

УДК 621.762:621.83

Р.М. Медюх, В.К. Медюх, Т.А. Довбуш

**ДИFUЗІЙНЕ БОРУВАННЯ ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ
НА ОСНОВІ МОЛІБДЕНУ**

Медюх Роман Максимович – науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, romanmed@i.ua

Медюх Віра Костянтинівна – молодший науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, vira.mediukh@gmail.com

Довбуш Тарас Анатолійович – ТНТУ ім. Івана Пулюя, Тернопіль, tarasdowbush@gmail.com

Досліджено процес хіміко-термічної обробки (борування) плазмових покриттів на основі молібдену. Вивчено вплив параметрів технологічного процесу на пористість, структуру та деякі фізико-механічні властивості отриманих покриттів.

***Ключові слова:** дифузійне насичення, борування, пористість, плазмові молібденові покриття, міцність зчеплення.*

ВСТУП

Плазмові покриття на основі тугоплавких металів мають високі фізико-механічні властивості, а також дозволяють реалізувати принципово новий підхід до створення конструкційних матеріалів, коли механічна міцність деталі гарантується властивостями матеріалу основи, а спротив впливу зовнішнім факторам (зношення, корозія, термічні та ін. навантаження) досягається локальним формуванням на її поверхні тонких шарів, що мають цільове призначення [1, 2, 3]. Нанесення захисних покриттів методом плазмового напилення має суттєві переваги завдяки його простоті, високій продуктивності для захисту поверхонь деталей різних розмірів, а також можливості отримувати покриття з широким спектром службового призначення – зносостійких, корозійно-стійких, теплозахисних, електроізоляційних та для відновлення розмірів зношених деталей.

Серед тугоплавких металів найбільш перспективними конструкційними матеріалами є молібден, вольфрам, ніобій, тантал [4]. Особливий інтерес дослідників викликає молібден завдяки його унікальним властивостям – високій температурі плавлення, тепло- та електропровідності, малому коефіцієнту лінійного розширення, значній міцності та хорошій здатності до обробки. Молібденові плазмові покриття використовуються як покриття з високими триботехнічними властивостями, корозійною та жаростійкістю. Однак вони потребують захисту у зв'язку із їх недостатньою стійкістю до окиснення при температурах вище 500–700 °С та низькою пластичністю при кімнатній температурі. Окрім того, плазмові покриття суттєво поступаються іншим за щільністю, адгезійними та деякими фізико-механічними властивостями, тому для покращення їх експлуатаційних властивостей у багатьох випадках застосовують додаткові види зміцнюючої термічної та хіміко-термічної обробки (ХТО) [5].

Сполучення плазмового напилення з подальшою хіміко-термічною обробкою є одним із перспективних способів отримання захисних покриттів,

які забезпечують зменшення їх пористості, підвищення міцності зчеплення з основою і створення спеціальних властивостей у поверхневому шарі. Серед процесів ХТО, які забезпечують отримання дифузійних покриттів з підвищеною зносо-, жаро- і корозійною стійкістю великий інтерес представляє борування.

Мета роботи – дослідити особливості ХТО борування плазмових покриттів на основі молібдену, а також вивчити структуру, пористість та деякі трибо технічні властивості отриманих покриттів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плазмове напилення молібдену проводили на установці УПУ-3Д на повітрі, а як плазмоутворюючий і транспортуючий газ використовували аргон. Параметри напилення змінювали в певних межах для забезпечення необхідної пористості та адгезії покриттів: сила струму 450 А, напруга 37–42 В, відстань від плазмотрона до зразка 50–200 мм, витрати газу 15–43 л/хв.

Для напилення використовували порошок молібдену з розміром частинок 40–50 мкм та молібденовий дріт діаметром 1,4 мм.

