УДК 621.9

О. К. Яцкевич, О. Г. Девойно, М. А. Кардаполова, В. Л. Николаенко
Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь
Тел./Факс: +375 (017) 3310045; E-mail: scvdmed@bntu.by

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОДИФФУЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ И СОДЕРЖАНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СВОЙСТВА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В этой статье были показаны возможности применения термической модификации диффузии керамических порошков Al_2O_3путем молибдена и бора для повышения физико-механических и эксплуатационных характеристик плазменных покрытия. Изучено влияние количества легирующих элементов и технологических параметров термической модификации диффузии на свойства оксида алюминия.

Ключевые слова: оксид алюминия, модификация термодиффузия, порошок, покрытие

O. K. Yackevich, O. G. Devoyno, M. A. Kardapolova, V. L. Nikolaenko

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS THERMAL-DIFFUSION TREATMENT AND CONTENTS OF ALLOYING ELEMENTS ON THE PROPERTIES OF OXIDE OF ALUMINIUM

In this article the possibility of application of thermal diffusion modification ceramic powders Al_2O_3 by molybdenum and boron for increasing physicomechanical and operational characteristics of wearresisting coating were shown. The influence quantity of alloying elements and technological parameter of thermal diffusion modification on properties of aluminum oxide were studied.

Key words: *aluminum oxide, thermal diffusion modification, powder, coating*

Введение.

Керамические покрытия на основе оксида алюминия в зависимости от условий протекания процесса могут состоять из различных фаз, имеющих значительные отличия в физико-механических свойствах.

Газопламенные покрытия в основном состоят из метастабильной γ-Al_2O_3 с включениями высокотемпературной фазы α-Al_2O_3 в количестве до 30 % [1]. Плазменные покрытия, даже полученные при напылении порошка оксида алюминия, состоящего исключительно из α-Al_2O_3, в зависимости от условий и режимов напыления могут состоять из нескольких промежуточных фаз, таких как β, δ и α [2], или γ и α [3].

Условия протекания фазовых переходов низкотемпературной модификации (γ-Al_2O_3) в высокотемпературную (α-Al_2O_3) с учетом наличия всех промежуточных состояний и итоговое количественное соотношение фаз в полученных покрытиях непостоянны и в различных литературных источниках носят противоречивый характер. В [3] показано, что содержание α-Al_2O_3 может изменятся от 5% до 30% и сильно зависит от условий формирования покрытия плазменно-детонационным методом и не может быть спрогнозировано заранее.

Таким образом, процесс перехода одной фазы в другую зависит от технологии напыления, от технологических параметров процесса [4], от особенностей строения и свойств порошка и его поведения в плазменной струе. Поэтому изменить фазовый состав и управлять полиморфными превращениями в плазменных керамических покрытиях на основе оксида алюминия можно не только за счет изменения условий напыления, но и путем оптимизации исходного состава порошка, используемого при получении покрытия. Кроме того, введение дополнительных элементов позволяет не только изменить фазовый состав оксида алюминия, но и улучшить эксплуатационные свойства полученных покрытий, повысив прочность сцепления с основой и износостойкость при снижении пористости.

Порошки для плазменного напыления покрытий на основе оксида алюминия были получены методом термодиффузионного модифицирования. Данная технология получения порошков направлена на активацию поверхности и введение определенного количества легирующего элемента, которое осуществляется при высокой температуре и постоянном перемешивании порошковой смеси гравитационным способом. При таких условиях обеспечивается равномерное распределение легирующих элементов по частицам при условии их неспекаемости. Выбор легирующих элементов для термодиффузионной модификации проводили на основе анализа влияния различных типов соединений и простых металлов и неметаллов на эксплуатационные характеристики покрытий.

Широко распространено использование керамических оксидов, образующих эвтектики и влияющих на структуру напыляемых покрытий. Во многих работах приводятся примеры двухкомпонентных керамических покрытий Al_2O_3 –TiO_2 [5], Al_2O_3 – ZrO_2 [6], Al_2O_3 –Cr_2O_3 [7].

