

УДК 621.785.5-034.71

DOI: 10.12737/article_5a5a44e94006c0.56648758

**Л.Г. Петрова, д.т.н.,
В.Д. Александров, д.т.н.,
М.В. Морщиллов, к.т.н.**
(Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ),
125319, г. Москва, Ленинградский проспект, 64)
E-mail: mvmorshchilov@gmail.com

Формирование износостойких покрытий на алюминиевом сплаве АЛ9 гальваническими, детонационными и газофазными методами*

В рамках проведенного исследования дана сравнительная оценка покрытий на алюминиевом сплаве АЛ9 (356.0; SG 70А; 323; АС 4 С – аналоги в других классификациях), полученных различными методами поверхностного упрочнения: нанесением гальванических покрытий, образование оксидов с использованием детонационного метода и получения защитных покрытий газофазным осаждением. Даны рекомендации по применению в зависимости от условий работы изделий на износ.

Ключевые слова: гальваническое покрытие; детонационный метод; газофазные покрытия; поверхностное упрочнение; алюминиевые сплавы; износостойкость.

**L.G. Petrova, D. Eng.,
V.D. Alexandrov, D. Eng.,
M.V. Morshchilov, Can. Eng.**

(Moscow State Technical Road University (MADI), 64, Leningradsky Avenue, Moscow, 125319)

Wear-resistant coating formation on aluminum ally A19 through galvanic, detonation and gas-cycle methods

This paper reports the comparative assessment of coatings on aluminum alloy A19 obtained through different methods of surface strengthening under conditions of products wear operation. It is shown that galvanic coatings allow increasing surface hardness up to 4500 Pa and they may be recommended for products with wear operation with small specific load. Surface strengthening by oxides with the use of the detonation method of plating allowing the formation of layers with higher hardness (9000 MPa) may be recommended for products with wear operation under higher specific loads. For products operating with wear under hard conditions of loading, particularly, in aggressive environment (chemical engineering) there are recommended gas-cycle coatings consisting of metal-organic compounds of chromium with hardness up to 16 000 MPa.

Keywords: electroplate; detonation method; gas-cycle coatings; surface strengthening; aluminum alloys; wear-resistance.

Введение

Повышение производительности, качества, надежности, экономичности машин и оборудования, снижение их материалоемкости достигаются, прежде всего, применением современных материалов и упрочняющих техноло-

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-19-01473).

гий, позволяющих повысить прочность, износостойкость и коррозионную стойкость деталей машин и инструмента. Большое значение для снижения удельной материалоемкости изделий имеет замена черных металлов более легкими цветными, в частности алюминий и его сплавами. Алюминий характеризуется высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью, хорошей обрабатываемостью и относительно низкой стоимостью, поэтому он

находит все более широкое применение в промышленности.

Однако расширению сферы практического использования алюминиевых сплавов для изготовления корпусных деталей и разнообразных пар трения препятствует несоответствие высоким технологическим требованиям таких его эксплуатационных характеристик, как недостаточная твердость и низкая износостойкость.

Повышение износостойкости сплавов алюминия может быть достигнуто при помощи методов упрочняющей поверхностной обработки. Применение современных методов модифицирования поверхности позволяет целенаправленно изменять состав и строение поверхностных слоев изделий. Вместе с тем, анализ существующих современных методов химико-термической обработки (диффузионное хромирование, борирование, силицирование, цементация и др. [1 – 4]), показывает их ограничения применительно к алюминиевым сплавам, поскольку они традиционно проводятся при температурах значительно выше температуры плавления алюминия.

Традиционно упрочнение поверхностей изделий из алюминиевых сплавов осуществляется без их оплавления; применяются химические и гальванические методы нанесения покрытий [5 – 7], а также новые перспективные методы осаждения покрытий – детонационные и газофазные из металлоорганических соединений [8 – 10]. Отличительной особенностью детонационных покрытий из оксидных материалов является более высокая плотность по сравнению с гальваническими покрытиями [8].

Целью данной работы является исследование различных методов поверхностного модифицирования алюминиевых сплавов для определения возможностей по получению заданных физико-механических параметров при решении конкретных технологических задач.