Насичення бором проводили в суміші на основі карбиду бору зернистістю 100–120 мкм з добавками оксиду алюмінію, міді і фтористого алюмінію [6, 7]. Усі компоненти суміші просушували: оксид алюмінію при температурі на 50–100 °С вищій за температуру процесу ХТО протягом 20–25 хв, карбід бору при температурі 150–200 °С протягом 1 год, мідь і фтористий алюміній при температурі 100–150 °С протягом 20–25 хв. Із просушених компонентів, ретельно перемішуючи, готували однорідну суміш.

Зразки з молібденовим плазмовим покриттям перед завантаженням зачищали, промивали ацетоном або спиртом і добре просушували. Дифузійне борування проводили в контейнерах із нержавіючої сталі Х18Н9Т. Герметизували контейнер плавким затвором із натрій-силікатного скла та завантажували його в розігріту до температури борування піч СНОЛ-2.3.2/13, фіксуючи час виходу печі на задану температуру та задаючи необхідну витримку. Для порівняння, поряд зі зразками з молібденовим плазмовим покриттям, дифузійному насиченню піддавали також зразки з компактного молібдену.

Пористість визначали методом ртутної порометрії.

Мікротвердість та структуру покриттів вивчали на мікротвердомірі ПМТ-3 згідно з ГОСТ 9450–76, заміри проводили не менше, ніж в 10–15 полях зору.

Вміст кисню в покритті визначався методом газової хроматографії на хроматографі ЛХМ-80. Мікрорентгеноспектральний аналіз фаз зразків компактного борованого молібдену проводили на установці MS-46 фірми Самеса при напрузі 30 кВ, силі струму 10 мА та діаметрі зонду менше 1 мкм.

Міцність зчеплення покриття до і після ХТО визначали методом зсуву, схема якого представлена на рис. 1.

На одну із частин поверхні циліндричного зразка 1 напиляли молібденове покриття 2. Частина поверхні зразка без покриття входила по посадці ковзання в матрицю 3, а частину зразка з покриттям встановлювали в пристрій таким чином, щоб покриття спиралось на торцеву поверхню матриці. Міцність зчеплення при зсуві для такого зразка визначали як відношення зусилля навантаження зрізання до площі циліндричної поверхні, на яку напилене покриття.

Зносостійкість при газоабразивному зношуванні визначали за методикою, передбаченою ГОСТ 23.201-78 на відцентровому прискорювачі твердих частинок ЦУК-3М. Абразивний матеріал – кварцовий пісок з розміром зерна

0,1–0,3 мм. Зношування покриттів досліджували при кутах атаки абразивних частинок від 30 до 90°, при швидкостях абразивних частинок до 80 м/с.

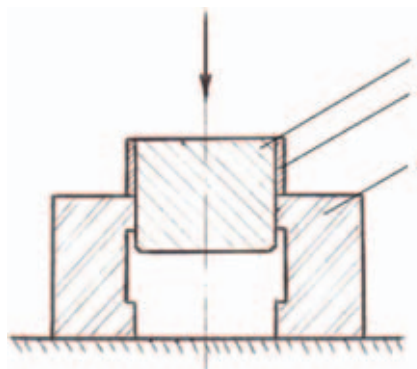


Рис. 1. Схема пристрою для випробування на міцність зчеплення покриття методом зсуву: 1 – зразок, 2 – покриття, 3 – матриця

Випробування на корозійноабразивне зношування проводили на гідро-стенді за методикою, описаною в роботі[8]. Абразивний матеріал – кварцовий пісок із зернистістю 0,1–0,3 мм, концентрація твердих частинок 5 мас. %, швидкість потоку – 80 м/с.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одним із основних факторів, що визначає можливість практичного застосування напилених покриттів – це міцність їх з’єднання з основою. Якщо вона недостатня, то інші позитивні властивості нанесеного шару втрачають своє значення. При одержанні покриттів особлива увага приділялася технології попередньої підготовки поверхні, режиму напилення, а також вивченню пористості, структури та фізико-механічних властивостей до і після ХТО.