Введение таких оксидов, как ZrO_2, MgO, согласно [8], оказывает влияния на фазовые превращения оксида алюминия и увеличивает содержание в плазменном покрытии высокотемпературной фазы α-Al_2O_3, в отличие от других рассматриваемых оксидов. Покрытия, содержащие большое количество высокотемпературной фазы α-Al_2O_3, обладают высокой твердостью (H_v> 15ГPa) и износостойкостью, что делает их незаменимыми при изготовлении различных деталей трибосопряжений. Однако, при работе деталей с износостойкими покрытиями в условиях ударных или растягивающих нагрузок потеря работоспособности происходит не в результате постепенного абразивного износа поверхности, а в результате появления трещин на поверхности и отслаивания покрытия от основы [9].

Повышение прочности сцепления покрытия с основой, а также повышение вязкости и трещиностойкости керамических покрытий из оксида алюминия может быть достигнуто за счет введения дополнительных металлических фаз, таких как хром [10,11], алюминий [12], никель, молибден [13], медь [14], что позволяет повысить плотность пористых покрытий и уменьшить разницу в КТР керамического покрытия и стального основания.

С учетом дополнительного повышения прочности сцепления с основой, износостойкости, снижения пористости, а также увеличения рабочей температуры покрытий на основе оксида алюминия выбор остановили на молибдене (Mo). Данный металл в чистом виде широко использовался для нанесения подслоев под керамические покрытия, обеспечивая повышение адгезионной составляющей со стальной основой за счет образования химической связи и уменьшению влияния остаточных напряжений, способных вызвать отслаивание сформированного в процессе плазменного напыления внешнего слоя [15]. Молибденовые покрытия, наносимые газопламенным и плазменным напылением, при высокой твердости обладают выдающимися антифрикционными характеристиками в паре со сталью. В работе [16] проведены исследования влияния состава спеченных композиционных материалов Al_2O_3+Mo на их триботехнические характеристики и установлено, что присутствие металлической фазы позволило уменьшить коэффициент трения в паре с керамическим диском из WC при увеличении нагрузки. Суммарная износостойкость пары трения повышается при образовании оксидов молибдена, который, выступая в качестве твердой смазки, снижает коэффициент трения.

Еще одним существенным недостатков керамических покрытий на основе оксида алюминия является наличие высокой пористости, особенно для покрытий толщиной более 1мм [15]. Управлять размером пор и их количеством в сформированном покрытии можно путем изменения технологических режимов напыления, либо путем введения в состав покрытия на основе оксида алюминия кислых оксидов, например, оксида бора (B_2O_3), что довольно широко применяется при изготовлении изделий из спеченной композиционной керамики, обладающей контролируемой пористостью, высокой прочностью и коррозионной стойкостью [17,18]. Введение оксида бора в количестве до 10% в состав конструкционной керамики оказывает влияние на фазовый состав [19], в данном случае керамический материал состоит из α-Al_2O_3 и бората алюминия ($9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$), полученного в результате химической реакции. Кроме того, оксид бора является отличной высокотемпературной смазкой и применяется в составе композиционной керамики для колец подшипников, работающих при температурах свыше 1000 ^{0}C [20].

При получении глинозема присутствие оксида бора в количестве 0,1-0,2% оказывает влияние на фазовый переход γ-Al_2O_3 в α-Al_2O_3. Как сообщается в [21] и [22] добавки 0,5—1 % AlF_3 или 0,1—0,2 % B_20_3 позволили получить при 1200 °С в течение 30 минут продукт с содержанием α-Al_2O_3—80 %.

