоянного тока $5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$.

Магнетронное распыление осуществляли на установке Магна ТМ5. Принцип метода заключается в катодном распылении мишени в плазме магнетронного разряда — диодного разряда в скрещенных полях.

Измерения микротвердости покрытий проводили по ГОСТ 9450–76 на микротвердомере ПМТ-3М.

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

Морфологию и элементный состав материалов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа на исследовательском комплексе TESCAN Vega.

Фазовый состав покрытий изучали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия) с использованием CuK_α -излучения в гониометрии Брэгга–Брентано.

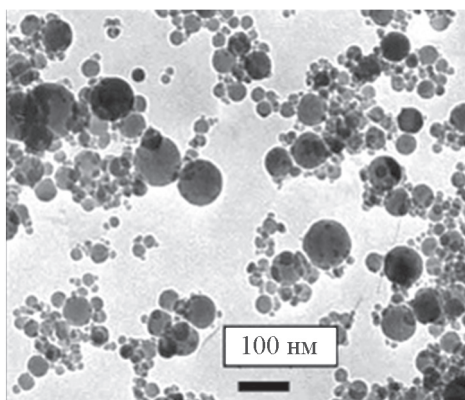


Рис. 1. Фотография нанопорошка оксида алюминия, полученная методом электронной микроскопии.

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

Для оценки износостойкости покрытий использовали машину трения МТУ-1 по схеме вращающиеся стержни из стали 18ХГТ–неподвижный алюминиевый диск с покрытием. Площадь контакта составляла 1.5 см², продолжительность испытаний — 20 ч, нагрузка — 1.5 МПа при частоте вращения 580 мин⁻¹.

Массовый износ материалов определяли на аналитических весах GH-252. Погрешность измерений составила $2 \cdot 10^{-4}$ г.

Коррозионные испытания образцов с покрытиями на алюминиевых сплавах проводили в водном 5%-ном растворе NaOH. Коррозионные испытания образцов с покрытиями на стали проводили в соответствии с ГОСТ 9.308–85 в 5%-ном растворе NaCl («соляной туман»).

Обсуждение результатов

Эксплуатационные свойства алюминиевых покрытий, сформированных «холодным» газодинамическим напылением и упрочненных микродуговым оксидированием. Проведенные практические исследования показали, что при «холодном» газодинамическом напылении алюминиевых порошков частицы алюминия со средним диаметром зерна $d_{\text{ср}} \leq 5$ мкм не закрепляются на поверхности, так как имеют малую массу и не обладают достаточной кинетической энергией для закрепления на металлической поверхности. При использовании порошка с частицами алюминия $d_{\text{ср}} \geq 60$ мкм формируемое покрытие не обладает высокой адгезионной и когезионной прочностью. Непластичные частицы крупнозернистого корунда в

составе технологической добавки к алюминиевому порошку при попадании на напыляемую металлическую поверхность отталкиваются от нее, очищая от загрязнений, и далее таким же образом устраняют природную оксидную пленку с только что сформированного алюминиевого покрытия, тем самым значительно повышая его когезию. Единичные частицы крупнозернистого корунда неконтролируемо сцепляются с покрытием, повышая его прочностные характеристики.

На рис. 2, а представлена зависимость прочности сцепления алюминиевых покрытий в зависимости от фракционного состава напыляемых частиц. Использование при напылении порошков фракционных составов с $d_{\text{ср}} = 20$ –60 мкм сопровождается уменьшением эффекта упругого отталкивания частиц, что приводит к преобладанию преимущественно энергии адгезии.

В ходе исследований установлено, что адгезионные свойства формируемых на металлах ХГДН алюминиевых покрытий зависят от скорости движения частиц и их температуры. Экспериментально подтверждено, что повышение давления воздуха в напылительной камере установки приводит к повышению прочности сцепления алюминиевого покрытия (рис. 2, б). С увеличением температуры нагрева воздуха адгезионная прочность покрытий снижается (рис. 2, в).

На первом этапе работы на поверхности алюминиевых образцов порошковым материалом А-80-13 были сформированы алюминиевые покрытия толщиной $h = 200$ мкм. Упрочнение поверхности микродуговым оксидированием в силикатно-щелочном электролите привело к формированию внешнего композиционного керамического слоя, при этом толщина переходного алюминиевого слоя к основе составила $h \approx 70$ мкм.

