

Смирнов И.В.Национальный технический
университет Украины «КПИ»,
г. Киев, Украина
E-mail: smirnovkpi@gmail.com**ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ
МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ ПЛАКИРОВАННЫХ
ПОРОШКОВ**

УДК 621. 787

Разработаны износостойкие покрытия с использованием технологий электронно-лучевого напекания и плазменного напыления металлокерамических порошков плакированных вакуумно-дуговым методом, позволяющим формировать наноструктурные пленки и покрытия. Повышение износостойкости покрытий на основе порошков карбида вольфрама и оксида алюминия достигалось плакированием оболочками из меди, титана и алюминия, что способствовало уменьшению растворения карбидных частиц в металлической матрице и увеличению прочности когезионной связи в оксидной керамике.

Ключевые слова: покрытие, износостойкость, электронно - лучевое напекание, плазменное напыление, вакуумно - дуговое плакирование.

Вступление

Резервы использования покрытий на основе традиционных металлов и сплавов на их основе довольно ограничены, особенно при решении проблем связанных с защитой от износа. Для восстановления, повышения срока службы и надежности деталей, работающих в условиях абразивного износа, наиболее эффективными являются металлокерамические покрытия на основе оксидов, нитридов и карбидов металлов [1]. Не смотря на относительно высокую стоимость они в ряде случаев являются незаменимыми, особенно в горнодобывающей отрасли, земледельческой технике, инструментальном хозяйстве и т.п.

К настоящему времени создано большое число методов поверхностной обработки материалов, позволяющих управлять составом, структурой и свойствами поверхностных слоев. В этом плане плазменные и электронно-лучевые технологии открывают широкие возможности в получении функциональных износостойких покрытий.

Анализ публикаций по теме исследования

Дальнейшее повышение триботехнических свойств покрытий на основе металлокерамики многие исследователи связывают с наноматериалами и нанотехнологиями. В работах [2, 3] проводились испытания на трение и износ наноструктурированных покрытий системы WC-Co, напыленных плазменным и HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) методами, которые, несмотря на более высокую твердость не показали явного преимущества перед покрытиями из микропорошков. Подобный результат был получен в работе [4] при испытаниях наноструктурированного покрытия по схеме «pin-on-disk», при достижении более низкого коэффициента трения в сравнении с обычным покрытием. Как свидетельствуют литературные источники, основными методами нанесения покрытий из наноструктурированных порошков являются: плазменное напыление, HVOF и в некоторых случаях напыление в динамическом вакууме.

Отдельное направление развития номенклатуры функциональных покрытий из порошковых материалов связано с созданием металлической плакирующей оболочки на керамической частице типа кермет. При плакировании порошков наибольшее распространение получили химические, химикотермические способы и в последнее время находят применение новые вакуумно-конденсационные методы, позволяющие формировать наноструктурные покрытия [5]. Для получения износостойких покрытий широкое распространение получили плакированные порошки системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Al,Ni)}$, $\text{ZrO}_2\text{-(Ni,Cu)}$, WC-Co, C-Cu и п.т. При этом, в качестве плакирующей оболочки перспективным является использование терморегулирующих компонентов (Ti-Al, Ni-Al, Ti-Ni и т.п.), способствующих дополнительному разогреву тугоплавкого керамического ядра в условиях газотермического напыления [6]. Дополнительный эффект также проявляется при использовании титана, благодаря его способности к смачиванию оксидной керамики и близкого коэффициента термического расширения [7], что в свою очередь приводит к повышению когезионных свойств металлокерамических покрытий.

Определенные ограничения накладываются при напылении или наплавке износостойких покрытий из карбида вольфрама, что связано с процессами растворения (разложения) и обогащения матричных сплавов вольфрамом и углеродом. Устранение данных негативных явлений достигается за-счет уменьшения (локализации) термического воздействия при формировании покрытия, например путем использования электронно-лучевых технологий, а также нанесением на частицы карбида вольфрама плакирующей оболочки [8].

Цель работы заключалась в повышении износостойкости функциональных покрытий на основе керамических порошков плакированных металлическими оболочками вакуумно - дуговым методом.

Для достижение поставленной цели необходимо решить задачи связанные с выбором материалов, а также установлением технологических режимов, как вакуумно - дугового плакирования керамических порошков, так и их последующего нанесения на поверхность стальных образцов.

