

СПОСОБ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЯХ

¹Быкова А.Д. *, ¹Марков М.А., ²Кравченко И.Н.

*E-mail: bykova.ad@gmail.com

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Санкт-Петербург, Россия;

²Институт машиноведения имени А.А. Благонравова РАН (ИМАШ РАН), Москва, Россия.

Разработана технология формирования износостойких покрытий, включающая в себя комбинацию методов «холодного» газодинамического напыления и микродугового оксидирования (МДО) для защиты стальных деталей от износа и восстановления изношенных алюминиевых деталей. Также предложен подход к дополнительному улучшению триботехнических характеристик МДО-покрытий, позволяющий использовать пористую структуру поверхностного слоя МДО-покрытия как матрицу для формирования композиционных покрытий за счет заполнения пористости поверхности твердосмазочным материалом.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, износостойкие покрытия, триботехнические характеристики, твердосмазочные материалы.

Введение

Известно, что изнашивание рабочих поверхностей узлов трения приводит к нарушению эксплуатационных свойств машин и механизмов, а также является одной из главных причин наступления критического состояния узлов трения. В настоящее время для продления срока службы трибосопряжений наряду с разработкой новых материалов широко используют различные способы модификации поверхностей, например, применяют механическое упрочнение, химико-термическую обработку, закалку лазерным воздействием и токами высокой частоты, используются различные методы нанесения покрытий [1]. В результате формируется поверхностный слой со структурой, свойствами и химическим составом значительно отличающийся от основного материала детали.

В машиностроении наиболее распространенными конструкционными материалами являются стали различных марок из-за сочетания таких свойств, как высокая вязкость и прочность на разрыв, хорошая способность к механической обработке и низкая стоимость [2]. При этом одной

INCREASING WEAR RESISTANCE OF FRICTION PAIRS BY FORMING WEAR-RESISTANT COMPOSITE CERAMIC COATINGS ON WORKING SURFACES

Bykova A.D., Markov M.A., Kravchenko I.N.

A technology has been developed for the formation of wear-resistant coatings, which includes a combination of the methods of "cold" gas-dynamic spraying and micro-arc oxidation (MAO) to protect steel parts from wear and restore worn aluminum parts. An approach is also proposed to further improve the tribotechnical characteristics of MAO coatings, which makes it possible to use the porous structure of the surface layer of MAO coatings as a matrix for the formation of composite coatings by filling the surface porosity with a solid lubricant.

Keywords: microarc oxidation, wear-resistant coatings, tribotechnical characteristics, solid lubricants.

из главных причин уменьшения срока службы стальных деталей является коррозионно-механическое разрушение. Перспективным решением этой проблемы является создание на поверхностях композиционного покрытия, для чего рационально комбинировать нанесение слоя алюминия с последующим использованием методов обработки поверхности, позволяющих превратить поверхность покрытия в оксид. В данной работе для нанесения алюминиевого слоя на стальную подложку был выбран метод «холодного» газодинамического напыления (ХГДН), после чего проводилось упрочнение поверхности методом микродугового оксидирования (МДО). Оксидный слой, образованный методом МДО, обладает наибольшими твердостью, износостойкостью и высокой адгезией к подложке за счет химического соединения с ней [3]. Одной из главных сложностей применения покрытий МДО в качестве триботехнического материала являются высокие значения коэффициента трения и необходимость механической обработки технологического поверхностного слоя для ликвидации пористости и

снижения шероховатости поверхности. В некоторых ситуациях зашлифовка поверхностного слоя МДО-покрытия затруднительна, например, для деталей сложных форм. Изучению снижения пористости поверхностного слоя МДО-покрытий уделяется большое внимание, поскольку величина пористости существенно влияет как на физико-механические, так и на триботехнические характеристики покрытий, поэтому для расширения диапазона триботехнических применений МДО-покрытий актуальной становится задача достижения минимальной пористости поверхностного слоя, путем заполнения пор покрытия антифрикционным материалом, который в процессе трения выходил бы на поверхность и работал как смазочный материал.

Цель работы – повышение износостойкости подвижных сопряжений, разработка технологии формирования протекторных покрытий, включающей в себя комбинирование методов «холодного» газодинамического напыления и микродугового оксидирования (МДО) для защиты стальных деталей от износа и восстановления изношенных алюминиевых деталей, а также поиск подхода к дополнительному улучшению триботехнических характеристик МДО-покрытий, позволяющий использовать пористую структуру поверхностного слоя МДО-покрытия как матрицу для формирования композиционных покрытий за счет заполнения пористости поверхности твердосмазочным материалом.