Міцність зчеплення плазмових покриттів з поверхнею деталі зумовлена сукупністю впливу як факторів механічного (клинового) зачеплення розплавлених частинок з основою, так і фізико-хімічних явищ, що відбуваються на межі їх дотику – слабкої електростатичної сили типу Ван-дер-Ваальса та хімічної взаємодії, що супроводжується дифузією. Тому перед напиленням поверхню деталі попередньо готували – знежирювали 5% розчином каустичної соди, промивали, просушували і проводили дробоструменеву обробку, яка очищує поверхню від оксидів, створює розвинутий рельєф і наклеп матеріалу та активізує хімічну взаємодію.

Значний вплив на процес формування плазмових покриттів, зокрема на їхню адгезію, мають електричні і геометричні параметри напилення. На рис. 2 показано залежність міцності зчеплення напилених покриттів від дистанції напилення і сили струму для дротового і порошкового молібдену.

Характер кривих залежності міцності зчеплення від дистанції напилення свідчить про існування певних закономірностей, які, як показали експерименти, є спільними для процесу напилення для дротового, так і порошкового молібдену. Максимальне значення міцності зчеплення було одержано при дистанції напилення 140 мм і силі струму 470 А для дротового молібдену і дистанції 100 мм і силі струму 500 А для порошкового молібдену. Адгезія покриттів, одержаних напиленням із дроту, дещо перевищує адгезію покриттів, напилених з порошку. Це пояснюється тим, що у разі напилення дротом покриття формується із повністю розплавлених частинок, які є відносно однорідними за фракційним складом.

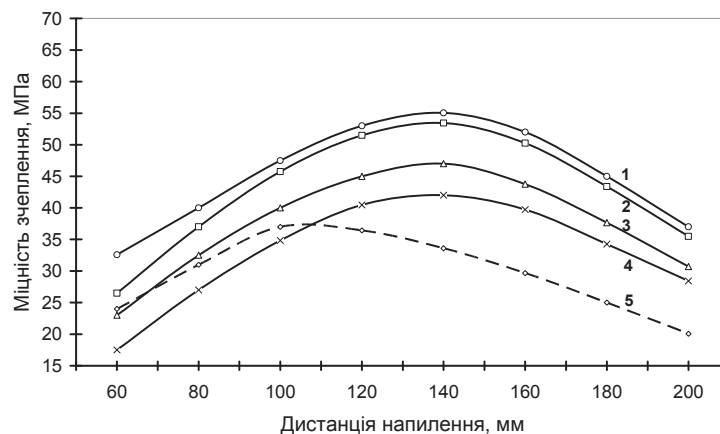


Рис. 2. Залежність міцності зчеплення молибденового покриття від дистанції наплення і сили струму: 1 – 470 А; 2 – 450 А; 3 – 500 А; 4 – 400 А; 5 – 500 А (Мо порошок)

Аналогічна картина спостерігається при визначенні впливу сили струму на міцність зчеплення. Оптимальні умови наплення досягаються при силі плазموутворюючого струму 450–470 А. За таких умов частинки розплавленого металу досягають поверхні наплення, зберігаючи достатньо високу температуру, забезпечують добре зчеплення з поверхнею, не перегріваючи її. Збільшення сили струму призводить до перегріву частинок при напленні і до посилення процесів окиснення.

Одержані результати можна пояснити тим, що при малій відстані сопла від поверхні наплення міцність зчеплення покриття з поверхнею порівняно невелика, оскільки в цій зоні плазмовий потік сфокусований і має гострий максимум у центрі, що викликає локальне перегрівання матеріалу деталей, жолоблення покриттів і т.п. При віддаленні пальника, у нашому випадку на 120–160 мм, утворюється оптимальний термодинамічний режим наплення, що забезпечує максимальну міцність зчеплення.

Зменшення міцності зчеплення зі збільшенням витрат плазموутворюючого газу пояснюється зростанням швидкості частинок і скороченням часу їх перебування в плазмовому струмені (рис. 3). Останнє знижує температуру частинок і їхню пластичність.