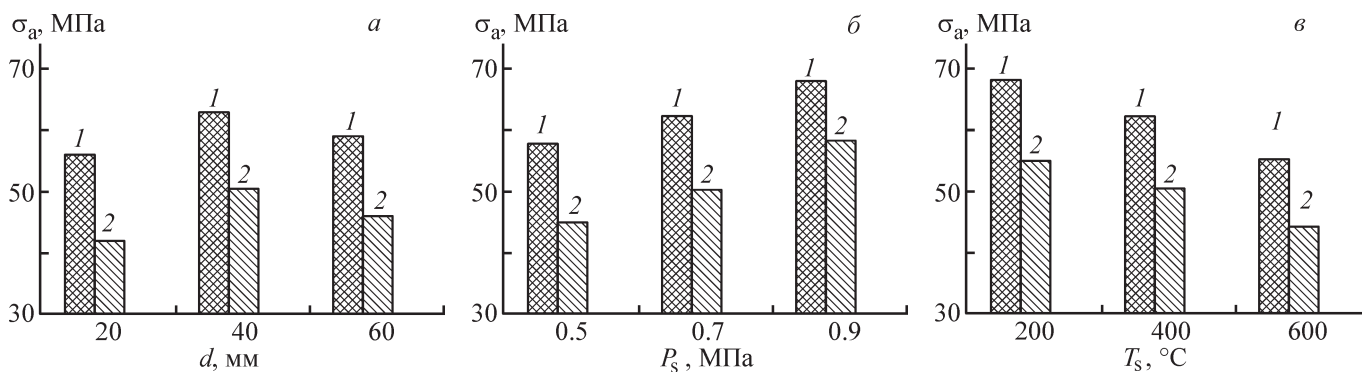


Рис. 2. Зависимость прочности сцепления покрытий от условий проведения ХГДН (на примере напыляемого порошка А-80-13): от фракции порошкового материала (а), от давления воздуха (б), от температуры нагрева воздуха (в).

Основа: 1 — алюминиевая, 2 — стальная.