Методика проведения экспериментальных исследований

Исследовали три метода нанесения покрытий на сплав АЛ9: гальванический, детонационный и газофазный метод осаждения из металлоорганических соединений.

Для нанесения гальванического никель-фосфорного покрытия использовали электролит состава: 180-200 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 25-35 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 30-40 г/л H_3PO_4 ; 5-10 г/л

NaH_2PO_4 . Осаждение проводили при плотности тока 8...12 А/дм², температуре 75...90 °С, рН 1...2,5. Полученные покрытия отжигали в вакууме при температуре 300 °С в течение 2 ч для повышения взаимной диффузии атомов покрытия и основы с целью увеличения прочности сцепления покрытия с подложкой алюминиевого сплава.

Гальваническое анодирование проводили в электролите, состоящем из H_2SO_4 и H_2CrO_4 ; плотность тока при осаждении 1,0...2,0 А/дм², напряжение 35...50 В, продолжительность процесса 20...90 мин.

Детонационные покрытия наносили по технологии, описанной в работе [8].

Газофазные покрытия, формируемые при осаждении хрома из металлоорганических соединений, получали на экспериментальной установке [9]. Технология осаждения этих покрытий подробно описана в работе [10].

Процесс химического осаждения из газовой фазы при термическом разложении (пиролизе) металлоорганических соединений (МОС) состоит из следующих последовательных стадий:

- испарение исходного химического соединения и перенос паров к нагретой поверхности детали (подложке);
- термические реакции в газовой фазе и на подложке с образованием покрытия;
- взаимодействие покрытия с продуктами распада;
- удаление продуктов реакции.

В качестве насыщающей среды была выбрана выпускаемая отечественной промышленностью бис-аренхромоорганическая жидкость «Бархос» (ТУ 6-01-1149-78), в составе которой преимущественно содержится бис-этилбензолхром (температура разложения до металла 330 °С). Суммарное содержание хромоорганических соединений соответствует 92 %, органических примесей 8 %. Содержание хрома в жидкости составляет не менее 16 %.

Основными технологическими параметрами процесса являлись: температура подложки ($T_{\text{подл}}$), давление в реакционной камере (P), температура испарителя ($T_{\text{исп}}$), продолжительность процесса (τ).

Процесс нанесения покрытий осуществлялся в реакционной камере, где предварительно создавался вакуум с остаточным давлением 13...65 Па. Температура подложки варьировалась от 350 до 550 °С, давление в камере – от 260 до 1040 Па, температура на испарителе – от 160 до 280 °С, продолжительность процесса – от 10 до 70 мин. Расход МОС составлял

1,0 мл/мин (через каждые 30 с – 0,5 мл).

Микроструктуру покрытий исследовали в оптическом металлографическом микроскопе «Neophot-21» при увеличениях $\times 500$. Микротвердость покрытий измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 50Г (0,49 Н) и 100Г (0,98 Н) (ГОСТ 9450-76).

Испытания износостойкости покрытий выполняли на машине трения с использованием стандартных образцов [11]. Для устранения влияния фактора неоднородности абразивных свойств шлифовальной шкурки М20 на результаты испытаний, исследовали как образец с покрытием, так и эталонный образец, изготовленный из стали Ст3. Величина износа контролировалась с помощью горизонтального оптиметра ИКГ до и после испытаний; путь трения составлял 15 м. Результаты испытаний определяли по относительной износостойкости E :

$$E = \frac{\Delta l_3}{\Delta l_n}$$

где Δl_3 – линейный износ эталонного образца, Δl_n – линейный износ образца с покрытием.

Методом гашения сцинтилляций (свечения) предусматривалось измерение интенсивности интегрального изнашивания сопряжения контртело–покрытие при смазывании вазелиновым маслом со специальными сцинтилляционными добавками.

Оценка износа проводилась на радиометрическом приборе «Альфа» по уменьшению интенсивности сцинтилляций масла, находящегося под действием источника ионизирующего излучения, по мере увеличения количества продуктов изнашивания в анализируемых пробах масла равного объема.

