

УДК 621.793.724 + 621.794.61

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ОКСИДИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ,
НАНЕСЕННЫХ НА ПОЛИМЕРЫ**

д-р техн. наук М.А. БЕЛОЦЕРКОВСКИЙ, И.И. ТАРАН, П.И. КОТ
(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск)
канд. техн. наук А.В. ДУДАН
(Полоцкий государственный университет)

Определены режимы гиперзвуковой металлизации алюминиевых покрытий на основу из термопластичных полимеров, позволяющие обеспечить прочность сцепления покрытий до 7,5 МПа. Разработано оборудование микродугового оксидирования для формирования оксидокерамических слоев на поверхности газотермических покрытий из Al, нанесенных на полимерные материалы. Показано, что износостойкость оксидированных поверхностей алюминиевых покрытий при сухом трении в 2 и более раз превышает износостойкость высокопрочного чугуна марки ВЧ50-7.

Ключевые слова: *металлические покрытия на полимерах, гиперзвуковая металлизация, микродуговое оксидирование, интенсивность изнашивания, коэффициент трения.*

Введение. Технология металлизации пластмасс очень широко используется в современной промышленности. Она позволяет увеличить теплопроводность поверхности полимера или обеспечить его электропроводность, дает возможность отражать электромагнитное излучение, а также снизить газопроницаемость, повысить прочность и износостойкость полимерного материала, улучшить внешний вид и поверхностные свойства изделий.

Наибольшее распространение в промышленном производстве получили два метода металлизации полимерных изделий – напыление в высоком вакууме и гальваническое осаждение [1]. Процесс вакуумного напыления производителен, однако толщина покрытия при этом составляет от 0,5 до 5 мкм. Гальванические технологии позволяют осаждать на полимерах металлические слои до 40 мкм, однако при этом возникают определенные экологические проблемы. Кроме того, адгезия электрохимических покрытий на полимерах не превышает 2 МПа.

Весьма перспективным направлением для аэрокосмической промышленности представляется замена металлических деталей на полимерные с металлическими покрытиями, что позволит значительно снизить массу изделия. При этом необходима разработка таких приемов формирования покрытий, которые бы обеспечили их толщину 0,2 – 0,5 мм при адгезии не ниже 4 МПа, т.е. позволили бы сохранить определенную механическую прочность.

Наиболее приемлемым методом нанесения толстослойных металлических покрытий на полимерных материалах является газотермическое напыление, а в частности – электродуговая металлизация. Данный метод позволяет наносить покрытия толщиной более 50 мкм. Наиболее перспективным способом нанесения толстослойных металлических покрытий является технология гиперзвуковой металлизации (ГМ) [2].

Анализируя технологию гиперзвуковой металлизации, можно предположить, что она позволит обеспечить повышенную прочность сцепления высокоплотных металлических покрытий на полимерной подложке. В связи с этим были проведены работы по экспериментальному исследованию влияния технологического процесса гиперзвуковой металлизации на прочность сцепления алюминиевого покрытия, напыленного на образцы из полиамида ПА6. С целью дальнейшего снижения веса элементов конструкций было предложено использовать полимерные материалы с нанесенным алюминиевым покрытием и керамическим слоем, полученным микродуговым оксидированием (МДО) на поверхности покрытия [3]. Использование полимерных материалов в качестве основы обусловлено тем, что большинство конструкционных полимеров имеет плотность в 1,5 – 2 раза меньшую, чем алюминий и его сплавы.

Данная работа посвящена выбору технологических приемов гиперзвуковой металлизации, обеспечивающих максимальную адгезию алюминиевых покрытий с полимерной основой, разработке оборудования и процесса микродугового оксидирования напыленных покрытий, исследованию триботехнических характеристик оксидированных поверхностей покрытий.

Исследование влияния на адгезию покрытий режимов подготовки поверхности и гиперзвуковой металлизации. Для обеспечения необходимой прочности сцепления, которая в зависимости от природы материалов пары «покрытие – подложка» обуславливается механическими либо физико-химическими связями, металлизированную поверхность подвергают предварительной подготовке. Наиболее широко применяется струйно-абразивная обработка. Такая подготовка очищает поверхность и выво-

дит ее из состояния термодинамического равновесия со средой, освобождая межатомные связи поверхностных атомов, т.е. химически активирует подложку.