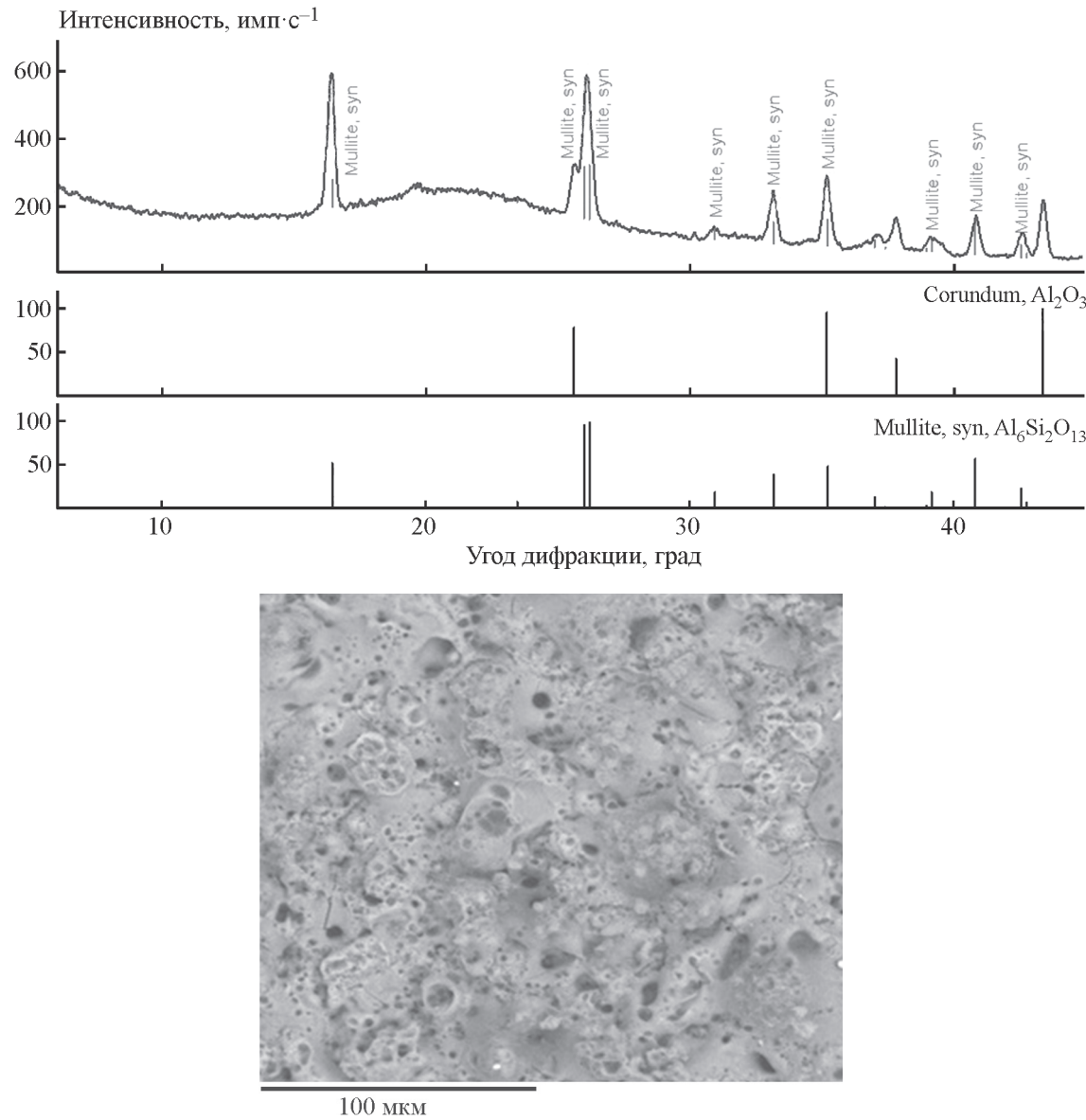


Рис. 3. Микроструктура керамического покрытия, полученная методом электронной микроскопии, и рентгенограмма поверхности покрытия.

Фазовый состав керамического слоя представлен фазой муллита и корунда. Также на поверхности покрытия присутствует аморфный SiO_2 , который в научной литературе часто трактуется как технологический слой, требующий зашлифовки (рис. 3) [9]:

Элемент	O	Na	Al	Si
Содержание, ат%	66.88	1.95	8.31	22.86

Установлено, что износостойкость упрочненных МДО алюминиевых покрытий, сформированных «холодным» газодинамическим напылением, примерно в 3.1–3.3 раза выше износостойкости неупрочненных

Оценка скорости изнашивания пар трения

Материал	Скорость изнашивания пары трения ($\times 0.01$), $\text{г} \cdot \text{ч}^{-1}$
АК7ч + МДО	1.19
АК7ч	2.97
АМг2 + МДО	0.89
Покрытие ХГДН	4.03
Покрытие ХГДН + МДО	1.41

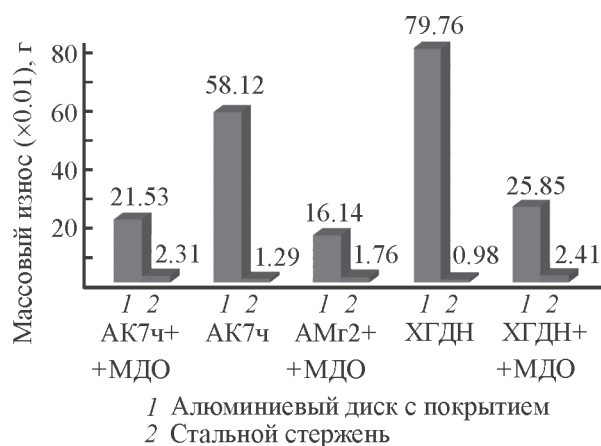


Рис. 4. Результаты трибологических испытаний.

покрытий и в 2.2–2.5 раза выше износостойкости алюминиевого сплава АК7ч, принятого за эталон сравнения [10–12] (см. таблицу, рис. 4). Следует отметить, что износостойкость упрочненных МДО алюминиевых покрытий, несколько ниже износостойкости оксидно-керамических покрытий, полученных на алюминиевых сплавах.