Использование боридов как самостоятельного материала жаростойкого покрытия затруднительно ввиду их низкой окислительной устойчивости. В результате воздействия кислорода при температурах выше 500°С наблюдаются химические превращения с образованием, в конечном счете, борного ангидрида. Поэтому, как правило, в композитных покрытиях как источник оксида бора [1, 23] используются активный бор и его соединения в виде карбидов. Таким образом, в качестве второго легирующего элемента для модифицирования оксида алюминия был выбран бор.

Методика исследований. Модифицирование керамического порошка проводили путем изотермической выдержки во вращающемся контейнере шихты, содержащей дополнительно модифицирующую добавку и активатор. Степень заполнения объема контейнера 50%, соотношение грануляций исходного порошка и легирующей добавки находилось в пределах (3÷5):1. Контейнер располагали горизонтально в рабочей зоне футерованной печи и приводили во вращение электродвигателем через редуктор. Время изотермической выдержки варьировалось в пределах 0,5-6 часа при вращении контейнера с частотой 40-50 мин$^{-1}$ при температуре 600-1100^{o}С. Масса партии обрабатываемого порошка составляет до 0,4 кг. Расчетная производительность установки 0,05 - 0,3 кг/час.

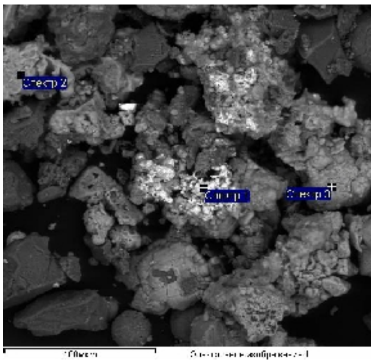
Исходным порошком для термодиффузионной обработки являлся порошок оксида алюминия марки – Г-0 по ГОСТ 30558-98 с размером частиц 60-80 мкм, в указанном материале содержится не менее 99,45% оксида алюминия. Порошок металлического молибдена соответствует ТУ 48-19-316-80 с содержанием молибдена не менее 97,5%, размер частиц 20-40 мкм. Бор взят в аморфном виде марки Б-99А по ТУ 1-92-154-90. С целью активации процесса модифицирования в состав насыщающей смеси вводили активатор - соединение NH_4Cl.

Выбор модифицирующего элемента (молибдена и бора), оптимизирование его содержания, а также количества активатора, - представляет собой цель проводимой исследовательской работы, которую необходимо выполнять для каждого состава порошка отдельно. Свойства диффузионно-легированных порошков исследовали по стандартным методикам.

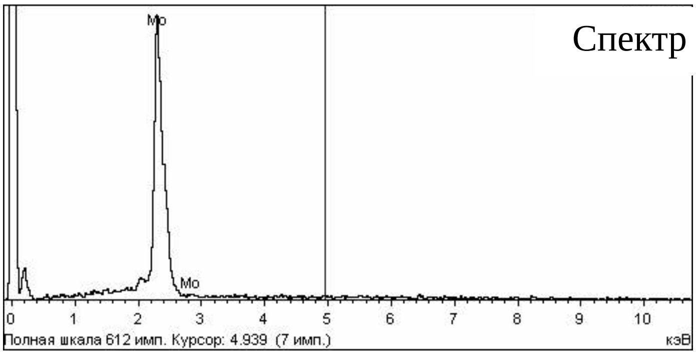
Обсуждение результатов. Частицы порошков, полученные модифицированием молибденом, представляют собой агломерат, состоящий из крупной частицы оксида алюминия и закрепленных на ней мелких частиц молибдена (рисунок 1 (а). Такое строение частицы в процессе плазменного напыления создаст условия для интенсивного теплоотвода с поверхности, что позволит сохранить мелкие металлические частицы от полного испарения до момента соударения с подложкой.

Частицы молибдена, введенные в исходную смесь, благодаря постоянному вращению контейнера равномерно распределяются по всей массе порошка оксида алюминия, в свою очередь длительная изотермическая выдержка при температурах более 600^{o}C способствует закреплению металлических частиц на керамической основе с образованием конгломерированной частицы (рисунок 1 (а)).

