

Экспериментально показано, что упрочнение сталей подложки в результате карбонитрации, борирования или карбидизации в порошковой среде также позволяет повысить эффективность пленок TiAlN, заключающуюся в существенном повышении их несущей способности, повышении микроиндентационного отклика, а также износостойкости поверхности с пленкой TiAlN.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Константинов, В. М. Инновационные технологии поверхностной обработки стальных изделий / В. М. Константинов, В. Г. Дашкевич, Г. В. Стасевич, А. В. Ковальчук, В. Г. Щербаков, Д. В. Гегеня // "Современные проблемы освоения новой техники, технологий, организации технического сервиса в АПК" : материалы Междунар. науч.-практ. конф. Минск, 9 июня 2016 г. / М-во с. х. и прод. Респ. Беларусь, РО «Белагросервис», УО «Белорус. гос. аграр. техн. ун-т»; редкол.: Н.К. Лисай [и др.]. – Минск: БГАТУ, 2016. – С. 177–180.
2. Komarov, F.F. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings / F.F Komarov, V.M. Konstantinov, A.V. Kovalchuk, S.V. Konstantinov, H.A. Tkachenko // Wear. – 2016. – Vol. 352-353. – P. 92–101.
3. Константинов, В.М. Свойства двухслойных износостойких покрытий «термодиффузионный слой – TiAlN» на сталях / В.М. Константинов, А.В. Ковальчук, В.Г. Дашкевич // Журнал физики и инженерии поверхности, 2016. – Т. 1 – № 2. – С. 213-224.
4. Лахтин Ю.М. Материаловедение. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.

УДК 621.793

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

Девойно О.Г., Кардаполова М.А., Яцкевич О.К.

Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь

Керамические покрытия на основе оксида алюминия в зависимости от условий протекания процесса могут состоять из различных фаз, имеющих значительные отличия в физико-механических свойствах: метастабильной фазы γ -Al₂O₃, высоко-температурной фазы α -Al₂O₃, нескольких промежуточных фаз β , δ , θ [1, 2]. Условия протекания фазовых переходов низкотемпературной модификации (γ -Al₂O₃) в высокотемпературную (α -Al₂O₃) с учетом наличия всех промежуточных состояний и итоговое количественное соотношение фаз в полученных покрытиях непостоянны и в различных литературных источниках носят противоречивый характер. Однако, установлено, что решающее влияние на процесс перехода одной фазы в другую оказывает технология напыления, технологические параметры процесса, а также особенности 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 фа-

зовый 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 в данной работе методом термодиффузионной обработки, направленной на активацию поверхности и введение определенного количества легирующего элемента. Выбор легирующих элементов для термодиффузионной обработки проводили на основе анализа влияния различных типов соединений и простых металлов и неметаллов на эксплуатационные характеристики покрытий.

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 используется для нанесения подслоев под керамические покрытия, обеспечивая повышение адгезионной составляющей со стальной основой за счет образования химической связи и уменьшения влияния остаточных напряжений, способных вызвать отслаивание сформированного слоя [3]. В работе [4] показано, что для спеченных композиционных материалов Al_2O_3+Mo присутствие металлической фазы Mo позволило уменьшить коэффициент трения.

Еще одним существенным недостатком керамических покрытий на основе оксида алюминия является наличие высокой пористости, особенно для покрытий толщиной более 1мм [3]. 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), используемого при изготовлении изделий из спеченной керамики, обладающей контролируемой пористостью. Кроме того, оксид бора является отличной высокотемпературной смазкой и применяется в составе композиционной керамики для колец подшипников, работающих при температурах свыше $1000\text{ }^{\circ}C$ [5]. Однако, использование боридов как самостоятельного материала жаростойкого покрытия затруднительно ввиду их низкой окислительной устойчивости. Поэтому, как правило, в композитных покрытиях как источник оксида бора [1] используются активный бор. 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 $(3\div 5):1$. 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 600-1200 $^{\circ}C$. Исходным порошком для термодиффузион-

ной обработки являлся порошок оксида алюминия марки – Г-0 по ГОСТ 30558-98 с размером частиц 60-80 мкм. Порошок молибдена соответствует ТУ 48-19-316-80 с размером частиц 20-40 мкм. Бор взят в аморфном виде марки Б-99А по ТУ 1-92-154-90. С целью активации процесса в состав насыщающей смеси вводили активатор - соединение NH_4Cl .