На основе анализа работы [13] были рассмотрены технологические аспекты возможности получения тонких фторопластовых пленок толщиной $h = 1\text{--}2$ мкм на МДО-покрытиях методом магнетронного распыления.

На рис. 5 приведены результаты коррозионных испытаний «технически чистого» алюминия А5 без покрытия, а также с композиционными защитными покрытиями. В щелочной среде наблюдается интенсивное растворение алюминия. Наличие МДО-покрытия существенно тормозит развитие коррозии. Можно предположить, что взаимодействие щелочи с алюминием осуществляется через поровые каналы

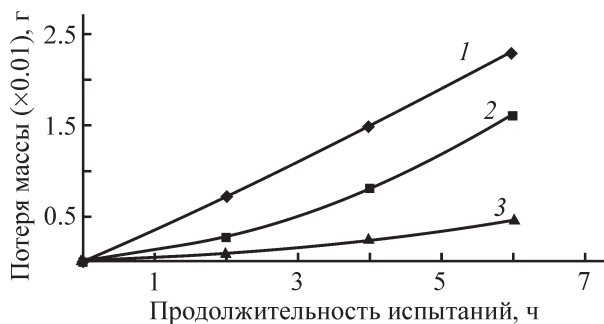


Рис. 5. Зависимость потери массы образцов алюминиевого сплава А5 от продолжительности коррозионных испытаний в щелочной среде.

1 — без покрытия; 2 — ХГДН и МДО; 3 — ХГДН, МДО и фторопластовая пленка.

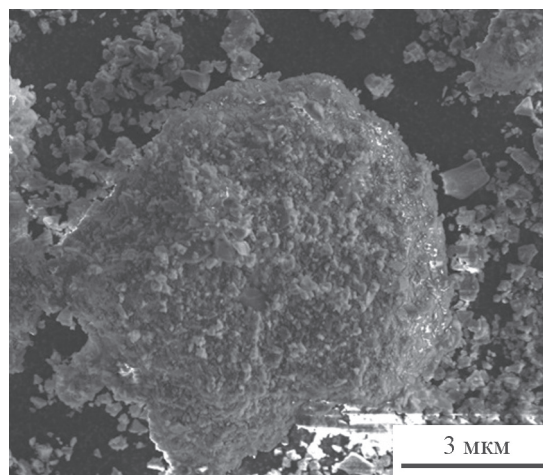


Рис. 6. Фотография алюминиевой частицы, армированной нанокорундом, полученная методом электронной микроскопии.

оксидного слоя. Результатом становится медленное вытравливание алюминия и нарушение адгезионной границы ХГДН–МДО, вследствие чего через 3 ч коррозионных испытаний происходит расслоение и разрушение оксидно-керамического покрытия. Наилучшие результаты демонстрирует МДО-покрытие с пленкой фторопласта, который заполняет открытые поры оксидных слоев и уменьшает зону взаимодействия алюминия со щелочью.

Способы упрочнения композиционных керамических покрытий на стальной основе. Для получения упрочненных композиционных покрытий на стальных материалах авторами был предложен новый метод, в соответствии с которым алюминиевый слой, формируемый «холодным» газодинамическим напылением, дополнительно армируется нанокорундом, а алюминиевая поверхность с частицами нанокорунда подвергается микродуговому оксидированию в боратном электролите.

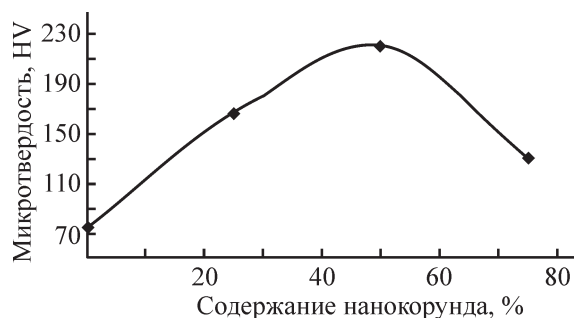


Рис. 7. Влияние содержания нанокорунда на микротвердость алюминиевых покрытий, полученных методом холодного газодинамического напыления.