Образцы из полиамида ПА6 и полипропилена ПП, армированного стекловолокном, подвергались дробеструйной обработке. При этом использовали колотую чугунную дробь ДЧК фракцией от 0,15 мм до 1,8 мм (ГОСТ 11964-81). Применялись следующие режимы дробеструйной обработки: давление сжатого воздуха 0,6 МПа; расход сжатого воздуха 0,7 м³/мин; угол атаки 70–90°; расстояние до обрабатываемой поверхности 60–80 мм; время обработки 10 см² – не менее 2 мин (до появления матового цвета).

Нанесение покрытий на образцы осуществлялось не позже 1 ч после проведения дробеструйной обработки. Для гиперзвуковой металлизации использовали установку АДМ-10 конструкции ОИМ НАН Беларуси. При нанесении покрытия, помимо непосредственного напыления алюминия на полимер, также использовали подслои. На основании проведенных предварительных исследований [4] в качестве подслоя использовали цинк, никель, сплав цинка и алюминия Zn Al15.

Испытания на прочность сцепления (адгезию) газотермических покрытий с полимерными материалами проводили с использованием адгезиметра покрытий ELCOMETER 506 (производство Elcometer Ltd, Великобритания) (рисунок 1), который предназначен для измерения адгезии покрытия к основанию материала.



Рисунок 1. – Внешний вид адгезиметра ELCOMETER 506 с образцами

Проверка осуществлялась по документу МП 061.Д4-15 «ГСИ. Адгезиметр покрытий ELCOMETER 506. Методика проверки», утвержденному ФГУП «ВНИИОФИ» 24.11.2016 (акт № 4670). Результаты испытаний приведены в таблице 1 и на рисунках 2, 3.

Таблица 1. – Режимы напыления покрытий и их прочность сцепления с полимерной подложкой

Материал подслоя	Материал покрытия	Условия подготовки и режимы напыления	Прочность сцепления покрытий, МПа
Алюмоцинк Zn Al15	Алюминий АД1	Дробь; $U_m = 30$ В; Дистанция обработки (L) = 150 мм; Давление воздуха (P_a) ¹ = 0,2–0,4 МПа; Давление пропана (P_p^2) = 0,2–0,4 МПа	2,9 – 3,5
Цинк Ц1	Алюминий АД1	Дробь; $U_m = 28$ В; $L = 150$ мм; $P_a = 0,45$ МПа; $P_p = 0,4$ МПа	3,5 – 4,0
Никель НП-2	Алюминий АД1	Дробь; $U_m = 32$ В; $L = 150$ мм; $P_a = 0,4$ МПа; $P_p = 0,37$ МПа	6,0 – 7,5

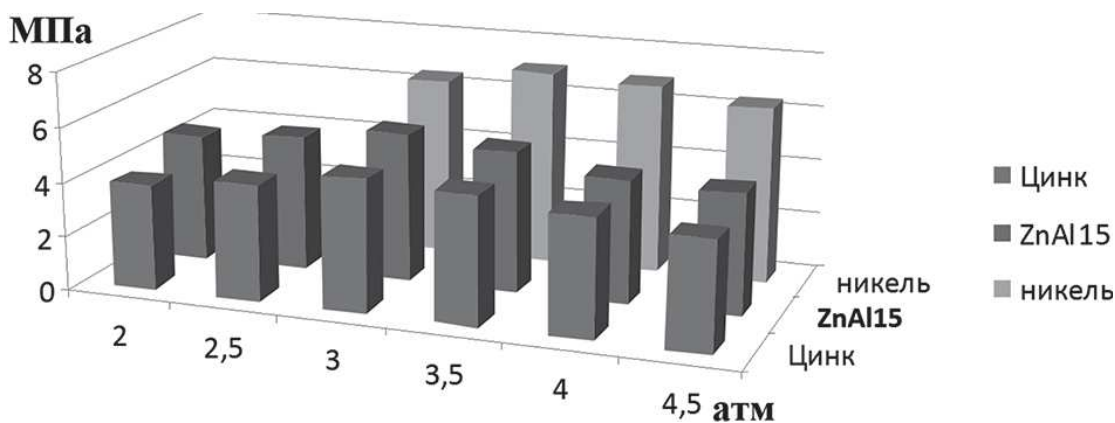


Рисунок 2. – Влияние давления воздуха на прочность сцепления различных подслоев с полимерной подложкой при ГМ