Наличие молибдена на поверхности порошков Al_2O_3 выявлено в виде фрагментов, что подтверждается данными электронной микроскопии и энергетическим спектром отраженных электронов в отдельных точках на поверхности (рисунок 1 (б)).



а)



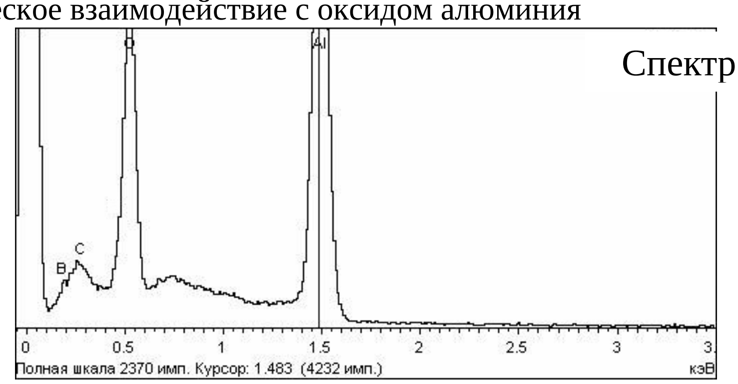
б)

Рис. 1. Микроструктура порошков Al_2O_3 –Mo после термомеханической модификации (а), энергетический спектр обратнорассеянных электронов на поверхности частицы (б)

Химическое взаимодействие частиц молибдена с оксидом алюминия не выявлено, диффузионный слой не образуется. Известно, что молибден при нагреве до температуры 400-600 ^{o}C в окислительной атмосфере сгорает с образованием MoO_3, который восстанавливается обратно до металла водородом или углеродом и углеродсодержащими газами. При проведении опытов установлено, что окисление в насыщающей смеси в процессе термодиффузионной модификации происходит, однако, в незначительном количестве до 2%. Большую часть объема контейнера до 60-70% занимает порошковая смесь оксида алюминия и металлического молибдена, при этом контейнер герметизируется, что предотвращает попадания воздуха в процессе модификации. Кроме того дополнительно введенный активатор NH_4Cl при нагреве разлагается и создает избыточное давление в контейнере, замедляя процесс окисления молибдена.

Различие частиц порошка Al_20_3–B и Al_20_3–Mo по форме и степени дисперсности объясняется различной природой взаимодействия модифицирующих добавок.

Термодиффузионная обработка при температуре 10000С в присутствии бора способствует разрушению агломератов по внутренним границам зерен, отчетливо видна слоистая структура частиц (рисунок 2 (а)). Бор распределён по поверхности истицы равномерно, не вступает в химическое взаимодействие с оксидом алюминия



а) б)

Рис. 2. Микроструктура порошков Al_2O_3 –B после термомеханической модификации (а), энергетический спектр обратнорассеянных электронов на поверхности частицы (б)

К технологическим параметрам процесса модификации, влияющим на качество получаемых порошков, относятся степень заполнения контейнера порошковой смесью, частота вращения контейнера, время изотермической выдержки, исходная грануляция порошков. Характер и степень влияния режимов на технологические свойства порошков были установлены в ходе проведенных исследований.

На начальном этапе продолжительность обработки составляла 1 ч, при этом установлено что форма и размеры частиц не претерпели существенного изменения. Дальнейшая выдержка порошка при постоянной температуре и скорости вращения контейнера приводит к образованию тонких структур при модификации исходного оксида алюминия бором и к агломерации в случае модифицирования молибденом, а также к фазовым переходам в самой частице оксида алюминия. Однако при нахождении в печи более 3 часов, происходило частичное спекание порошковой смеси, кроме того, дальнейшая обработка практически не изменяла форму и размер частиц отдельных частиц.