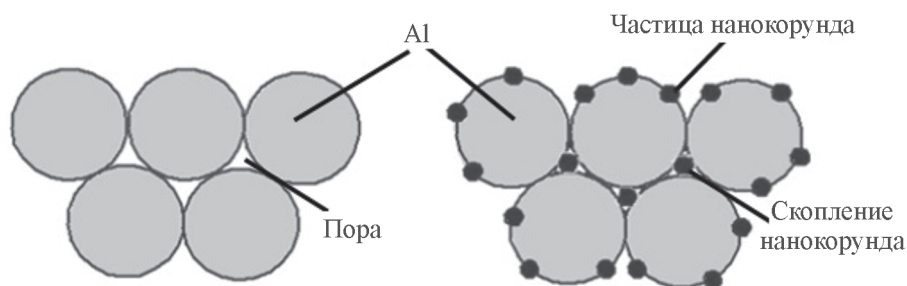


Рис. 8. Схема упаковки частиц алюминия в поперечном сечении после «холодного» газодинамического напыления смеси порошков с армированием наноразмерным корундом и без армирования.

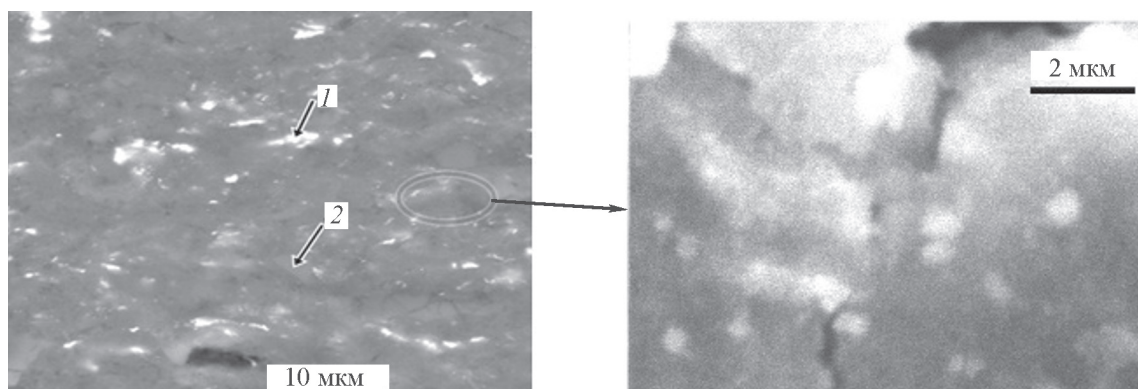


Рис. 9. Микроструктура поверхности покрытия из композиционного порошка, армированного нанокорундом, полученная методом электронной микроскопии.

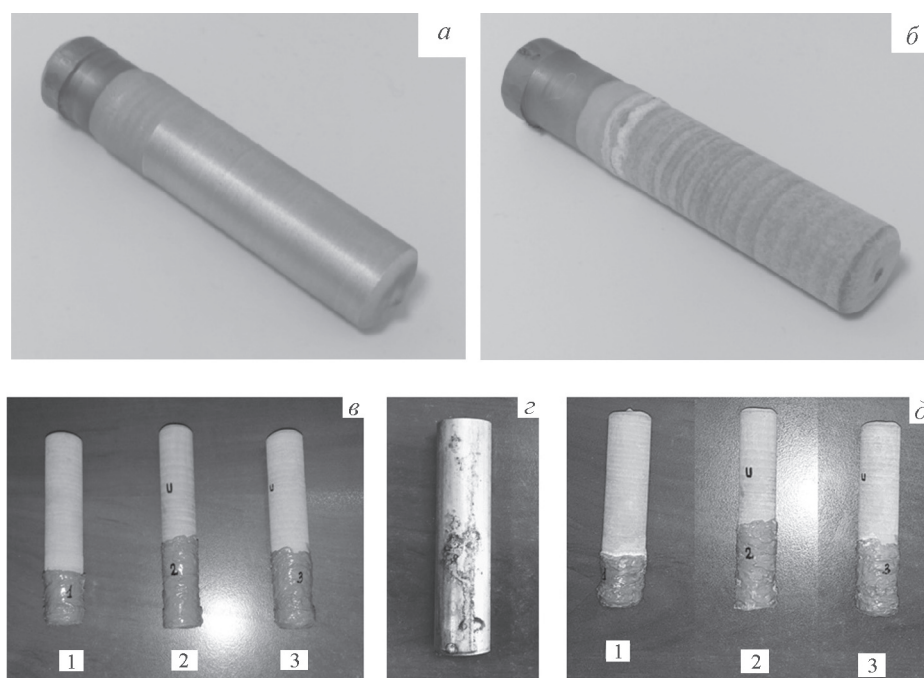


Рис. 10. Результаты коррозионных испытаний образцов-имитаторов из стали 14X17H2.