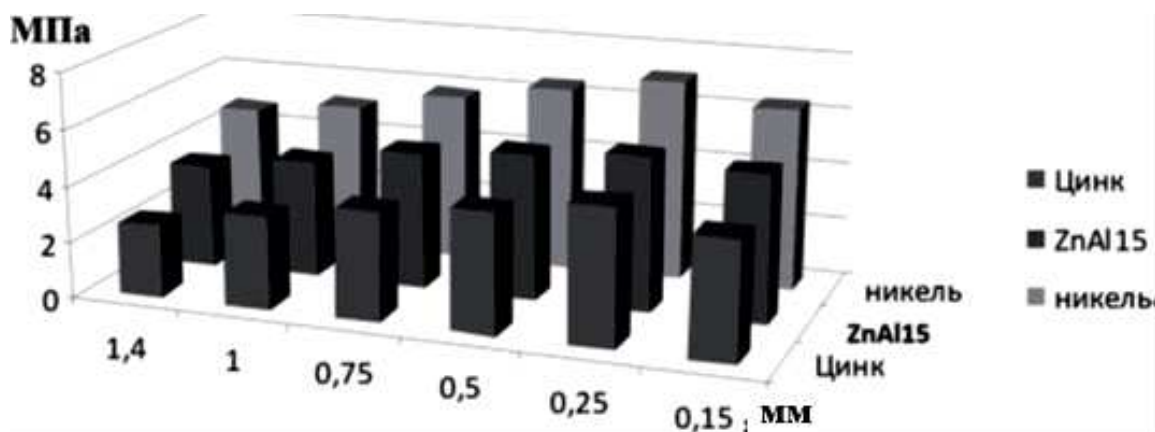


Рисунок 3. – Влияние размера дроби, используемой для подготовки под напыление, на прочность сцепления различных подслоев с полимерной подложкой при ГМ

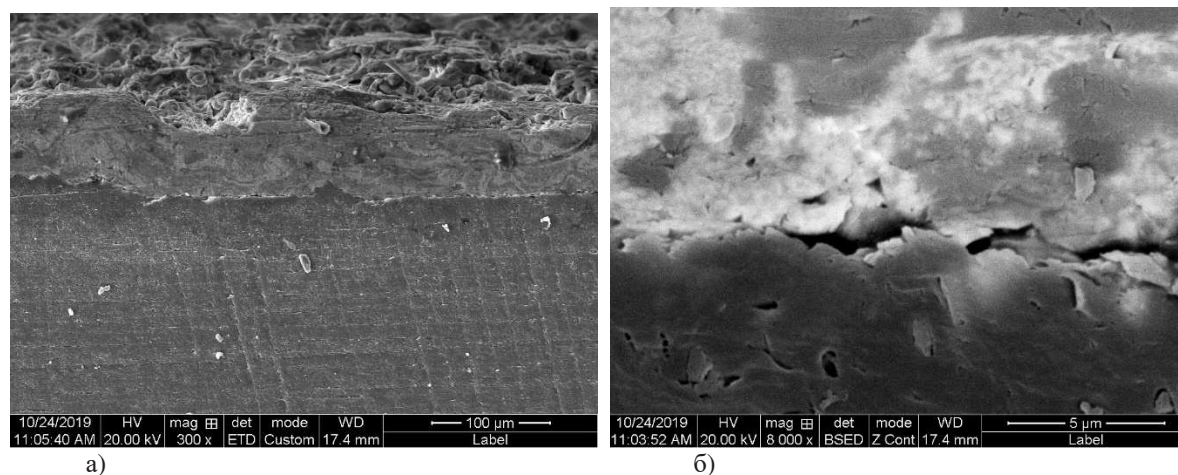
В результате исследования было определено влияние давления воздуха, используемого для формирования распыляющей пропано-воздушной струи (рисунок 2), а также грануляции абразива, используемого для подготовки напыляемой поверхности (рисунок 3), на прочность сцепления покрытия с основой.

Исследования показали, что наибольшую прочность сцепления покрытия с основой (6–7,5 МПа) обеспечивает подслоем из никеля, а наименьшую (2,5–3,5 МПа) – подслоем из цинка. Установлено, что наибольшая прочность сцепления подслоя из цинка и алюминидина обеспечивается при давлении, подаваемом на распыление газа, 0,3 МПа, в то же время, для никеля данная величина составляет 0,35 МПа.