Материалы и методы

Для получения покрытий в качестве основы использовали образцы размером 50x20x3 мм, изготовленные из алюминиевого сплава АК7ч и АОЗ-7.

Для проведения «холодного» газодинамического напыления (ХГДН) был использован алюминиевый порошок марки А-80-13 с добавлением 40 % масс. порошка корунда (технологическая добавка) марки 25А зернистостью F360.

Порошок измельчали и просеивали с целью выделения необходимой для напыления фракции 10-60 мкм.

Холодное газодинамическое напыление, при котором формируется прочный металлический слой при взаимодействии двухфазного сверхзвукового потока с поверхностью [4], осуществляли на установке «Димет-403». После нанесения покрытия ХГДН и соответствующей механической обработки, проводили микродуговое оксидирование (МДО). При пропускании тока большой плотности через границу раздела металл-электролит создаются условия, когда на поверхности металла возникают

микродуговые разряды с высокими локальными температурами. Результатом действия разрядов в условиях интенсивного теплоотвода в электролит является формирование тонкослойного оксидно-керамического покрытия [3]. МДО осуществляли на установке ИПТ-1000.

В качестве рабочего раствора при МДО использовали электролит силикатно-щелочной, состав: гидроксид калия – 2 г/л; жидкое стекло – 8 г/л, остальное – вода. Продолжительность МДО составляла 1,5 час в анодно-катодном режиме при плотности переменного тока 13-15 А/дм².

Никелирование после МДО проводили в специально разработанном электролите, содержащем [5]: никель серноокислый 35,0-55,0 г/л; ацетат натрия 25,0-30,0 г/л; уксусную кислоту 4,5-5,0 мл/л; натрия ларилсульфат 0,1-1 г/л; рН 3,5. Плотность тока 0,1-1,0 А/дм². Продолжительность никелирования составила 1 ч.

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

Для оценки износостойкости покрытий использовали машину трения «МТУ-1» по схеме «вращающиеся пальчики из стали 18ХГТ – неподвижный диск с покрытием». Площадь контакта составляла 1,5 см², продолжительность испытаний – 20 часов, нагрузка – 1,5 МПа при частоте вращения 580 мин⁻¹.

Маслоемкость МДО-покрытий определяли по ГОСТ 9.302-88.

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования – соглашение № 13.ЦКП.21.0014 (075-11-2021-068). Уникальный идентификационный номер - RF----2296.61321X0014.

Результаты и обсуждение

На поверхности стальных 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. Фазовый состав оксидно-керамического слоя представлен основной

тугоплавкой и термически стойкой фазой муллита сложного стехиометрического состава, обладающего некоторой пластичностью, по сравнению с оксидом алюминия, а также незначительным содержанием α -, η - Al_2O_3 и аморфной фазы SiO_2 , что объясняет наличие на поверхности образцов технологического слоя [6].

На рис. 1 показаны результаты износа покрытий и образцов-свидетелей в ходе трибологических испытаний. В табл.1 приведены данные по скорости изнашивания сравниваемых пар трения.

Установлено, что износостойкость упрочненных МДО алюминиевых покрытий, сформированных «холодным» газодинамическим напылением, примерно в 3,1...3,3 раза выше износостойкости не упрочненных покрытий и в 2,2...2,5 раза выше износостойкости алюминиевого сплава АК7ч, принятого за эталон сравнения. При этом следует отметить, что износостойкость упрочненных МДО алюминиевых покрытий несколько ниже износостойкости оксидно-керамических покрытий, полученных на алюминиевых сплавах.