Установлены зависимости гранулометрического состава от исходного соотношения компонентов и условий обработке в контейнере. Определены условия, обеспечивающие, не зависимо от вида легирующего элемента, получение композиций с максимальным содержанием фракции частиц оптимального размера с хорошей текучестью. Такой показатель как текучесть является одним из наиболее важных технологических свойств керамических порошковых материалов для нанесения покрытий. При плазменном напылении керамических материалов текучесть зависит от размеров и формы частиц. В большинстве случаев предпочтение отдается порошкам с размером частиц 60-100 мкм [24], так как более мелкие составляющие в процессе плазменного напыления могут выгорать, а при использовании крупных частиц сложно обеспечить оптимальную скорость движения и нагрев выше температуры плавления, что в конечном итоге негативно сказывается на структуре и свойствах покрытий.

Анализ гранулометрического состава модифицированного порошка Al_2O_3 - Mo показал, что при увеличении частоты вращения до 40-50 мин$^{-1}$ и времени выдержки до 3 ч фракция более 100 мкм практически отсутствуют или составляют незначительное количество, а преобладающей является фракция 60-80 мкм; в то время, как при обработке Al_2O_3 - B с той же частотой содержание данной фракции составляет только 22,6% по массе, основную фракцию составляют частицы 40-60 мкм. Полученные фракции на выбранных режимах соответствуют оптимальным для напыления с точки зрения температурно-временных характеристик, обеспечивающих прогрев частиц до необходимой температуры. При напылении порошка более мелкой грануляции был отмечен высокий коэффициент использования порошка на обоих режимах, в тоже время порошок с грануляцией более100 мкм недостаточно прогревался при силе тока 360 А, а на более низком режиме коэффициент использования порошка был крайне низок.

Установлено, что наибольшее влияние из всех параметров термодиффузионной модификации на технологические свойства порошков и их фазовый состав оказывает температура в контейнере. На рисунке 3 представлены результаты измерения удельной поверхности порошков методом газовой адсорбции с использованием анализатора удельной поверхности SA3100 (CoulterCorporation, США) после термодиффузионной обработки, проходящей при температурах от 20 до 1200 ^{0}С.

Величина удельной поверхности наряду с текучестью позволяет оценить морфологию частиц порошка и прогнозировать поведение порошковых материалов в плазменной струе. Известно, что чем ближе форма частицы к форме правильной сферы, тем более высокую текучесть имеет композиционный порошок для плазменного напыления. Порошки, состоящие из частиц неправильной формы с сильно развитой поверхностью, обладают большей насыпной плотностью и меньшей текучестью, что может привести к неравномерной подаче материала к плазматрону из питателя. Большая удельная поверхность порошков способствует активному поглощению влаги из воздуха, что значительно ухудшает их свойства.

Средняя удельная поверхность исходного порошка составила 49,116 м^2/г. Как видно из графика 3, для порошка, проходившего термодиффузионную обработку без легирующих элементов, значение удельной поверхности плавно уменьшалось до температуры 1000^{0}С и при температуре 1200^{0}С составило 3,6 м^2/г.