Исследования влияния дробеструйной подготовки поверхности на прочность сцепления показали, что наибольшую адгезию обеспечивает дробь грануляцией 250 мкм. Причем эта величина соответствует для всех типов подслоя, а также для различных давлений газа, подаваемого на напыление.

Исследования зоны «покрытие – полимерная подложка», проведенные с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta FEG 450, показали, что после металлизации цинком наблюдается четко фиксируемая трещина между покрытием и полимерной основой (рисунок 4). При нанесении никеля регистрируются только внедрившиеся частицы металла в полимер без трещин и расслоений (рисунок 5).

Иллюстрируемый результат взаимодействия капель металлов с полимерной подложкой обусловлен, прежде всего, теплофизическими процессами, происходящими в зоне их контакта, изучение которого является темой отдельного исследования. На сегодняшний день можно только объяснить факт более высокой адгезии у никелевых подслоев по сравнению с цинковыми, образованием у последних четкой границы раздела в ходе усадки при остывании напыленного слоя.

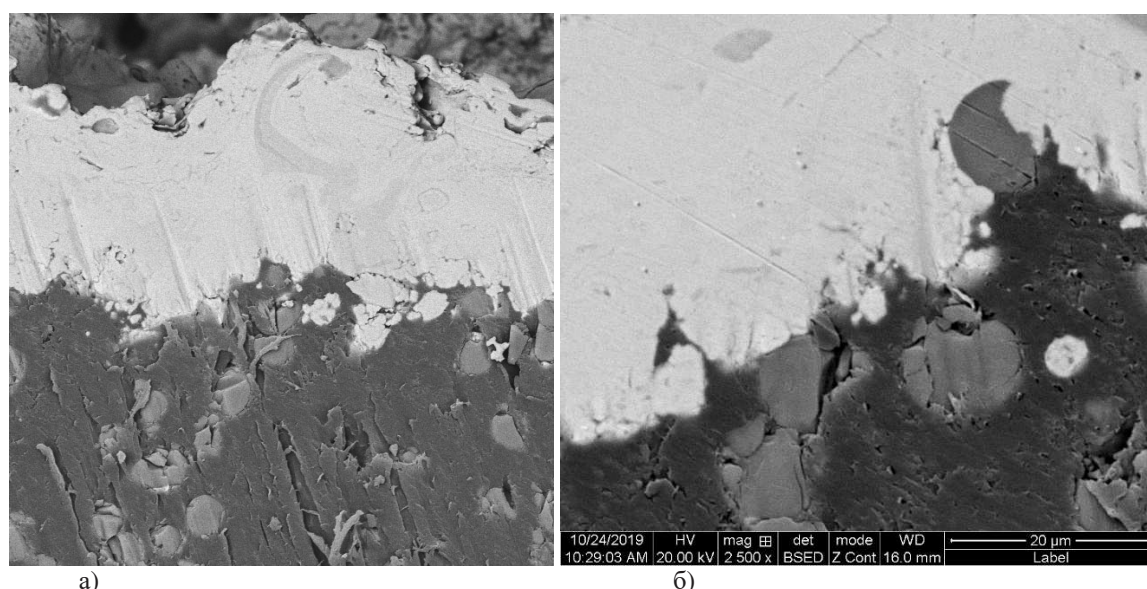


а)

б)

а) x 300; б) x 8000.

Рисунок 4. – Зона между цинковым покрытием и полимерной (ПА6) основой



а)

б)

а) x300; б) x2500.

Рисунок 5. – Зона между никелевым покрытием и полимерной (ПП армированный) основой

Формирование оксидокерамического слоя на поверхности алюминиевых покрытий. Микродуговое оксидирование напыленных покрытий осуществляли на установке, разработанной и изготовленной в Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси (рисунок 6). В комплект МДО установки входят электролитическая ванна и технологический источник тока. Основные технические характеристики установки представлены в таблице 2.

Таблица 2. – Основные технические характеристики установки МДО

Объем электролитической ванны, л	5
Обрабатываемая площадь изделия, дм ² , не более	1
Входное напряжение 50 Гц, В (эфф.)	380
Потребляемая мощность, кВт	8
Максимальное выходное напряжение, В	500
Пределы регулирования рабочего напряжения, В	150÷500
Максимальный выходной ток, А	16
Пределы регулирования тока, А	0,1÷16
Относительная точность установки среднего значения анодного и катодного токов, %	1
Наличие защиты от тока перегрузки и короткого замыкания	



Рисунок 6. – Установка микродугового оксидирования газотермических покрытий

В силовой части технологического источника тока применены два однофазных тиристорных регулятора с обратной связью по току, предназначенные для стабилизации тока положительной и отрицательной полярности, соответственно. Выходные сигналы регуляторов поступают на входы генератора защиты, где происходит формирование импульсов управления силовыми тиристорами. Это позволяет независимо регулировать анодную и катодную составляющие тока.