Материалы и методики исследований

В работе для плакирования использовались порошки оксида алюминия Al_2O_3 (ТУ 6-09-426-75) фракцией 40 - 63 мкм и карбид вольфрама WC (релит ТУ 4-65) с широким фракционным диапазоном от 50 до 200 мкм, используемые в технологиях плазменного напыления и напекания покрытий для защиты металлоизделий от износа, эрозии, коррозии, термического воздействия и т.п. Данные порошки отличаются механическими и химическими свойствами, а также формой, рельефом частиц, удельной поверхностью, коэффициентом термического расширения, гигроскопичностью и др. Для плакирования порошков вакуумно-дуговым методом использовались катоды из следующих материалов: алюминий – 99,9 % Al (ГОСТ 21488-76), титан ВТ1 – 99 % (ГОСТ 26492-85), медь М0 – 99 % Cu (ГОСТ 859-2001). Данные металлы имеют различную способность к смачиванию, разные значения предельного тока и природу испарения, в этой связи был проведен комплекс исследований связанных с испарением и конденсацией данных материалов [9].

Для всех полученных покрытий определялось изменение микротвердости и износостойкость. Микротвердость определялась с помощью микротвердомера ПМТ-3. Испытания на износ композиционных покрытий на основе релита полученных электронно-лучевым напеканием проводились на машине трения 2070 СМТ-1. В качестве контртела использовали диск диаметром 50 мм, толщиной 12 мм, изготовленный из закаленной стали 45 (HRC 45-48). Износостойкость плазменных покрытий на основе оксида алюминия оценивалась по величине износа контртела $U = a^2 / 2R$, где a – площадка контакта, мм, R – радиус контртела, мм. Испытания проводились по схеме "сфера - плоскость" на установке выполненной на базе настольного сверлильного станка. В качестве контртела использовали шарик II степени точности класса H диаметром 12,7 мм из стали ШХ 15. Нагрузка составляла 30 Н, частота вращения шарика 200 мин^{-1} . Для измерения размера пятен износа шарика использовался микроскоп МПБ-2 с ценой деления 0,05 мм.

Для оценки твердости и когезионной прочности плазменных покрытий были проведены склерометрические испытания на специализированном приборе с электроприводом и электромагнитным нагружением индентора в соответствии с требованиями ГОСТ 21318-75. В качестве индентора использовалась четырехгранная алмазная пирамида Виккерса с углом между гранями при вершине 136° . Скорость перемещения индентора относительно образца составляла 5,17 мм/мин при нагрузке 0,981 Н и 1,471 Н. Это обусловлено тем, что при меньших значениях, царапины нестабильны вследствие влияния шероховатости поверхности и пористости плазменных покрытий. Значение микротвердости при царапании вычислялось в соответствии с разложением сил, действующих на контактную поверхность по формуле: $H_p = 0,3782P/b^2$, где P – нагрузка на индентор, Н; b – ширина канавки (рис. 5).

Результаты исследований

Плакирование осуществляли на модернизированной установке вакуумно - дугового напыления, оснащенной специальным устройством для перемешивания порошка. Режимы вакуумно - дугового плакирования устанавливали исходя из фракции порошка и максимальной концентрации ионов в потоке металлической плазмы. Так, при плакировании порошка релита фракцией 80 - 120 мкм, ток вакуумно-дугового разряда при остаточном давлении в камере $(5 - 6) \cdot 10^{-3}$ Па составлял 80 - 90 А, напряжение смещения 50 - 70 В, время плакирования 20 мин. В результате все частицы порошка были покрыты медной оболочкой толщиной δ в диапазоне 2 - 3 мкм (рис. 1).

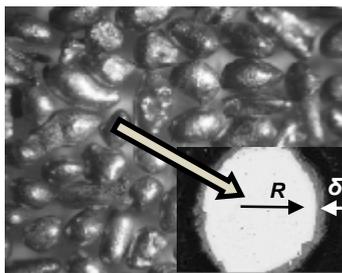


Рис. 1 – Морфология и микрошлиф частиц плакированного порошка релита с медной оболочкой

При установлении режимов электронно - лучевого напекания, важно было обеспечить спекание тугоплавкого материала в поверхностных слоях, плавление легкоплавкого подслоя и припекание композиции к основе. Величина температурного градиента в слоистой композиции зависит от мощности электронного луча, под действием которого в порошковых прослойках происходят процессы теплопередачи и обеспечивается пропитывание тугоплавкого каркаса легкоплавкой составляющей под действием капиллярных сил. В качестве легкоплавкой матричной составляющей использовали сплав АНб на основе Fe и Ni. Полученные в результате электронно-лучевого напекания металлокерамические покрытия имели по толщине структурную неоднородность и изменение микротвердости. Графические зависимости изменения микротвердости по толщине покрытия показаны на рис. 2.