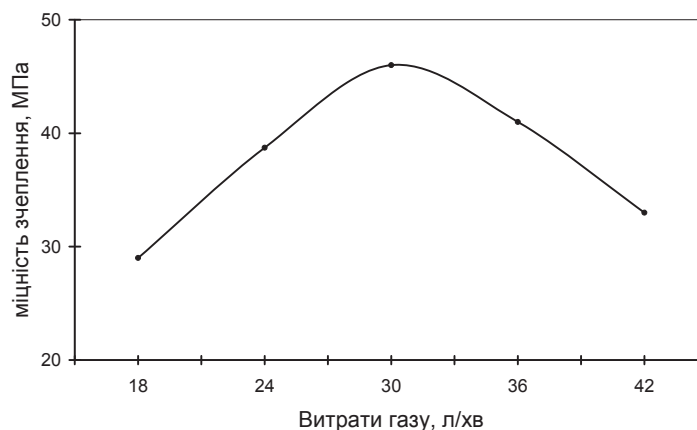


Рис. 3. Залежність міцності зчеплення молибденових плазмових покриттів від витрат плазموутворюючого газу

Дослідження показали значний вплив товщини покриття на міцність зчеплення з основою, особливо в разі розпилення дроту (рис. 4). Зі зменшенням товщини покриття міцність зчеплення знижується, що пояснюється нерівномірністю розподілу напружень на поверхні розділу по площі зчеплення штифта у момент його навантаження. Уздовж контуру навантаженого перетину напруження менші, ніж у середній частині.

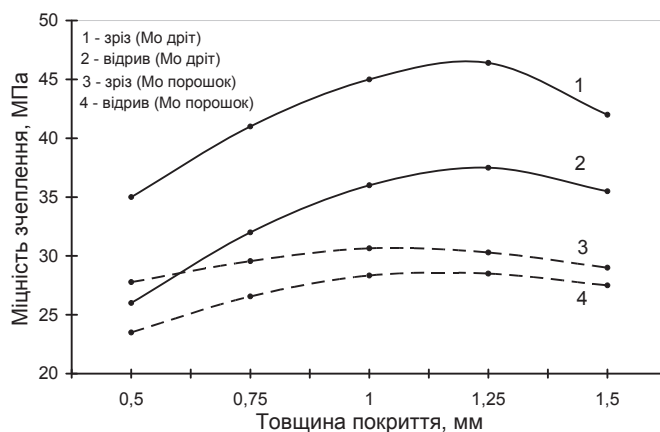


Рис. 4. Залежність міцності зчеплення від товщини молибденового покриття

Зі збільшенням товщини шару покриття за 1,25 мм величина напружень в ньому зростає, внаслідок чого міцність зчеплення знижується, незважаючи на більш рівномірний розподіл напружень у товстих покриттях у момент їх відриву.

Оптимальними товщинами плазмових покриттів, за яких спостерігається більш прийнятний характер розподілу залишкових напружень стиснення, є товщини від 0,4 до 1,2 мм. Напруження стиснення сприяють збільшенню міцності зчеплення на осьовий зсув.

Таким чином, у результаті проведених експериментів встановлено наступні оптимальні (з огляду максимальної міцності зчеплення) режими напилення молибденового дроту:

- дистанція напилення $L = 140\text{ мм}$
- сила струму $I = 470\text{ А}$
- напруга $U = 37\text{ В}$
- витрати плазмоутворюючого газу $Q = 30\text{ л/хв.}$

Невід'ємною характеристикою плазмових покриттів є їхня пористість. Тому такі фактори, як розподіл пор за розмірами, присутність відкритої і закритої пористості, форма пор та капілярні особливості, визначають використання цих покриттів у промисловості. Відомо, що пористість у покритті може відігравати позитивну роль, значно підвищуючи їх триботехнічні властивості. При експлуатації деталей із плазмовим покриттям за наявності мастила, пори в напиленому шарі заповнюються мастилом, виконуючи роль резервуарів і функцію мастильних каналок.