Обсуждение результатов. Частицы порошков, прошедшие термодиффузионную обработку в присутствии молибдена, представляют собой агломерат, состоящий из крупной частицы оксида алюминия и закрепленных на ней мелких металлических частиц. Такое строение частицы в процессе плазменного напыления создаст условия для интенсивного теплоотвода с поверхности, что позволит сохранить мелкие частицы молибдена от полного испарения до момента соударения с подложкой. Частицы молибдена, введенные в исходную смесь, благодаря постоянному вращению контейнера равномерно распределяются по всей массе порошка Al_2O_3 ; в свою очередь длительная изотермическая выдержка при температурах более 600°C способствует закреплению металлических частиц на керамической основе с образованием конгломерированной частицы (рисунок 1 (а)). Химическое взаимодействие молибдена с оксидом алюминия не выявлено, диффузионный слой не образуется. Известно, что молибден при нагреве до температуры $400-600^\circ\text{C}$ в окислительной атмосфере сгорает с образованием MoO_3 . Установлено, что окисление в насыщающей смеси в процессе термодиффузионной модификации происходит, однако, в незначительном количестве – до 2%. Большую часть объема контейнера занимает порошковая смесь, при этом контейнер герметизируется, что предотвращает попадание воздуха. Кроме того, дополнительно введенный активатор NH_4Cl при нагреве разлагается и создает избыточное давление в контейнере, замедляя процесс окисления молибдена.

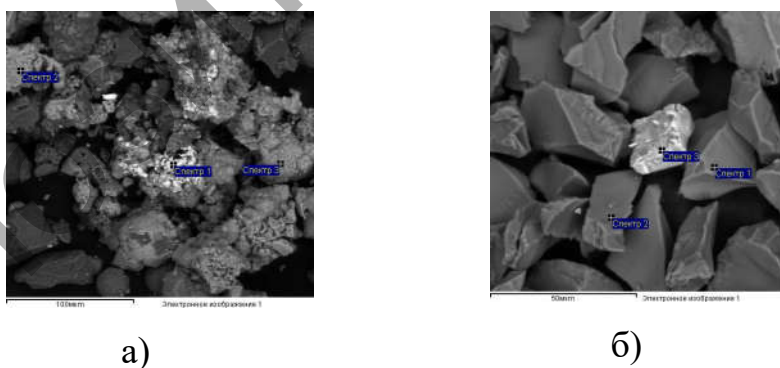


Рисунок 1 – Микроструктура порошков Al_2O_3 после термо-механической обработки в присутствии молибдена (а) и бора (б)

Термодиффузионная обработка при температуре 1000°C в присутствии бора способствует разрушению агломератов по внутренним границам зерен и формированию плакированной частицы (рисунок 1 (б)). Бор распределён по поверхности частицы равномерно, не вступает в химическое взаимодействие с оксидом алюминия. Таким образом, различие частиц порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$

Мо по форме и степени дисперсности объясняется различной природой взаимодействия модифицирующих добавок.

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 определены в ходе проведенных исследований.

Установлено, что наибольшее влияние из всех параметров термодиффузионной модификации на технологические свойства порошков и их фазовый состав оказывает температура в контейнере. На рисунке 2 представлены результаты измерения удельной поверхности порошков методом газовой адсорбции с использованием анализатора удельной поверхности SA3100 (Coulter Corporation) после термодиффузионной обработки, проходящей при температурах от 20 до 1200 °С.