Испытания проводились на машине трения «СМЦ-2». Колодкой служила сталь 40, исследуемое покрытие наносилось на ролик из алюминиевого сплава АЛ9 диаметром 40 мм и шириной 10 мм. Продолжительность испытания при одной нагрузке составляла 10 мин, расход масла – 10 капель за 15 с. Нагрузка варьировалась в двух интервалах: первый – 0,05...0,4 МПа через каждые 0,05 МПа; второй – 0,5...5,0 МПа.

Результаты исследований и их обсуждение

Микроструктурный анализ показал, что гальваническое никель-фосфорное покрытие проявляется в виде нетравящейся белой полосы с резкой границей раздела с подложкой сплава. Микротвердость остается постоянной по толщине покрытия и составляет порядка

4500 МПа при микротвердости основы 900 МПа (рис. 1).

H 50, МПа

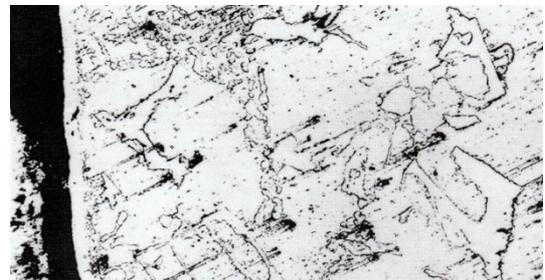
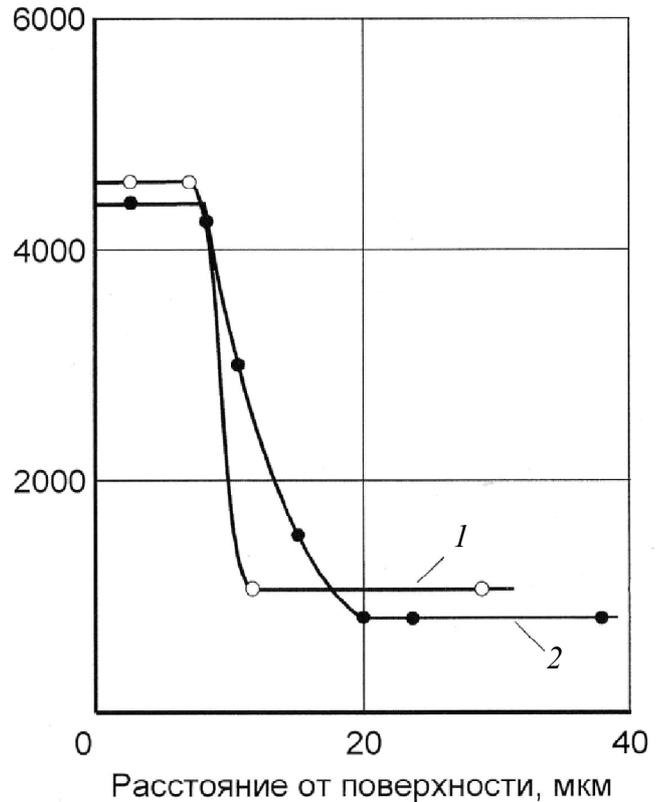


Рис. 1. Микроструктура ($\times 340$) и распределение микротвердости по толщине никель-фосфорного покрытия в алюминиевом сплаве АЛ9:

1 – без отжига; 2 – после отжига

Анодированные покрытия выявляются при микроструктурном анализе в виде темной полосы, имеющей четкую границу раздела с основой сплава. Толщина и строение анодированных покрытий на поверхности сплава АЛ9 зависят от напряжения и времени осаждения. Покрытие, полученное при напряжении 35 В в течение 20 мин имеет толщину до 30 мкм. Повышение напряжения до 50 В и увеличение продолжительности осаждения до 90 мин приводит к увеличению толщины покрытия до 80 мкм (рис. 2). В структуре анодированных покрытий наблюдается небольшая пористость, она тем больше, чем больше толщина покрытия.