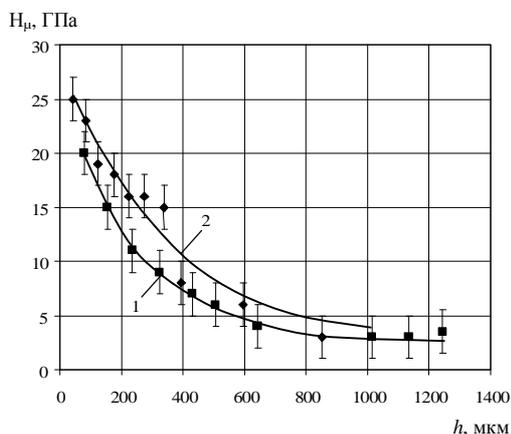


Рис. 2 – Изменение микротвердости по толщине покрытия h :
1 – на основе чистого (не плакированного) релита);
2 – на основе плакированного релита

По мере удаления от поверхности покрытия микротвердость уменьшается, что может быть объяснено процессами растворения карбида вольфрама, уменьшения его процентного содержания и как следствие уменьшение прочности каркаса между карбидными частицами. Поскольку при электронно-лучевом нагреве поверхностные слои нагреваются на более высокую температуру и перепад температуры по высоте может достигать $400\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$, минимальное значение микротвердости наблюдается на поверхности покрытия. Как видно из рис. 2 интегральная микротвердость для покрытия на основе плакированного порошка релита выше, чем у не плакированного, что может быть объяснено менее интенсивным растворением частиц релита в матричной фазе железа и никеля. О процессах растворения не плакированных частиц релита при электронно-лучевом напекании свидетельствуют данные металлографии (рис. 3, а).

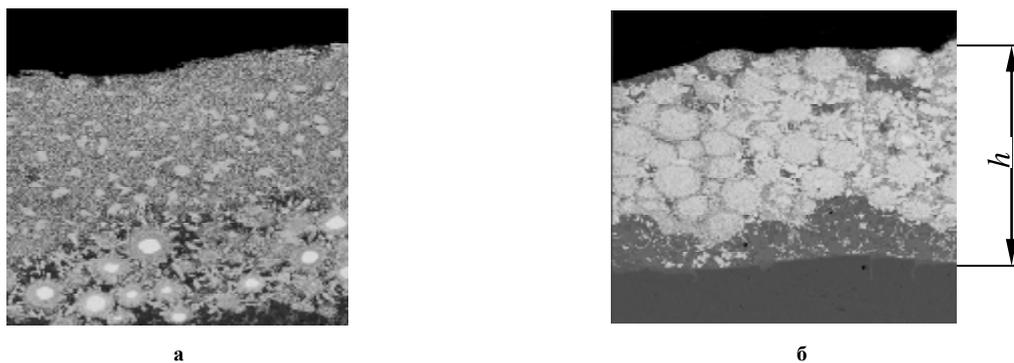


Рис. 3 – Микроструктура покрытия полученного электронно - лучевым напеканием порошков системы:
а – релит - самофлюс на основе никеля;
б – плакированный релит - самофлюс на основе никеля.

На рис. 4 показана зависимость потери массы образцов Δm с покрытием, полученным электронно-лучевым напеканием от прикладываемой нагрузки P . На основании полученных данных можно сделать вывод, что покрытия на основе плакированного порошка релита имеют меньшую потерю массы и соответственно большую износостойкость в 1,5 - 2,5 раза выше в сравнении с покрытием на основе не плакированного порошка релита. Полученные данные коррелируют с данными по изменению микротвердости и металлографическим анализом, показывающим преимущественное сохранение частиц карбида вольфрама в медной плакирующей оболочке при электронно-лучевом напекании (рис. 3, б).