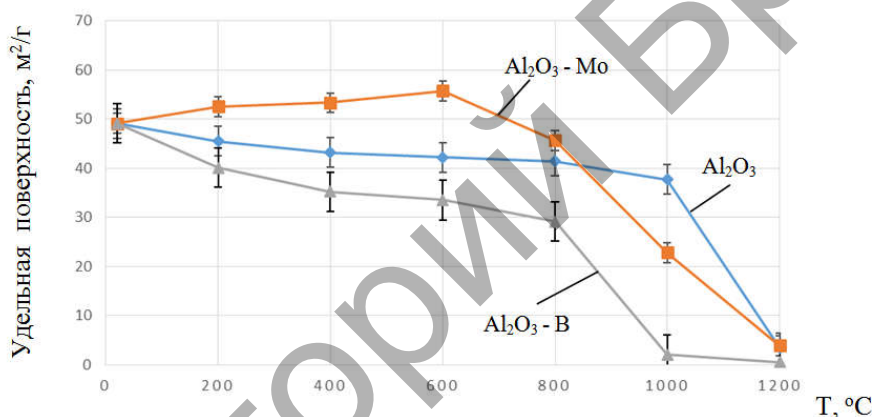


Рисунок 2 - Зависимость удельной поверхности порошков от температуры термодиффузионной обработки

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, что способствует равномерной подаче из питателя к плазматрону.

Наименьшее значение удельной поверхности 0,52 м²/г соответствует порошку, модифицированному бором. Порошок Al₂O₃, модифицированный молибденом, характеризуется удельной поверхностью 3,9 м²/г. Для обеих композиций резкое уменьшение удельной поверхности начинается при температуре 800 °С, в отличие от порошка без легирующих элементов, у которого удельная поверхность при данной температуре составляет 40-45 м²/г. Таким образом, в зависимости от состава и условий получения модифицированных термодиффузионной обработкой порошков установлено, что наибольшей текучестью обладает порошок Al₂O₃-B, характеризующийся также и наименьшей удельной поверхностью.

Кроме того, термодиффузионная обработка при различных температурах приводит к изменению соотношения фаз оксида алюминия. Выдержка контейнера при температуре 600°C приводит к сокращению количества фаз до трех основных типов α , γ , δ , а уже при температуре термодиффузионной обработки 800°C нестабильные фазы γ и δ переходят в θ фазу с моноклинной кристаллической решеткой. При температуре 1200°C все метастабильные промежуточные фазы необратимо переходят в стабильную высокотемпературную α фазу.

Вывод. Плазменные покрытия в значительной мере наследуют фазовый состав и структуру порошков на основе оксида алюминия, модифицированного термодиффузионной обработкой. Поэтому фазовый состав порошка должен содержать наибольшее количество α -Al₂O₃. Водимые добавки молибден и бор не должны окисляться с образованием летучих соединений, а закрепляться на поверхности керамической частицы. При этом технологические характеристики порошков должны обеспечивать стабильность температурно-временных параметров при прохождении частиц через плазменную струю. Наибольшее влияние на технологические характеристики порошковых материалов для напыления на основе оксида алюминия оказывают содержание легирующего элемента и температура во вращающемся контейнере в процессе термодиффузионной обработки.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Соколова Т. В. и др. Комплексное исследование напыленной окиси алюминия с некоторыми заданными физико-химическими характеристиками // Неорган. и орган. покрытия, Ленинград, Наука. – 1975. – С. 128-135.
2. Погребняк А. Д. и др. Получение и исследование структуры и свойств плазменно-детонационных покрытий из Al₂O₃ // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26. – №. 21. – С. 53-60.
3. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. - 2-е изд. пер. и доп. - М.: Металлургия, 1973. - 400 с.
4. G. de Portu G. et al. Wear behaviour of Al₂O₃-Mo and Al₂O₃-Nb composites // Wear.-2007.- Т. 262. – №. 11. – С. 1346-1352.
5. Tabuchi H., Itoh T. Electrofusion method of producing boron aluminum oxide refractory : пат. 4226629 США. – 1980.

УДК 544.22 + 544.08

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (WO₃) И ОКСИДОВ КОБАЛЬТА (CoO, Co₃O₄)

Гайдук Ю.С., Ломоносов В.А., Савицкий А.А.

Белорусский Государственный Университет,
Минск, Республика Беларусь

Полупроводниковые резистивные датчики на основе SnO₂, In₂O₃, WO₃, ZnO и др. оксидов широко применяются для обнаружения и определения концентрации различных газов. Целью данной работы было изучение структурных и газочувствительных свойств оксида вольфрама (WO₃), полученного золь-гель методом, и его композиций с оксидами кобальта Co₃O₄ и CoO. Исследований по газовой чувствительности указанных систем в литературе не обнаружено.