Проте за інших більш жорстких умов експлуатації плазмових покриттів, наприклад, в корозійних середовищах або за умов абразивного зносу, пористість може спричинити зниження працездатності деталі. Структура покриття, у свою чергу, визначає такі характеристики, як твердість, міцність та адгезію.

Метод плазмового напилення дозволяє, змінюючи основні технологічні параметри процесу в широких межах, управляти структурою і пористістю

напиленого шару, а також впливати на співвідношення закритих і відкритих пор та їхню форму [9]. Найбільш впливовими параметрами процесу є відстань від джерела до об'єкта розпилення, витрати плазмоутворюючого газу, напруга і сила струму, а також форма об'єкту розпилення (порошок, дріт).

Для відпрацювання технологічних умов процесу почергово змінювали один із параметрів, залишаючи незмінними всі інші. Загальну, відкриту і закритую пористість, мінімальний, максимальний розмір пор визначали методом ртутної порометрії. Показано, що загальна пористість при використанні порошку у 1,4–2 рази вища, ніж при розпиленні дроту. Ця різниця є ще суттєвішою щодо відкритої пористості: спостерігається її збільшення у 2,4–2,7 разів при порівнянні покриттів, одержаних із дроту і з порошку. Цю закономірність можна пояснити тим, що напилення дротом забезпечує його повне розплавлення і подальше щільне укладання частинок на основу, а при напиленні порошком чималий відсоток частинок зазнає лише часткового оплавлення в плазмовому струмені, що значно знижує деформацію частинок і призводить до утворення більш пористої структури.

Загальна пористість молібденових плазмових покриттів залежить також від дистанції напилення і є максимальною (25–30%) при відстані до сопла плазмотрону 50–100 мм, а при подальшому збільшенні дистанції напилення знижується до 15–20%. На величину пористості значно менше впливає розхід плазмоутворюючого газу. Однак, цей технологічний параметр має суттєвий вплив на розмір пор, який зменшується із збільшенням витрат газу, що можна пов'язати зі зміною кінетичної енергії частинок, що напилюються. Відкрита пористість, навпаки, збільшується зі збільшенням дистанції напилення. Вона максимальна при дистанції напилення 200 мм і витраті газу 25 л/хв.

Технологічні параметри процесу впливають також на ступінь окиснення напилених частинок. Так, вміст кисню в покритті зростає на 0,5–1,3 мас. % зі збільшенням витрат газу і на 0,4–1,2 мас.% залежно від дистанції напилення дротового молібдену (рис. 5). У першому випадку цей факт пояснюється зрос-

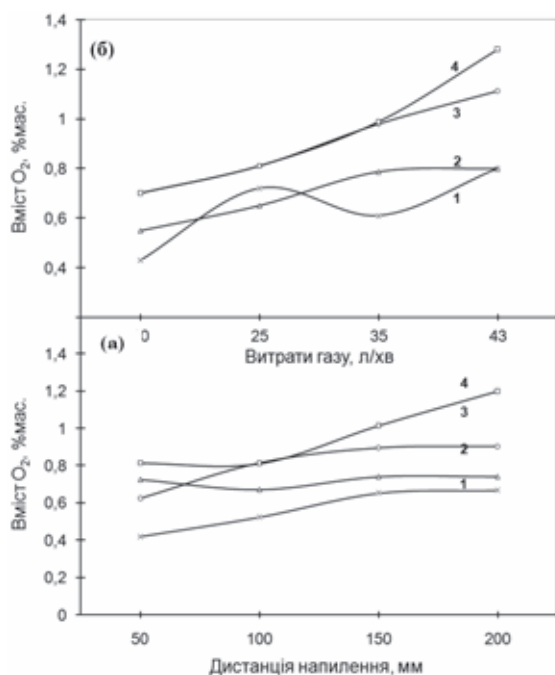


Рис. 5. Залежність вмісту кисню в покритті від дистанції напилення (а): 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200 мм і витрат газу (б): 1 – 15; 2 – 25; 3 – 35; 4 – 43 л/хв.