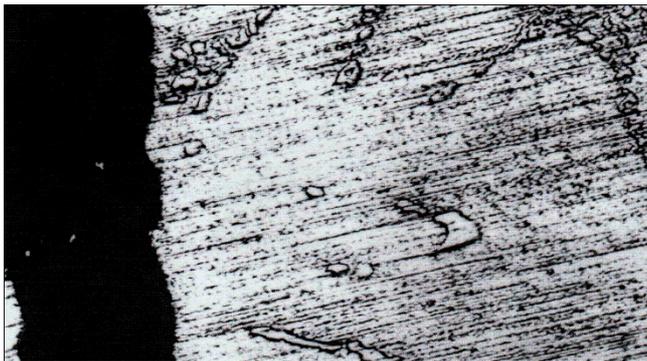
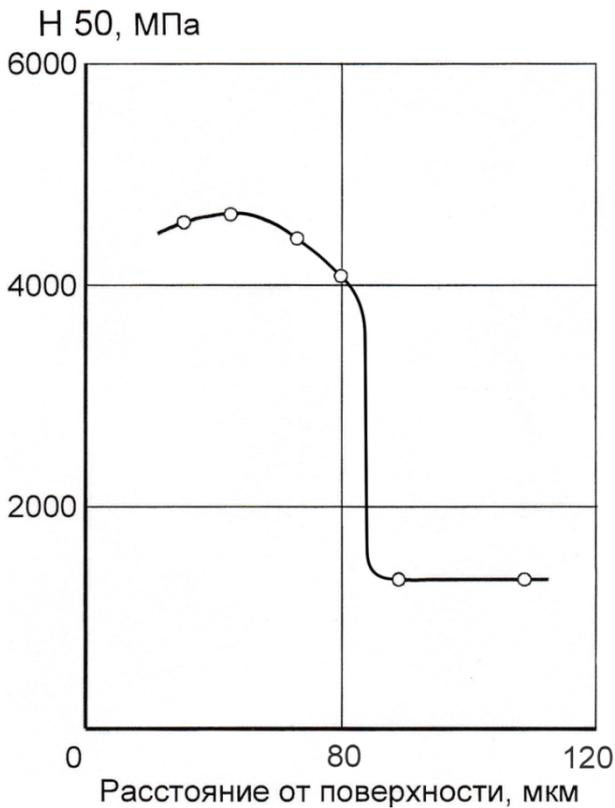


Рис. 2. Микроструктура ($\times 340$) и распределение микротвердости по толщине анодированного слоя в алюминиевом сплаве АЛ9 (плотность тока 1...2 А/дм², напряжение 50 В, время 90 мин)

Как анодированные, так как и никель-фосфорные покрытия имеют повышенную поверхностную микротвердость, величина микротвердости этих покрытий примерно одинакова.

Микроструктурный анализ детонационных покрытий на алюминиевом сплаве АЛ9 показал, что оксидные покрытия выявляются в виде темных полос толщиной от 70 до 300 мкм в зависимости от режимов обработки. Микротвердость по толщине покрытий оставалась постоянной и составляла 9000 МПа, что примерно в 2 раза выше по сравнению с гальваническим анодированием. При этом наблюдается резкий переход от твердости покрытий к твердости сердцевины так же, как и при гальваническом оксидировании. Такой переход по

твердости от покрытия к сердцевине указывает на недостаточную адгезионную прочность его с сердцевиной образцов.

Для увеличения адгезионной прочности оксидированного покрытия проводился дополнительно отжиг при температуре 535 °С в течение 2 ч (рис. 3). Оказалось, что твердость покрытия практически не меняется, но зато происходит плавный переход по твердости от покрытия к сердцевине образцов за счет развития диффузионных процессов. Это приводит к тому, что адгезионная прочность покрытия резко возрастает.