В качестве электролита использовали следующий состав: гидроксид калия КОН – 3 г/л; силикат натрия Na_2SiO_3 – 5 г/л; изопропиловый спирт – 25 г/л. При изготовлении электролита использовались компоненты, чистотой не ниже «чда», и дистиллированная вода двойной очистки. Параметром, задающим режимы МДО, является плотность тока, которая изменяется от 20 до 50 А/дм², который, в свою очередь, определяется средним значением анодного тока и фактической площадью обрабатываемого образца. Предельные отклонения от значений задаваемых токов составляли не менее ± 1 А.

Установлено, что характер протекания процессов микродугового оксидирования напыленных покрытий практически не отличался от описанных в научно-технической литературе и наблюдаемых при обработке литого и катанного алюминия. Этот вывод подтвердили исследования микротвердости покрытий по глубине оксидированного слоя и оценка их состава. Напыленные и обработанные методом микродугового оксидирования покрытия, имели неоднородное по глубине строение и состав (рисунок 7).

В покрытии четко выделяются четыре зоны: слой напыленного алюминия, который не изменил своего состава после микродугового оксидирования; зона перехода между оксидированным слоем и алюминием; основной оксидированный слой; рыхлый поверхностный слой. Область с наивысшей твердостью 8,6–10,5 ГПа, косвенно свидетельствующая о наличии в ней твердофазных растворов компонентов алюминиевого сплава с оксидами α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 , находилась на расстоянии 45–55 мкм от зоны перехода к неоксидированному материалу покрытия и снижалась до 3,7–5,6 ГПа при переходе к поверхности.

В процессе исследований было отмечено уменьшение времени оксидирования на 8–15% при увеличении поверхностной пористости напыленного слоя. Однако при этом снижалась максимальная твердость оксидированного покрытия. Повышение объемной пористости покрытий, полученной в процессе напыления, позволяло значительно увеличить толщину оксидированного слоя. Обратный эффект возникал при увеличении содержания кислорода (количества окислов) в покрытиях.

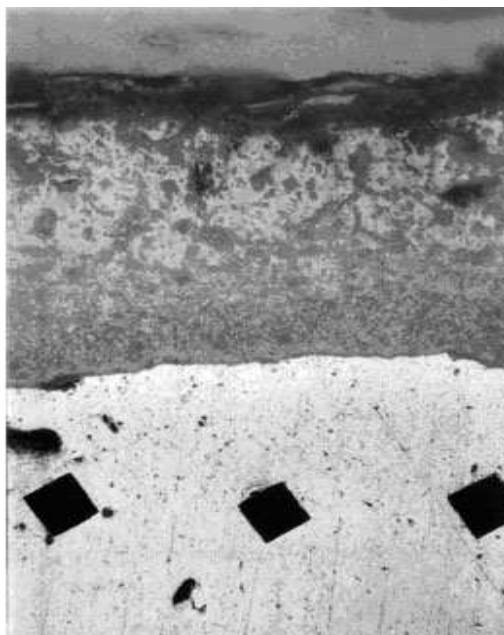


Рисунок 7. – Напыленное покрытие с оксидированным слоем (x500)

Результаты триботехнических испытаний. Триботехнические испытания проводили в условиях без смазки на установке, воспроизводящей схему трения при возвратно-поступательном движении прямоугольного образца по неподвижно закрепленной стальной пластине (машина трения АТВП). Скорость скольжения при этом изменялась от 0,1 до 0,45 м/с, нагрузка – 10 Н. Контртело изготавливалось из стали 45 твердостью 45–50 HRC. Шероховатость контртела составляла $Ra = 0,63–0,32$.

На первом этапе триботехнических испытаний оценивалась износостойкость оксидированных напыленных покрытий в условиях сухого трения скольжения при нормально приложенной нагрузке на образцы величиной в 10 Н и скорости скольжения 0,2 м/с (рисунок 8).