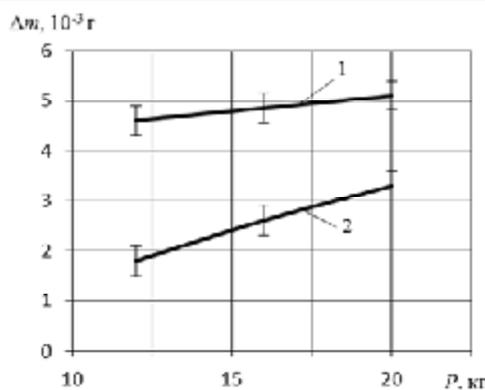


Рис. 4 – Зависимость износа покрытий полученных электронно - лучевым напеканием от прикладываемой нагрузки:
1 – на основе не плакированного релита;
2 – на основе плакированного релита

Плазменное напыление плакированных порошков осуществлялось с помощью плазмотрона, конструкция и режимные параметры которого обеспечивали генерацию плазменной струи с характером истечения близким к ламинарному. Данное условие является благоприятным, для наилучшего проплавления тугоплавкого керамического ядра и сохранения относительно легкоплавкой плакирующей оболочки. Мощность плазмотрона составляла до 8 кВт, производительность до 4 кг/ч, рабочий ток дуги 80–90А, напряжение 60В. В качестве плазмообразующего, защитного и транспортирующего газа использовался аргон с общим расходом 6 л/мин.

Результаты триботехнических и склерометрических испытаний полученных плазменных покрытий из плакированных порошков на основе Al_2O_3 показаны на рис. 5 и рис. 6.

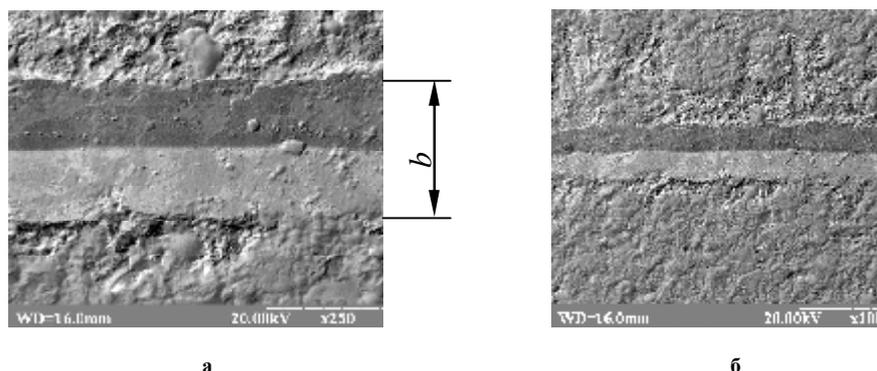


Рис. 5 – Царапины после склерометрических испытаний плазменных покрытий на основе плакированного порошка Al_2O_3 :
а – $\times 250$;
б – $\times 100$

Исследования методом склерометрии показали достаточно стабильные значения микротвердости у покрытий на основе плакированных порошков, что характеризует высокую равномерность распределения металлической и керамической составляющих в покрытии. Установлено, что наибольшей твердостью, когезионной прочностью и как следствие износостойкостью, обладают покрытия на основе порошка Al_2O_3 плакированного двухслойными оболочками из титана и алюминия. Металлические оболочки при толщине уже на уровне 0,5 мкм, существенно увеличивают когезионную прочность керамических плазменных покрытий при незначительном содержании металлической составляющей в составе покрытия. Для порошков Al_2O_3 фракцией 40 мкм, массовая доля алюминия составляла 3,5 %, а массовая доля титана – 5,8 %.

В результате внедрении индентора по краям канавки наблюдается наплыв (рис. 5, а), который определяет в свою очередь способность материала к пластическому деформированию. При формировании царапины протекает деформация материала, вызванная движением боковой поверхности пирамиды. При последующем движении впереди индентора наплыв нарастает и достигает предельной высоты при максимальном усилии царапания. В этот момент происходит локальное разрушение металла в вершине наплыва, в результате чего снижается усилие царапания. В [10] показано, что значение твердости при склерометрии практически совпадает со значением внутренних когезионных напряжений в материале покрытия, в этом случае для определения данных напряжений принимают значение максимального усилия царапания.