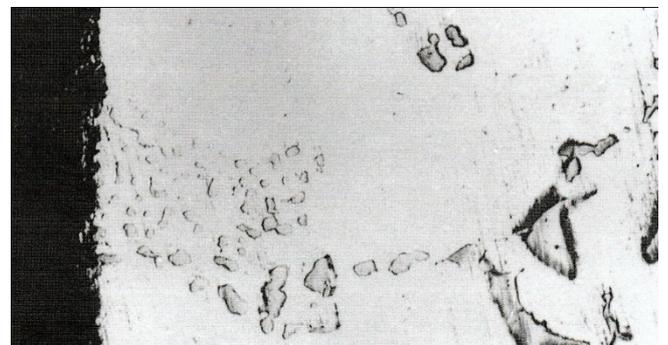
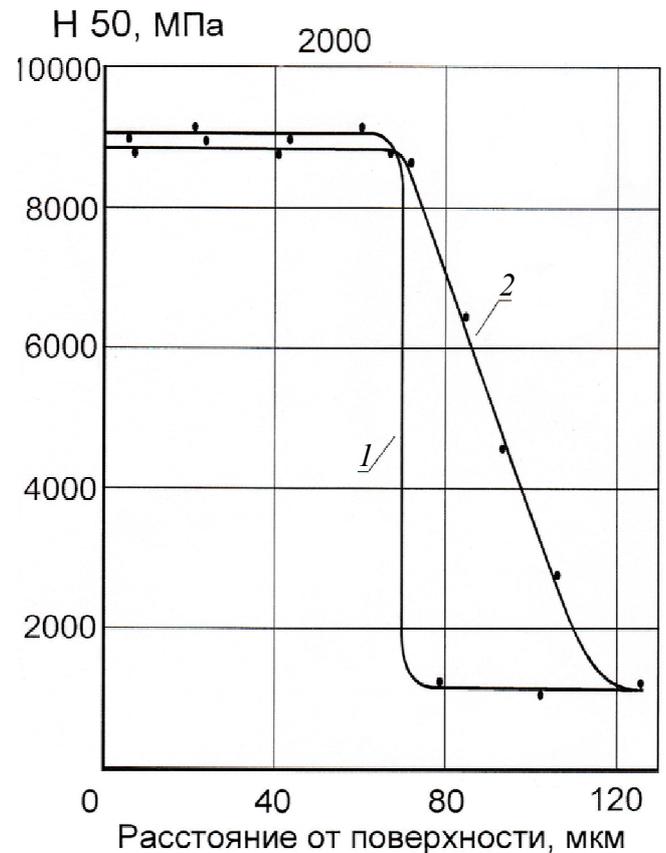


Рис. 3. Микроструктура ($\times 500$) и распределение микротвердости по толщине оксидного покрытия на сплаве АЛ9, полученного детонационным способом (кривая 1) с последующим отжигом в течение 2 ч при $T = 535$ °С (кривая 2)

Высокая твердость детонационных покрытий из оксида алюминия должна способствовать повышению износостойкости при испытании на износ.

Анализ газофазных хромовых покрытий на силумине АЛ9 показал, что независимо от режимов осаждения все покрытия имеют слоистую структуру. Этот эффект можно объяснить циклической подачей жидкого МОС хрома в испаритель (через каждые 30 с по 0,5 мл). Циклическое изменение концентрации МОС и продуктов распада около подложки приводит к образованию слоистого хромового покрытия с различным содержанием углерода (темные участки содержат его больше, светлые меньше). Чередование слоев происходит в зависимости от режимов осаждения. Наиболее благоприятное сочетание слоев наблюдается в результате осаждения при температуре $T_{\text{подл}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 4).

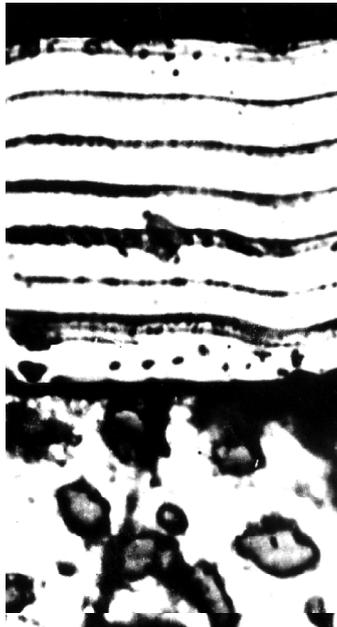


Рис. 4. Микроструктура газофазных хромовых покрытий на сплаве АЛ9, полученных при осаждении: $T_{\text{подл}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$; при $T_{\text{исп.}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 650\text{ Па}$, продолжительность осаждения 30 мин

Оптимальная температура подложки ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$), соответствующая максимальной толщине и микротвердости (16 000 МПа) покрытия, обеспечивает и высокую износостойкость (рис. 5).