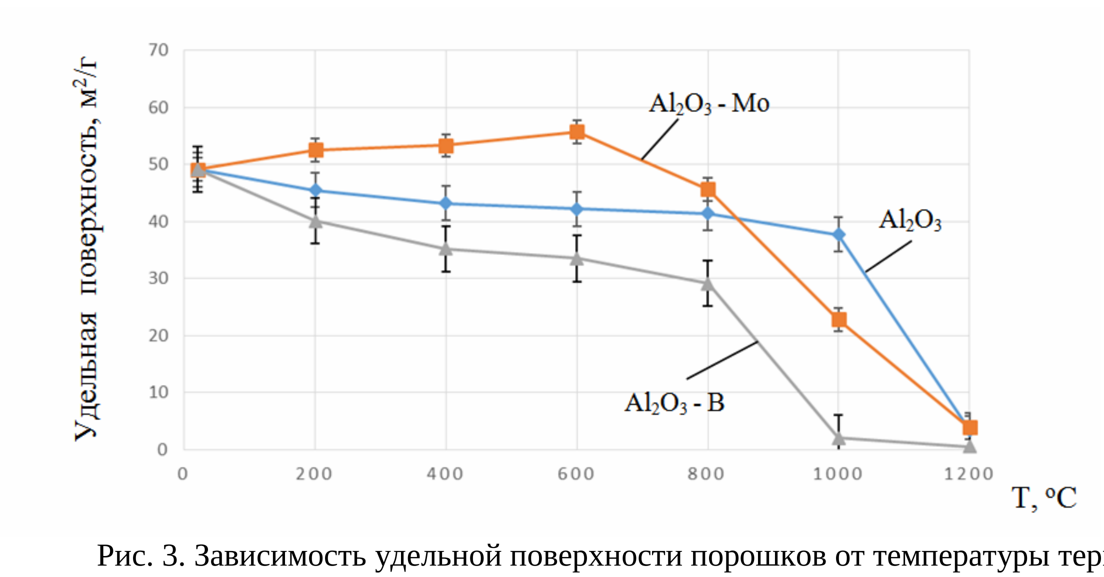


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности порошков от температуры термодиффузионной обработки

Наименьшее значение 0,52 м^2/г установлено для порошка, модифицированного В, порошок Al_2O_3 модифицированный Мо – занимает второе место по величине удельной поверхности–3,9 м^2/г. Для обоих композиций резкое уменьшение удельной поверхности начинается при температуре 800^{0}C, в отличие от порошка без легирующих элементов, у которого удельная поверхность при данной температуре составляет 40-45 м^2/г.

В зависимости от состава и условий получения модифицированных термодиффузионной обработкой порошков наибольшей текучестью обладает порошок Al_2O_3-B, характеризующийся наименьшей удельной поверхностью.

Анализ температурного поля печи для диффузионного легирования позволяет сделать вывод, что температурно-временные условия в ходе процесса диффузии достаточны для протекания процесса фазовых превращений в керамическом материале и для фиксации в нем гексагональной α-модификации оксида алюминия. Рентгеноструктурный анализ установил изменения в фазовом составе частиц керамических порошков после диффузионного легирования. В результате фазовых превращений $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha$, которые происходят при температурах свыше 960^{o}C путем постепенной перестройки кристаллической решетки [23], возрастает содержание высокотемпературной фазы α-Al_2O_3.

Проведенный фазовый анализ исходного порошка до термодиффузионной обработки показал наличие ромбической (α) до 30%, остальную часть составляли кубическая (γ) , кубическая гранецентрированная, гексагональная (ε) и тетрагональная фазы, то свидетельствует о неравновесном состоянии порошка.

Термодиффузионная обработка при различных температурах приводит к изменению соотношения найденных фаз. Выдержка контейнера при температуре 600^{o}C приводит к сокращению количества фаз до трех основных типов α, γ, ε , а уже при температуре термодиффузионной обработки 800^{o}C нестабильные фазы γ и ε переходят в Θ фазу с моноклинной кристаллической решеткой. При температуре 1200^{o}C все метастабильные промежуточные фазы необратимо переходят в стабильную высокотемпературную α фазу.

Построены зависимости фазового состава от температуры проведения термомеханической обработки при постоянных частоте вращения и времени выдержки. На рисунке 4 приведено процентное содержание стабильной фазы α-Al_2O_3 в порошке прошедшем модифицирование от суммарного количества всех промежуточных фаз.