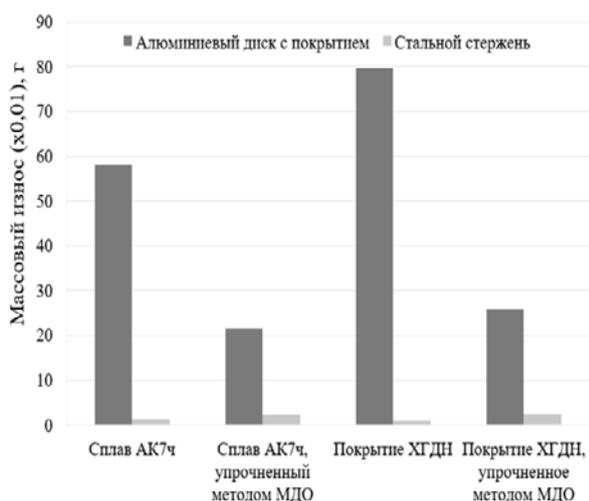


Рис. 1. Результаты испытаний пар трения «диск - пальчики»

Табл. 1. Оценка скорости изнашивания пар трения

Испытываемый материал	Скорость изнашивания пары трения (x0,01), г/ч
Сплав АК7ч	2,97
Сплав АК7ч, упрочненный методом МДО	1,19
Покрытие ХГДН	4,03
Покрытие ХГДН, упрочненное методом МДО	1,41

Метод МДО позволяет получить очень твердые керамические покрытия с высокой адгезией, а также с особой морфологией, которая изменяется от плотной области около границы раздела с металлом основы до пористой внешней области. Такие свойства означают, что МДО-покрытия могут быть

идеальным подслоем для нанесения на них твердых смазочных материалов, которые могут захватываться внешними порами и обеспечивать резервуары для трибологической контактной смазки.

Поскольку существенный интерес для изучения триботехнических свойств МДО-покрытий представляет изучение влияния на трибологические характеристики наличия твердосмазочных материалов, была проведена апробация нанесения на МДО-покрытие поверхностного слоя никеля. Никелевое покрытие формировали методом электрохимического осаждения металла на поверхность и в поры МДО-покрытия [5]. Никель, являющийся твердосмазочным материалом и присутствующий в зоне фрикционного контакта, улучшает прирабатываемость поверхностей в паре трения, а также в условиях «сухого» трения способен снижать коэффициент трения [7, 8].

Трибологические параметры пар трения с МДО-покрытием определялись в следующем порядке. Сначала образцы прирабатывали до образования видимой контактной дорожки на плоской поверхности диска под нагрузкой 0,17 МПа со скоростью скольжения 6,75 м/с. Регистрировалось текущее значение момента трения, длина пути трения и время, которое требуется для появления дорожки износа. Затем были изучены зависимости коэффициента трения и износа от значения контактного давления. Данные характеристики определялись на скорости скольжения 6,75 м/с с помощью постепенного увеличения нагрузки до предельного значения (критической точки), при которой наблюдалось резкое увеличение момента трения и износа (зона пластической деформации).

График зависимости коэффициента трения от удельной нагрузки представлен на рисунке 2.

По результатам испытаний видно, что при трении образца без МДО-покрытия о сталь 18ХГТ в установившемся режиме трения коэффициент трения составляет 0,06...0,07. Хотя максимальное значение нагрузки для данной пары трения составляло 7 МПа, даже при нагрузке $p = 3,7$ МПа можно было наблюдать резкие скачки силы трения и нестабильность процесса трения. На значении нагрузки $p = 4,3$ МПа происходит мгновенное схватывание образцов, но следов задиров на трущихся поверхностях не обнаружено. При увеличении нагрузки до 7 МПа происходит резкое увеличение силы трения в зоне контакта, что приводит к схватыванию и истиранию поверхностей.

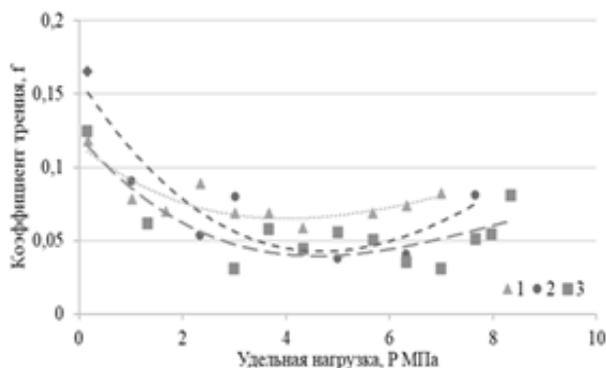


Рис. 2. График зависимости коэффициента трения от удельной нагрузки. Трение образцов из стали 18ХГТ по следующим материалам: ▲ - пара трения № 1 (алюминиевый сплав); ● - № 2 (алюминиевый сплав с МДО - покрытием); ■ - № 3 (алюминиевый сплав АО3-7 с МДО-покрытием, модифицированным антифрикционным слоем)

Микродуговое оксидирование поверхности образца позволяет понизить коэффициент трения в паре трения № 2 (со сталью 18ХГТ) на 40 ... 45% (до 0,04 ... 0,05), а также нагрузочная способность пары трения увеличивается до 7,7 МПа. Процесс трения стабилен до нагрузки $p = 6,3$ МПа (в отличие от пары трения № 1), после этого значения начинаются колебания и скачки силы трения. При повышении нагрузки до $p = 7,7$ МПа поверхности начинают схватываться.