a — общий вид образца с упрочненным алюминиевым покрытием; *б* — общий вид образца с МДО-покрытием в боратном электролите; *в* — серия образцов перед испытаниями на коррозию; *г* — образец-свидетель без покрытия, выдержка 1000 ч в среде «соляного тумана»; *д* — серия образцов после коррозионных испытаний, выдержка 1000 ч в среде «соляного тумана».

На втором этапе работы нанесение покрытий осуществлялось на стальные образцы. Для ХГДН был разработан композиционный порошок на основе А10-00, армированный частицами нанокорунда (рис. 6).

Практические исследования показали, что введение нанокорунда существенно повышает твердость покрытий (рис. 7). Однако при повышении содержания нанокорунда свыше 50 мас% наблюдается разупрочнение покрытия. Вероятно, низкая адгезия связана с недостаточной пластической деформацией композиционных алюминиевых частиц для закрепления с поверхностью.

При напылении частицы наноразмерного корунда, не подвергшиеся армированию посредством механосинтеза, образуют скопления конгломератов и снижают пористость покрытия с 5 до 3% от общего объема (рис. 8).

На рис. 9 представлена структура поверхности покрытия из композиционного алюминиевого порошка, армированного нанокорундом на 50% по массе. Белые вкрапления (точка 1) — скопления 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.

На поверхности стали ХГДН были получены алюминиевые покрытия толщиной 200 мкм с содержанием 50 мас% нанокорунда. Их адгезионная прочность к стальной основе составила 50 МПа. Оксидирование напыленных покрытий осуществлялось в боратном электролите. Установлено, что при замене силикатов на бораты в процессе микродугового оксидирования алюминия формируются корундовые покрытия, при этом исключается возможность образования побочных фаз, что продемонстрировано авторами ранее в работах [14–16].

Полученные керамические покрытия на стали обладают следующими характеристиками: микротвердость поверхностного слоя 11–12 ГПа, открытая пористость поверхностного слоя не более 3%, толщина МДО-слоя до 50 мкм, высокая коррозионная стойкость покрытия (рис. 10).

Покрытия, сформированные комбинированными технологическими приемами, являются перспективными для повышения функциональных характеристик ответственных алюминиевых и стальных деталей. Полученные результаты имеют практическую значимость и могут быть использованы для развития отечественных технологий, что особенно важно в условиях импортозамещения.

Выводы

1. Износостойкость упрочненных микродуговым оксидированием алюминиевых покрытий, сформированных «холодным» газодинамическим напылением, примерно в 3.1–3.3 раза выше износостойкости неупрочненных покрытий и в 2.2–2.5 раза выше износостойкости алюминиевых сплавов.

2. Микродуговая обработка алюминиевых покрытий в силикатно-щелочном электролите, сформированных «холодным» газодинамическим напылением, приводит к повышению антикоррозионных свойств алюминиевых сплавов в щелочной среде. Дополнительная коррозионная защита обеспечивается формированием пленки фторопласта толщиной $h = 1$ мкм методом магнетронного распыления на поверхности оксидно-керамического покрытия.

3. На основе преимуществ использования комбинированных методов «холодного» газодинамического напыления композиционных алюминиевых порошков и микродугового оксидирования в боратном электролите разработаны функциональные керамические покрытия на стальных материалах. Использование подобных покрытий увеличивает антикоррозионные свойства стали 12Х18Н10Т.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Финансирование работы

Представленный материал получен в рамках реализации гранта Российского научного фонда № 18-73-00025.