Природа высокой твердости газофазного хромового покрытия (ГХП), вероятно, объясняется следующими причинами: структурой типа металлического стекла; высокими внутренними напряжениями, возникающими в

процессе формирования покрытия; пересыщенностью аморфного твердого раствора углеродом, наличием карбидов типа Cr_{23}C_6 и Cr_7C_3 из-за избыточного количества углерода (до 12 %), входящего в состав МОС. Из анализа результатов испытания видно, что ГХП способно выдерживать высокие удельные нагрузки. При этом, вследствие аморфного строения ГХП, сохраняются достаточные пластичность и вязкость.

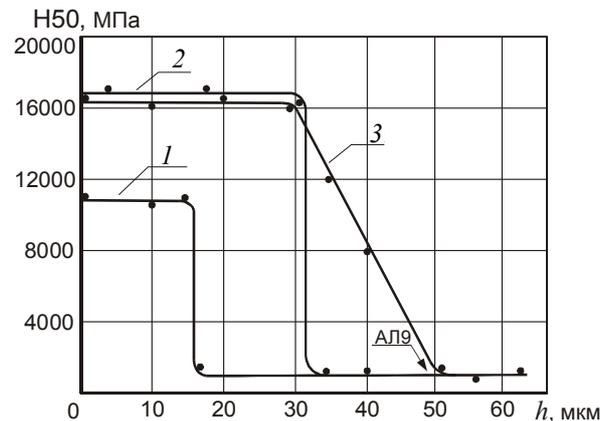


Рис. 5. Распределение микротвердости по толщине газофазных хромовых покрытий:

1 – $T_{\text{подл}} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 650\text{ Па}$; $T_{\text{исп.}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 30\text{ мин}$;
 2 – $T_{\text{подл}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 650\text{ Па}$; $T_{\text{исп.}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 30\text{ мин}$;
 3 – $T_{\text{подл}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 650\text{ Па}$; $T_{\text{исп.}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 30\text{ мин}$;
 отжиг при $T = 535\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч

Сравнение полученных результатов показывает, что исследуемые методы осаждения покрытий позволяют получить значения поверхностной микротвердости в широком диапазоне: от 4 500 МПа при гальваническом методе до 16 000 МПа при газофазном методе.

Сравнительная оценка стойкости покрытий, нанесенных различными методами на алюминиевый сплав АЛ9, проведена на основе результатов по относительной износостойкости и интенсивности изнашивания при абразивном износе (рис. 6).

Анализ полученных кривых позволяет сделать вывод о том, что для деталей машин, работающих на износ при небольших удельных нагрузках, целесообразно использовать гальванические покрытия с твердостью до 4500 МПа. При работе на износ с большими удельными нагрузками можно рекомендовать детонационное покрытие с твердостью до 9000 МПа. Если трущиеся детали машин работают в тяжелых условиях нагружения, то следует использовать покрытия из металлоорганических соединений хрома с твердостью до 16 000 МПа. Кроме того, эти покрытия обла-

дают высокой коррозионной стойкостью, что позволяет их рекомендовать для работы на износ в агрессивных средах, в том числе и в химической промышленности.