Нанесение тонких слоев антифрикционных материалов на поверхность МДО-покрытия (пара трения № 3) позволяет увеличить нагрузочную способность на 15...20% в сравнении с парой трения № 1 (до 8,3 МПа) с коэффициентом трения в данной паре трения 0,03...0,05. Также как и в паре трения № 2, процесс трения стабилен на всем диапазоне приложенной нагрузки. При максимальной нагрузке $p = 8,3$ МПа через две минуты испытаний сила трения увеличивается, в результате чего поверхность образцов начинает схватываться.

Существенный интерес представляет изучение такого свойства покрытий, как маслоспособность, поскольку количество масла, которое способно адсорбировать МДО-покрытие при трении в присутствии смазки, оказывает существенное влияние на его изнашивание. Поскольку сущность процесса микродугового оксидирования подразумевает присутствие некоторой сквозной и замкнутой пористости в синтезируемом покрытии, то маслоспособность МДО-покрытий будет зависеть от значений этих параметров. Также очевидно, что присутствие определенного значения пористости МДО-покрытий может положительно повлиять на качество их работы в смазочной среде.

Исследование влияния концентрации жидкого стекла на маслоспособность покрытий при синтезе в

электролите на повышенной плотности тока на аноде показало, что повышение концентрации в электролите Na_2SiO_3 при постоянных остальных параметрах процесса приводит к росту маслоспособности покрытий (рис. 3, а).

Такая зависимость обусловлена тем, что с увеличением концентрации пассиватора, которым является жидкое стекло, происходит ускорение синтеза МДО-покрытий из-за роста мощности микроплазменных разрядов.

С повышением энергии микродугового разряда увеличиваются размеры кристаллов МДО-покрытия, вследствие чего микродуговые разряды появляются на более удаленном расстоянии друг от друга, не успевая сплавлять границы образующихся кристаллов [9, 10], что ведет к повышению процента пористости.

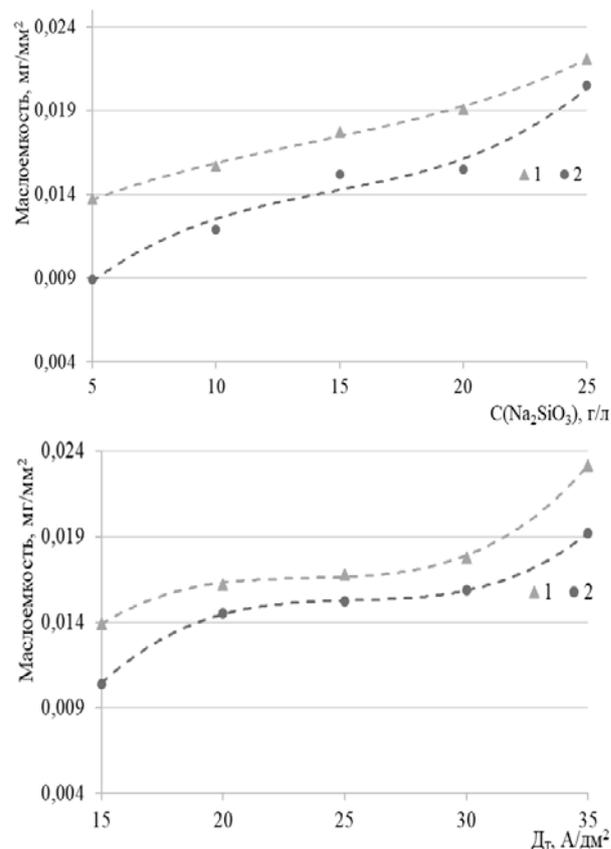


Рис. 3. Зависимость маслоспособности покрытий от (а) концентрации Na_2SiO_3 в электролите ($T = 1,5$ часа; $\text{СКОН} = 2$ г/л, $D_t = 25$ А/дм²) и (б) от плотности тока ($T = 90$ мин, $\text{СКОН} = 2$ г/л, $C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 15$ г/л): 1 – сплав АК7ч; 2 – сплав АО3-7

Исследование влияния плотности тока на маслоспособность покрытий при остальных постоянных параметрах процесса показало, что независимо от марки сплава, подвергаемого микродуговому оксидированию, с ростом плотности тока повышается и маслоспособность покрытий (рис. 3б) по аналогичной причине.