танням швидкості витікання газу, і, як наслідок, збільшується об'єм повітря, що захоплюється в зону плазмового струменю. У разі збільшення дистанції напilenня зростає час перебування оплавленої частинки молібдену в контакті з плазмоутворюючим газом і, відповідно, з домішками кисню, що також призводить до вищого ступеня окиснення.

Характерною ознакою структури молібденових плазмових покриттів є їх шарувата будова із розміщенням шарів паралельно до поверхні напilenня. Шари складаються із структурних елементів витягнутої форми, які не скрізь щільно прилягають одна до одної. На межі шарів і окремих частинок є щілини і мікропустоти (рис. 6). Проведені металографічні дослідження свідчать про залежність структури від параметрів процесу напilenня. Збільшення кінетичної енергії напильованих частинок зі збільшенням дистанції напilenня і витрати плазмоутворюючого газу, коли збільшується швидкість польоту частинок, призводить до дефектності та укрупнення елементів структури.

Саме через відмінність у структурі компактного і пористого матеріалів їх хіміко-термічна обробка суттєво відрізняється, особливо за глибиною дифузійних процесів. Мікрорентгеноспектральне дослідження фаз компактного молібдену після дифузійного насичення бором показало, що на молібдені утворюється однофазне щільне покриття, яке складається з $\alpha - MoB$ (рис. 7).

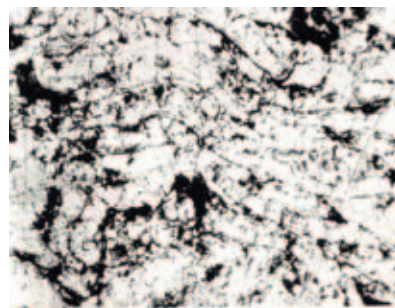
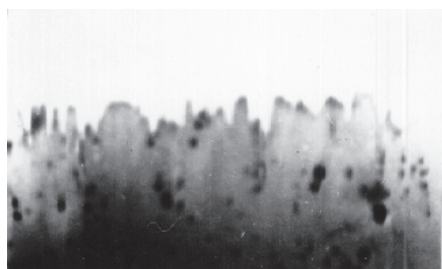
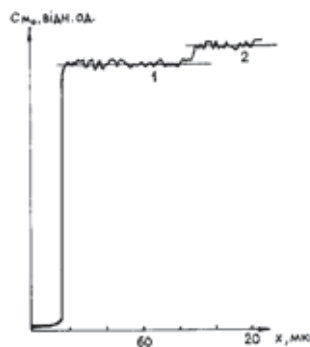


Рис. 6. Структура плазмового Мо покриття: дистанція напilenня $L=200\text{мм}$; витрата плазмоутворюючого газу $P=25\text{ л/хв.}$ ($\times 500$)



а)



б)

Рис. 7. Мікрофотографія боридного покриття на компактному молібдені в поглинутих електронах (а) і розподіл елементів у покритті (б): 1 – $\alpha - MoB$, 2 – молібденова підкладка

Молібденові плазмові покриття, маючи шарувату пористу структуру, легко піддаються дифузійному насиченню, що проходить значно інтенсивніше і на велику глибину завдяки легкому доступу газоподібних сполук у пори та їх швидкому заліковуванню. У порівнянні з компактним молібденом товщина дифузійного шару на пористих плазмових покриттях в 1,7–2 рази більше. Дифузійні прошарки спостерігаються у відкритих порах на значній глибині плазмового шару (рис. 8), хоча деякі глибинні шари плазмового молібдену можуть залишатися непроторованими, особливо при невеликих витримках ХТО.

Відомо, що борування робочих поверхонь тугоплавких металів значно підвищує їх термо- та корозійну стійкість, але першочергова увага при їх використанні в жорстких умовах експлуатації приділяється зносостійкості. Тому в роботі було вивчено вплив ХТО борування на мікротвердість молібденового плазмового покриття після борування.