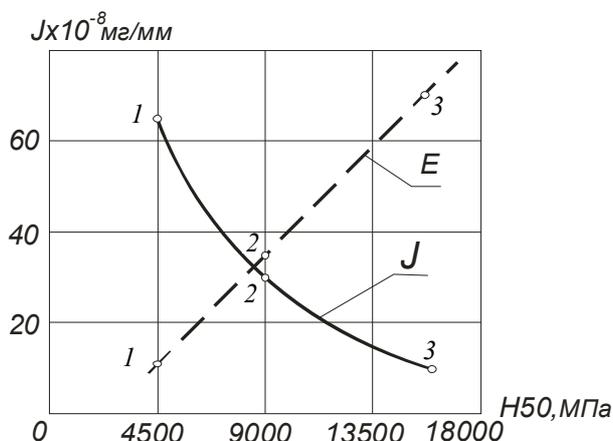


Рис. 6. Изменение относительной износостойкости *E* и интенсивности изнашивания *J* при абразивном износе различными методами нанесения покрытий на алюминиевый сплав АЛ9 толщиной 80 мкм: 1 – гальваническое (анодирование); 2 – детонационное; 3 – газофазное (МОС)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Богорад, Л.Я. Хромирование. – Л.: Машиностроение, – 1984. – 96 с.
2. Повышение стойкости к изнашиванию деталей из углеродистых сталей комбинированными методами диффузионного поверхностного легирования / Л.Г. Петрова [и др.] // Вестник Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета (МАДИ). – 2017. – № 2 (49). – С. 29–40.
3. Демин, П.Е., Петрова, Л.Г., Косачев, А.В. Перспективные комбинированные технологии химико-термической обработки для увеличения ресурса работы деталей мостовых сооружений // Научные технологии в машиностроении. – 2015. – № 10 (52). – С. 11–16.
4. Петрова, Л.Г., Александров, В.А., Брежнев, А.А. Новые возможности борирования для получения модифицированных слоев на стальных деталях, работающих в условиях износа и коррозии // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2013. – № 10 (106). – С. 26–33.
5. Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1991. – 384 с.
6. Сыркин, В.Г. CVD – метод. Химическое паровое осаждение. – М.: Наука, 2000. – 496 с.
7. Получение покрытий высокотемпературным распылением/ под ред. Л.К. Дружинина, В.В. Кудинова. – М.: Атомиздат, 1973. – 322 с.
8. Александров, В.Д. Поверхностное упрочнение алюминиевых сплавов детонационными покрытиями // Технология металлов. – 2002. – № 4. – С. 34–36.

9. Александров, В.Д. Поверхностное упрочнение алюминиевых сплавов путем осаждения хрома из металлоорганических соединений // Технология металлов. – 2002. – № 3. – С. 26–29.

10. Хрущев, М.М., Бабичев, М.А. Абразивное изнашивание. – М.: Наука, – 1970. – 252 с.

11. Ситников А.А., Собачкин А.В., Яковлев В.И., Логинова М.В., Свиридов А.П. Особенности структурного состояния механокомпозитов на основе алюминия для газодетонационного напыления покрытий // Научные технологии в машиностроении. – 2017. – № 12(78). – С. 20–25.

REFERENCES

1. Bogorad, L.Ya. *Chromium Coating*. – L.: Mechanical Engineering, - 1984. – pp. 96.
2. Wear-resistance increase in carbon steel parts by combined methods of surface diffusion alloying / L.G. Petrova [et al.] // *Bulletin of Moscow Road State Technical University (MADI)*. – 2017. – No. 2(49). – pp. 29-40.
3. Demin, P.E., Petrova, L.G., Kosachyov, A.V. Promising combined technologies of chemical-thermal treatment for life increase of bridge structure parts // *Science Intensive Technologies in Mechanical Engineering*. – 2015. – No. 10(52). – pp. 11-16.
4. Petrova, L.G., Alexandrov, V.A., Brezhnev, A.A. New potentialities in boronizing for obtaining modified layers on steel parts operating under wear and corrosion conditions // *Strengthening Technologies and Coatings*. – 2013. – No. 10(106). – pp. 26-33.
5. Melnikov, P.S. *Reference Book of Electroplates in Mechanical Engineering*. – М.: Mechanical Engineering, 1991. – pp. 384.
6. Syркин, V.G. *CVD – Method. Chemical Vapor-Phase Deposition*. – М.: Science, 2000. – pp. 496.
7. *Coating Obtaining Through High-Temperature Sputtering / under the editorship of L.K. Druzhinin, V.V. Kudinov*. – М.: Atomizdat, 1973. – pp. 322.
8. Alexandrov, V.D. Aluminum alloy surface strengthening with detonation coatings // *Metal Technology*. – 2002. – No. 4. – pp. 34-36.
9. Alexandrov, V.D. Aluminum alloy surface strengthening with chromium deposition from metal-organic compositions // *Metal Technology*. – 2002. – N.3. – pp. 26-29.
10. Khrushchev, M.M., Babichev, M.A. *Abrasion*. – М.: Science, - 1970. – pp. 252.
11. Sitnikov, A.A., Sobachkin, A.V., Yakovlev, V.I., Loginova, M.V., Sviridov, A.P. Peculiarities in structural state of mechanocomposites based on aluminum for gas-detonation sputtering // *Science Intensive Technologies in Mechanical Engineering*. – 2017. – No. 12(78). – pp. 20-25.

Рецензент д.т.н. Д.И. Фатюхин