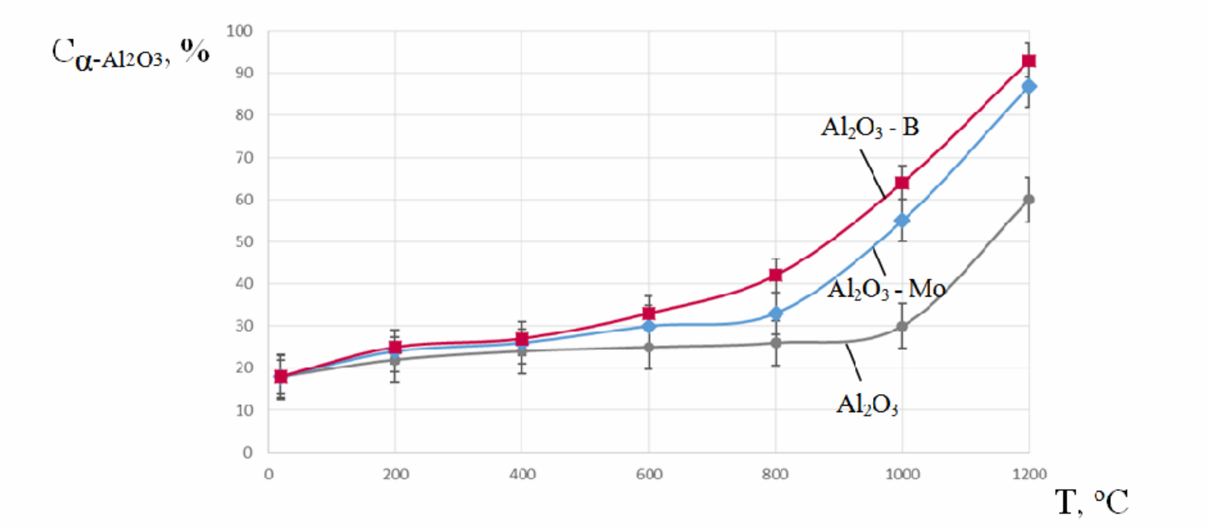


Рис. 4. Содержание высокотемпературной фазы α-Al_2O_3 в порошке после термодиффузионной модификации в зависимости от температуры изотермической выдержки

Оптимизация состава исходной порошковой композиции для термодиффузионной обработки осуществлялась по результатам исследования эксплуатационных свойств покрытий с целью подбора оптимального состава. Установлено влияние состава порошков, модифицированных термодиффузионной обработкой в присутствии молибдена и бора, на структуру и физико-механические свойства плазменных покрытий, что является материалом дальнейших публикаций.

Выводы. Плазменные покрытия в значительной мере наследуют фазовый состав и структуру порошков на основе оксида алюминия, модифицированного термодиффузионной обработкой. Поэтому фазовый состав покрытий должен содержать наибольшее количество α-Al_2O_3, водимые добавки молибден и бор не должны окисляться с образованием летучих соединений, а закрепляться на поверхности керамической частицы. При этом технологические характеристики порошков, такие как текучесть и удельная поверхность, а также размер частиц, должны обеспечивать стабильность температурно-временных параметров при прохождении частиц через плазменную струю в процессе напыления. В свою очередь наибольшее влияние на указанные технологические характеристики порошковых материалов для напыления на основе оксида алюминия оказывают вид легирующего элемента и температура выдержки во вращающемся контейнере в процессе термодиффузионной модификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколова Т. В. и др. Комплексное исследование напыленной окиси алюминия с некоторыми заданными физико-химическими характеристиками //Неорганические и органосиликатные покрытия, Ленинград: Наука,1975. – С. 128–135.

2. Козлова И. Р. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1971. – Т. 7. – № 8. – С. 1372–1376.

3. Погребняк А. Д. и др. Получение и исследование структуры и свойств плазменно-детонационных покрытий из Al_2O_3 //Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26. – №. 21. – С. 53–60.

4. Damani R. J., Makroczy P. Heat treatment induced phase and microstructural development in bulk plasmasprayed alumina // Journal of the European Ceramic Society. – 2000. – Т. 20. – №. 7. – С. 867–888.