Информация об авторах

Кузнецов Юрий Алексеевич, профессор ФГБОУ ВО Орловский ГАУ, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3699-8231>, SCIENCE INDEX SPIN-код: 6795-0598

Марков Михаил Александрович, старший научный сотрудник научно-исследовательского отдела НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3196-7535>, SCIENCE INDEX SPIN-код: 5212-8133

Красиков Алексей Владимирович, заместитель начальника научно-исследовательского отдела НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1625-2347>, SCIENCE INDEX SPIN-код: 3505-3402

Быстров Руслан Юрьевич, инженер научно-исследовательского отдела НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7766-8928>, SCIENCE INDEX SPIN-код: 8087-6465

Беляков Антон Николаевич, инженер научно-исследовательского отдела НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7849-7315>, SCIENCE INDEX SPIN-код: 6643-7412

Быкова Алина Дмитриевна, инженер научно-исследовательского отдела НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4276-5576>, SCIENCE INDEX SPIN-код: 2432-9973

Макаров Александр Михайлович, инженер научно-исследовательского отдела НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6607-3160>, SCIENCE INDEX SPIN-код: 8154-6626

Фадин Юрий Александрович, заведующий лабораторией трения и износа Института проблем машиноведения РАН, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8577-5168>

Список литературы

- [1] *Гаршин А. П., Гропянов В. М., Зайцев Г. П., Семенов С. С.* Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитиздат, 2003. 384 с.
- [2] *Головнин В. А., Каплунов И. А., Малышкина О. В., Педько Б. Б., Мовчикова А. А.* Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов. М.: Техносфера, 2013. 272 с.
- [3] *Алхимов А. П., Клинков С. В., Косарев В. Ф., Фомин В. М.* Холодное газодинамическое напыление. Теория и практика. Новосибирск: Физматлит, 2010. С. 20–22.
- [4] *Аввакумов М. Е., Руфицкий М. В.* // Тр. Междунар. симп. «Надежность и качество». Пермский гос. ун-т, 2013. Т. 2. С. 112–113.
- [5] *Геращенко Д. А., Васильев А. Ф., Фармаковский Б. В., Машек А. Ч.* // Вопр. материаловедения. 2014. № 1 (77). С. 87–97.
- [6] *Новиков А. Н., Батищев А. Н., Кузнецов Ю. А., Коломейченко А. В.* Восстановление и упрочнение деталей из алюминиевых сплавов микродуговым оксидированием. Орел: Орел ГАУ, 2001. 99 с.
- [7] *Кузнецов Ю. А., Кравченко И. Н., Гончаренко В. В., Глинский М. А.* // Технология металлов. 2017. № 10. С. 18–24.
- [8] *Кузнецов Ю. А., Гончаренко В. В., Ферябков А. В.* // Техника и оборудование для села. 2015. № 9. С. 40–44.
- [9] *Kuznetsov Yu. A.* // Welding Int. 2005. V. 19. N 11. P. 894–896.
- [10] *Кузнецов Ю. А.* // Механизация и электрификация сельского хозяйства. 2005. № 6. С. 27–28.
- [11] *Кузнецов Ю. А.* // Механизация и электрификация сельского хозяйства. 2005. № 7. С. 32–33.
- [12] *Кузнецов Ю. А., Кравченко И. Н., Шамарин Ю. А.* // Техника и оборудование для села. 2018. № 4. С. 37–41.
- [13] *Grytsenko K. P., Kolomzarov Yu. V., Belyaev O. E.* // Schrader Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2016. V. 19. N 2. P. 139–148.
- [14] *Марков М. А., Красиков А. В., Макаров А. М., Геращенко Д. А., Быкова А. Д., Орданьян С. С.* // Огнеупоры и техническая керамика. 2016. № 10. С. 30–36.
- [15] *Красиков А. В., Марков М. А., Быкова А. Д.* // Изв. СПбГТИ. 2016. № 36 (62). С. 36–41.
- [16] *Марков М. А., Красиков А. В., Улин И. В., Геращенко Д. А., Быкова А. Д., Яковлева Н. В., Шishkova М. Л., Федосеев М. Л.* // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 9. С. 1161–1168 [*Markov M. A., Krasikov A. V., Ulin I. V., Gerashchenkov D. A., Bykova A. D., Yakovleva N. V., Shishkova M. L., Fedoseev M. L.* // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 9. P. 1417–1424].