Таким образом, установлено, что существует возможность варьировать маслосъемкость МДО-покрытий с помощью изменения параметров процесса микродугового оксидирования. Очевидно, что для алюминиевых деталей с МДО-покрытиями, предназначенных для работы в парах трения, целесообразно рекомендовать покрытия с повышенной маслосъемкостью.

Заключение

1. Исследованы триботехнические свойства композиционных покрытий, полученных комбинацией методов МДО и ХГДН, установлено, что износостойкость упрочненных МДО алюминиевых покрытий, сформированных «холодным» газодинамическим напылением, примерно в 3,1...3,3 раза выше износостойкости не упрочненных покрытий и в 2,2...2,5 раза выше износостойкости алюминиевого сплава АК7ч, принятого за эталон сравнения. Следует отметить, что износостойкость упрочненных методом МДО алюминиевых покрытий, несколько ниже износостойкости оксидно-керамических покрытий, полученных непосредственно на алюминиевых сплавах.

2. Разработана технология создания антифрикционных композиционных покрытий, позволяющая использовать пористую структуру поверхностного слоя МДО-покрытия как матрицу для формирования композиционных покрытий с улучшенными триботехническими характеристиками, за счет заполнения пористости поверхности МДО-покрытия никелем, который работает как твердосмазочный материал в процессе трения. Исследованы триботехнические свойства композиционных антифрикционных покрытий МДО-Ni, установлено, что заполнение пор МДО-покрытий никелем снижает коэффициент трения, что обеспечивает повышение износостойкости поверхностей трения по сравнению с традиционными МДО-покрытиями.

3. Установлено, что существует возможность варьировать маслосъемкость МДО-покрытий с помощью изменения параметров процесса микродугового оксидирования. Экспериментально обосновано влияние токовых характеристик и концентрации силикатно-щелочного электролита на маслосъемкость формируемых керамических покрытий в процессе микродугового оксидирования алюминия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского научного фонда (Соглашение № 22-29-00800).*

- [1] Holmberg K., Matthews A. Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering, Second Edition, vol. № 56, B. Briscoe, Ed., Elsevier Science: Tribology and Interface Engineering Series, -2009, -p. 576.
- [2] Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Войкун Ф. Материаловедение // СПб.: Изд.: Химия, 2002. – 696 с.
- [3] Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Том 2. – М.: Техносфера, 2011. – 512 с.
- [4] Алхимов А.П. Холодное газодинамическое напыление / А.П. Алхимов, С.В. Клинков, В.Ф. Косарев, В.М. Фомин. – Новосибирск: Физматлит, 2010. – 536 с.
- [5] Пат. 2543584 Российская Федерация, МПК C25 D 3/12. Электролит на водной основе для никелирования изделий из стали, алюминия, титана, меди и их сплавов / Красиков А.В., Ежов А.А.; № 2013134110/02; заявл. 19.07.13; опубл. 10.03.15.
- [6] Кузнецов Ю.А. Особенности механической обработки оксидно-керамических покрытий, полученных плазменно-электролитическим оксидированием / Ю.А. Кузнецов, И.Н. Кравченко, В.В. Гончаренко, М.А. Глинский // Технология металлов. – 2017. – № 10. – С. 18-24.
- [7] Готовцев А.А., Котенок И.П. Проектирование цепных передач, Справочник. – М.: Машиностроение, 1982. – 336 с.
- [8] Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А. и др. Гальванотехника. Справочник. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.
- [9] Снежко Л.А., Черненко В.И. Энергетические параметры процесса получения силикатных покрытий на алюминии в режиме искрового разряда. // Электронная обработка материалов. – 1983. – Т. 110. – № 2. – С. 25-28.
- [10] Каракозов Э.С., Чавдаров А.В., Барыкин Н.В. Микродуговое оксидирование — перспективный процесс получения керамических покрытий. // Сварочное производство. – 1993. – Т. 6. – С. 4-7.