Мікротвердість на зовнішній поверхні і на поверхні прошарків плазмового покриття після борування при температурі 1000 °С і витримці 3 год. дорівнює 1650–2280 кГ/мм², що відповідає табличним даним для фази α -Мо-В. Глибина борованих шарів з такою мікротвердістю складає до 100 мкм. Ближче до підкладки мікротвердість плазмового покриття дорівнює 300–400 кГ/мм². Кінетика зміни мікротвердості по глибині шару покриття відмінна від компактного (литого) молібдену, перш за все, відсутністю різкого падіння твердості, що пов'язано з проникненням дифузійного процесу на велику глибину, що спричиняє формування стабільних фаз.

Відповідно до умов експлуатації деталей з покриттями міцність їх зчеплення з основою на зріз є найбільш важливою характеристикою, особливо у вузлах тертя вал-втулка. Міцність зчеплення при зрізі визначають як відношення сили зрізаючого навантаження до площі циліндричної поверхні, на яку нанесено покриття, і після борування вона збільшується в 1,6 разів порівняно зі звичайним плазмовим покриттям (рис. 9).

Оскільки покращення триботехнічних характеристик плазмових молібденових покриттів має великий практичний інтерес, то було доцільним провести випробування на різні види зношування.

Проведені дослідження на корозійно-абразивне зношування (рис. 10) показали, що молібденові плазмові покриття після ХТО борування мають суттєво кращі результати порівняно з плазмовими покриттями без дифузійного легування.

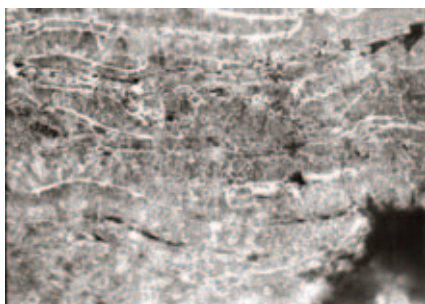


Рис. 8. Мікроструктура плазмового молібденового покриття після борування при 1000°С, 3 год., $\times 1000$

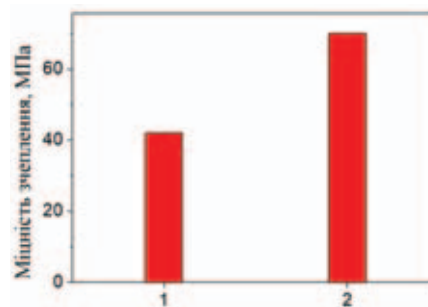


Рис. 9. Міцність зчеплення покриття при зрізі: 1 – Мо плазмовий; 2 – Мо плазмовий після борування

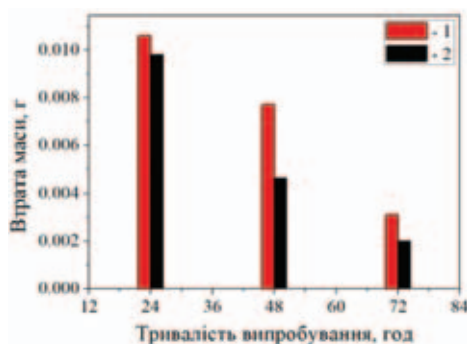


Рис. 10. Залежність втрати маси зразків від тривалості випробування при корозійноабразивному зношуванні: 1 – Мо плазмовий, 2 – Мо плазмовий після борування

Аналогічні результати показали випробування на газоабразивне зношування. Молибденові плазмові покриття після дифузійного борування майже втричі стійкіші при абразивній атаці піском, порівняно з плазмовим Мо. Ця перевага стає особливо значною при використанні більш, ніж 2 кг піску (рис. 11).