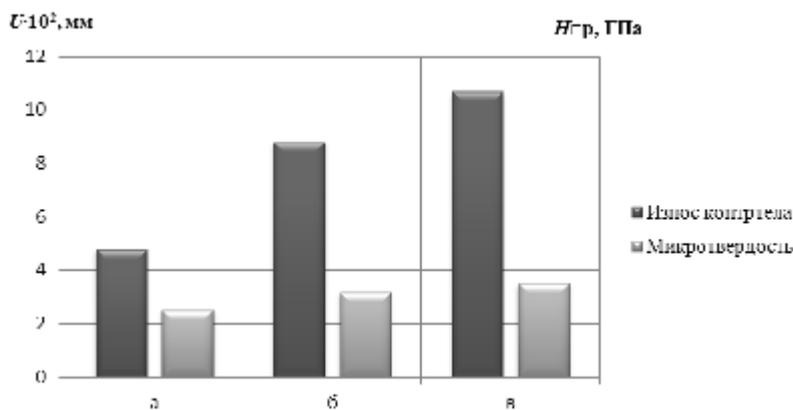


Рис. 6 – Результаты триботехнических и склерометрических испытаний плазменных покрытий на основе:
 а – чистого (не плакированного) оксида алюминия;
 б – плакированного оксида алюминия титаном и медью;
 в – плакированного оксида алюминия титаном и алюминием

Данные рис. 6 также показывают повышение износостойкости плазменных покрытий на основе плакированных порошков и корреляцию между микротвердостью и износом контртела в процессе трения. При этом максимальный износ контртела наблюдается у покрытия на основе порошка оксида алюминия плакированного титаном и алюминием, что в 2,2 раза выше, чем у покрытия из чистого оксида алюминия (рис. 6, а, в).

Вывод

Разработаны износостойкие покрытия с использованием технологий электронно-лучевого напекания и плазменного напыления керамических порошков плакированных металлическими оболочками вакуумно - дуговым методом. При электронно-лучевом напекании, в результате уменьшения растворения карбида вольфрама плакированного медью, износостойкость покрытий повысилась в 1,5 - 2,5 раза. Использование порошка оксида алюминия плакированного оболочками из титана и алюминия при плазменном напылении обеспечивало повышение микротвердости, когезионной прочности и износостойкости покрытий, сопровождающееся увеличением износа контртела в 2 - 2,2 раза.

Литература

1. Косторнов А.Г. Композиционные керамические материалы и покрытия трибологического назначения / А.Г. Косторнов, А.Д. Панасюк, И.А. Подчерняева, А.П. Уманский, А.Д. Костенко // Порошковая металлургия. – 2003. – №5/6. – С. 37-46.
2. Ying-chun Zhu Tribological properties of nanostructured and conventional WC-Co coatings deposited by plasma spraying / Ying-chun Zhu, Ken Yukimura, Chuan-xian Ding, Ping-yu Zhang // Thin Solid Films, Vol.388. – 2001. – P. 277-282.
3. Marple B.D. / Process Temperature-Hardness-Wear for HVOF – Sprayed Nanostructured and Conventional Cermet Coatings / B.D. Marple, R.S. Lima // Материалы конференции «Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology» USA. – 2003. – P. 273-282.
4. Guilemany J.M. Study of the properties of WC-Co nanostructured coatings sprayed by high-velocity oxyfuel / J.M. Guilemany, S.Dosta, J.Nin and j.M. Miguel // Journal of thermal spray technology, Volume 14(3), September 2005. – P. 405-413.
5. Castanho J.M. Nanostructured coated powders for structural net shape components / J.M. Castanho, M.T. Vieira, M. Matos, B. Trindade // Journal of Alloys and Compounds 434–135 (2007). – P. 383-385
6. Pawlowski L. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings/ L.Pawlowski // Chichester UK: Wiley, 2008. 656 s.
7. Найдич Ю.В. Нанопленки металлов в процессах соединения (пайки) керамических материалов / Ю.В. Найдич, И.И. Габ, Б.Д. Костюк [и др.] // Доповіді Національної академії наук України, 2007. – №5. – С.97-104.
8. Смирнов І.В. Електронно-променево напекання зносостійких покриттів на основі плакованого WC-Cu/ І.В. Смирнов, М.О. Сисоев, П.І. Лобода, В.Г. Матяшов // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-4». 20–21 грудня. Київ, НТУУ «КПІ». – 2012. – С.78-80.
9. Копилов В.І. Процеси іонно-плазмового плакування порошків для газотермічних покриттів/ В.І. Копилов, Смирнов І.В., Селіверстов І.А., // Наукові вісті НТУУ „КПІ”. – 2009. – №3. – С.11–20.
10. Riester, L. Analysis of depth-sensing indentation tests with a Knoop indenter / L. Riester, T.J. Bell, A.C. Fischer-Cripps // J. Mater. Res. – vol. 16, № 6. – Jun. 2001. – P. 1660-1665.