5. Пантелеенко Ф. И., Оковитый В. А., Талако Т. Л., Девойно О. Г. и др. Исследование структуры на основе оксидной керамики с включениями твердой смазки. // Наука и техника. 2013. №5. С. 15–21.

6. U. Saral, N. Toplan. Thermal cycle properties of plasma sprayed YSZ/Al2O3 thermal barrier coatings // Surface engineering. 2009. V.25. – №7. – P.541–547.

7. Погребняк А. Д., Ильяшенко М. В., Бартушка С. Н. и др. Физико-механические свойства керамических и металлокрамических покрытий, нанесенных плазменно-детонационным способом. ФИП, 2006. – т.4. – №1-2. – С.48–72.

8. Абраимов Н. В. Высокотемпературные материалы и покрытия для газовых турбин. – М.: Машиностроение, 1993. – 334с.

9. Bounazef M. et al. Effect of APS process parameters on wear behaviour of alumina–titania coatings //Materials letters. – 2004. – Т. 58. – №. 20. – С. 2451–2455.

10. P. Chraska, J. Dubsky, K. Neufuss, J. Pisacka, Alumina-base plasma-sprayed materials/ Part I: Phase stability of alumina and alumina-chromia // Journal of thermal spray technology. 1997. – V.6(3). – P.320–328.

11. Chmielewski M., Pietrzak K. Processing, microstructure and mechanical properties of Al 2 O 3–Cr nanocomposites //Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Т. 27. – №. 2. – С. 1273–1279.

12. W. Li, S.J. Park, P. Suri, A. Antonyraj, R.M. German. Investigation on die wear behavior during compaction of aluminium matrix composite// Powder metallurgy. 2011. – V.54. – №3. – P.202–208.

13. Goffredo de Portu, Stefano Guicciardi, CesareMelandri. Wear behaviourAl2O3 – Mo and Al2O3 –Ni composites // Wear. 2007. – V.262. – P.1346–1352.

14. Hyun-Ki Kang, Microstructure end electrical conductivity of high volume Al2O3 reinforced copper matrix composites produced by plasma spray // Surface and coatings technology. 2005. – V.190. – P.448–452.

15. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. - 2-е изд. пер. и доп. – М.: Металлургия, 1973. – 400 с.

16. G. de Portu G. et al. Wear behaviour of Al 2 O 3–Mo and Al 2 O 3–Nb composites //Wear. – 2007. – Т. 262. – №. 11. – С. 1346-1352.

17. ReadeyM. J. Aluminum borate ceramics and process for producing same :пат. 5183785 США. – 1993.

18. TabuchiH., ItohT. Electrofusion method of producing borona luminum oxide refractory :пат. 4226629 США. – 1980.

19. MisirliZ., ErkalfaH., ÖzkanO. T. Effect of B 2 O 3 addition on the sintering of α-Al 2 O 3 //Ceramic sinter national. – 1996. – Т. 22. – №. 1. – С. 33-37.

20. Alumina-boron fiber composite material :пат. 3384578 США. – 1968.

21. Ханамирова А. А. и др. Термохимический синтез малощелочного субмикрокристаллического корунда, модифицированного изоморфными атомами //. Chemical Journal of Armenia. Химический журнал Армении. – 2007. – Т. 60. – №. 1. – С. 38–46.

22. Кайнарский И. С., Дегтярева Э. В., Орлова И. Г. Корундовые огнеупоры и керамика. М.: Металлургия. – 1981. – С. 167.

23. Cai S. H. et al. Atomic scale mechanism of the transformation of γ-alumina to θ-alumina //Physical review letters. 2002. – Т. 89. – №. 23. – С. 235–501.

24. Кудинов, В. В. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий / В. В. Кудинов, В. М. Иванов. – М. : Машиностроение, 1981. – 192 с. : ил..

Поступила в редколлегию 21.05.2016