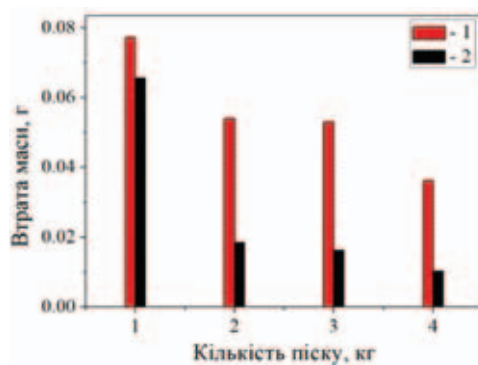


Рис. 11. Залежність втрати маси зразків від кількості піску при газоабразивному зношуванні: 1 – Мо плазмовий, 2 – Мо плазмовий після борування

ВИСНОВКИ

Поєднання напилення плазмового молибдену з його подальшою хіміко-термічною обробкою (борування) забезпечує зменшення пористості отриманих покриттів, підвищення їх міцності зчеплення з основою та забезпечення спеціальних фізико-технічних властивостей у поверхневому шарі, а саме покращення їх зносостійкості у 1.5–3 рази при газо- та корозійноабразивному зношуванні. У порівнянні з компактним матеріалом дифузійне насичення проходить значно інтенсивніше завдяки легкому доступу газоподібних сполук у пори та їх швидкому заліковуванню. Змінюючи основні технологічні параметри процесу в широких межах, можна управляти структурою, пористістю напиленого шару, а також отримувати необхідні експлуатаційні характеристики покриттів.

Исследован процесс химико-термической обработки (борирования) плазменных покрытий на основе молибдена. Изучено влияние параметров технологического процесса на пористость, структуру и некоторые физико-механические свойства полученных покрытий

Ключевые слова: диффузионное насыщение, борирование, пористость, плазменные молибденовые покрытия, прочность сцепления.

The chemical heat-treatment process (boring) of plasma coatings based on molybdenum has been investigated. The effect of technological parameters on the porosity, structure and some physical and mechanical properties of the obtained coatings has been studied.

Keywords: diffusion saturation, boring, porosity, plasma molybdenum coatings, adhesive strength.

1. *Евдокимов В.Д.* Технология упрочнения машиностроительных материалов: Учебное пособие-справочник /Л.П. Клименко, А.Н. Евдокимова-Одесса, Николаев: Изд-во НГГУ им. Петра Могилы, 2005. – 352 с.
2. *Федорченко И.М.* Защитные покрытия – путь к экономии металлов // Защитные покрытия на металлах. – 1980. – Вып. 14. – С. 3–6.
3. *Лащенко Г.И.* Плазменное упрочнение и напиление. – К.: "Екотехнологія", 2003. – 64 с.
4. *Трефилов В.И.* Физические основы прочности тугоплавких металлов./ Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов. – Киев: Наукова думка, 1975. – 315 с.

5. *Медюх Р.М.* Дифузійне хромування плазмових покриттів на основі молибдену / В.К. Медюх, І.В. Уварова //Порошкова металургія. – 2017. – № 9/10. – С. 63–69.
6. *Дзядыкевич Ю.В.* Влияние меди на процессы насыщения тугоплавких металлов бором и кремнием / Р.М.Медюх, В.В.Горский//Порошковая металлургия. – 1980. – № 5. – С. 65–68.
7. *А.С. № 676046 Україна, МПК: C22F 1/18.* Среда для отжига молибдена / Ю.В. Дзядыкевич, Л.А. Сосновский, Р.М. Медюх та ін. //Опубліковано: 29.03.1979.
8. *Вальдма Л.Э.* О методике исследования материалов гидроабразивной струей / Н.Х. Нанитс, П.П. Сяргава и др. /Тр. Таллинского политехнического института. – 1975. – №381. – с.33–38.
9. *Гуслиенко Ю.А.* Структура и износостойкость композиционных гальваноплазменных покрытий на основе молибдена /Р.М. Медюх, Т.Н. Тихонович и др. // Порошковая металлургия. – 1989. – №1. – с. 31–34.