Поступила в редакцію 20.11.2013

Smirnov I.V. Wear resistant increase of metal-ceramic coatings on the basis of clad powders.

Reserves for application of coatings on the basis of traditional metals and alloys are limited, especially at the decision of problems of related to wear resistant. Metal-ceramic coatings on the basis of oxide and carbide powders are most effective for recovery, lifetime increase as well as reliability of details serving under the conditions of abrasive wear.

The use of these powders at thermal spraying and facing has the certain difficulties related to the processes of decomposition of carbides at high temperatures and low adhesion and cohesion of the oxide coatings due to the thermal expansion coefficient difference. The elimination of the negative effects achieved by decreasing (localizations) of thermal influence at spraying of the coating and also deposition cladding shell on the powder particles. A vacuum-arc method allowing forming nanostructure coatings from any metals and alloys with high adhesion to ceramic was used for cladding of the powder.

Wear-resistant coatings on the basis of technologies of the electron-beam deposition and plasma spraying with the use of the ceramic powders with cladding metallic shells created by the vacuuming-arc method are developed. The wear resistant of the coating rose in 1.5–2.5 times at the electron-beam deposition, as a result of decrease of dissolution of tungsten carbide particles with copper shells. The use of alumina powder with clad shells from titan and aluminium at plasma spraying provided the increase of microhardness, cohesion strength and wear resistant of coating attended with the increase of rider wear in 2–2.2 times.

Keywords: coating, wear resistant, electron-beam deposition, plasma spraying, vacuuming-arc cladding.

References

1. Kostornov A.G., Panasjuk A.D., Podchernjaeva I.A., Umanskiy A.P., Kostenko A.D. Kompozicionnye keramicheskie materialy i pokrytija tribologicheskogo naznacheniya. Poroshkovaja metallurgija. 2003. №5/6. S. 37-46.
2. Ying-chun Zhu, Ken Yukimura, Chuan-xian Ding, Ping-yu Zhang. Tribological properties of nanostructured and conventional WC-Co coatings deposited by plasma spraying. Thin Solid Films, Vol.388, 2001. P. 277-282.
3. Marple B.D., Lima R.S. Process Temperature-Hardness-Wear for HVOF. Sprayed Nanostructured and Conventional Cermet Coatings. Materialy konferencii «Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology» USA, 2003. P.273-282.
4. Guilemany J.M., Dosta S., Nin J., Miguel M. Study of the properties of WC-Co nanostructured coatings sprayed by high-velocity oxyfuel. Journal of thermal spray technology, Volume 14(3), September 2005. P. 405-413.
5. Castanho J.M., Vieira M.T., Matos M., Trindade B. Nanostructured coated powders for structural net shape components. Journal of Alloys and Compounds 434–135 (2007). P.383-385.
6. Pawlowski L. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. Chichester UK Wiley, 2008. 656 s.
7. Najdich Ju.V. Gab I.I., Kostjuk B.D [i dr.]. Nanoplenki metallov v processah soedinenija (pajki) keramicheskikh materialov. Dopovidi Nacional'noi akademii nauk Ukraïni, 2007. №5. S.97-104.
8. Smirnov I.V., Sisoev M.O., Loboda P.I., Matjashov V.G. Elektronno-promeneve napikannja znostijkih pokrittiv na osnovi plakovanogo WC-Cu. Materiali mizhnarodnoi naukovno-tehnichnoi konferencii «Materiali dlja roboti v ekstremal'nih umovah-4». 20–21 grudnja. Kiïv, NTUU «KPI». 2012. S.78-80.
9. Kopilov V.I. Smirnov I.V., Seliverstov I.A. Procesi ionno-plazmovogo plakuvannja poroshkiv dlja gazotermichnih pokrittiv. Naukovi visti NTUU „KPI”. 2009.№3. S.11-20.
10. Riester L., Bell T.J., Fischer-Cripps A.C. Analysis of depth-sensing indentation tests with a Knoop indenter. Mater. Res. vol. 16, № 6. Jun. 2001. P. 1660-1665.