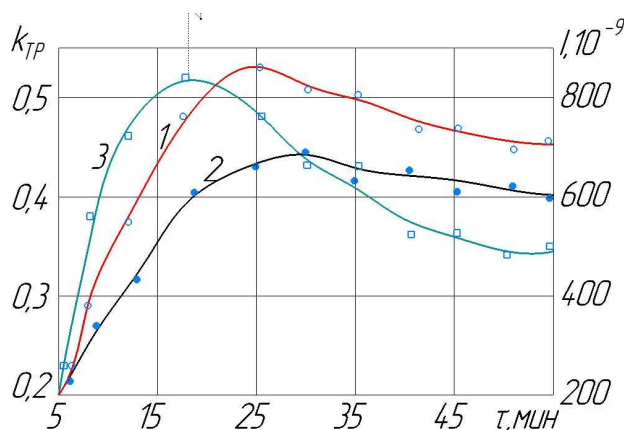


Рисунок 8 – Кинетика изменения коэффициента трения (1, 2) и интенсивности изнашивания (3) оксидированных покрытий при сухом трении на воздухе (2, 3) при влажности 67% и в термостате (1) при влажности 20%

Установлено (см. Рисунок 8), что на коэффициент сухого трения оказывает влияние влажность окружающего воздуха. Термостатируя узел трения путем помещения его под стеклянный колпак и прогрева заключенного под колпаком объема воздуха в течение 3 ч при температуре 300–305 К, была достигнута влажность 20–23 %. При этих условиях коэффициент сухого трения составил 0,48–0,53. Исследования при комнатной температуре и влажности воздуха 60–65% показали, что коэффициент сухого трения снизился до 0,40. Смочив поверхность контртела дистиллированной водой, получили снижение коэффициента трения до 0,12, а маслом И-50 – до 0,065.

Как правило, в начальный момент времени при сухом трении коэффициент трения составлял 0,2, затем в течение 10–15 мин. наблюдалось его резкое возрастание до максимальных значений, и после 25–35 мин. – небольшое снижение до стационарных величин. Смачивание водой и маслом обеспечивало работу узла в режиме граничного трения, стабилизация коэффициента трения происходит в течение 20–60 с.

Для сравнительной оценки износостойкости оксидированных слоев были испытаны образцы из высокопрочного чугуна марки ВЧ50-7, закаленные путем нагрева газовым пламенем и охлаждением в масле до твердости 50–55 HRC. Интенсивность изнашивания образцов при сухом трении составила от 320 до 400 мкм/км, что в 2 и более раз превышает интенсивность изнашивания зоны 3 оксидированного напыленного покрытия.

Выводы. В результате выполненных исследований было установлено, что при напылении алюминиевого покрытия методом гиперзвуковой металлизации на термопластичные полимеры наибольшую прочность сцепления (до 7,5 МПа) можно обеспечить, используя в качестве подслоя никель, при этом дробеструйную подготовку необходимо осуществлять дробью грануляцией 250 мкм.

Разработана установка МДО, позволяющая формировать оксидокерамические покрытия на поверхности газотермических покрытий из алюминия, нанесенных на полимерные материалы методом гиперзвуковой металлизации.

Показано, что коэффициент сухого трения оксидированных алюминиевых покрытий зависит от влажности окружающего воздуха, составляя 0,5 при влажности 20%, и снижаясь до 0,4 при влажности 65%. Установлено, что износостойкость оксидированных поверхностей алюминиевых покрытий при сухом трении в 2 и более раз превышает износостойкость высокопрочного чугуна марки ВЧ50-7.

ЛИТЕРАТУРА

1. Применение полимеров в машиностроении [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://mplast.by/encyklopedia/primenenie-polimerov-v-mashinostroenii/>. — Дата доступа: 13.03.2018.
2. Оценка возможности использования гиперзвуковой металлизации при восстановлении элементов гидросистем / М.А. Белоцерковский [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета, Сер. В. Промышленность. Прикладные науки. – 2015. – № 11. – С. 36 – 42.
3. Витязь, П.А. Упрочнение газотермических покрытий / П.А. Витязь, Р.О. Азизов, М.А. Белоцерковский. – Минск : Бестпринт. – 2004 г. – 192 с.
4. Белоцерковский, М.А. Газотермическое нанесение металлических покрытий на полимерные материалы / М.А. Белоцерковский, И.И. Таран, О.О. Мосейчук // Перспективные направления развития технологии машиностроения и металлообработки : междуна. науч.-техн. конф., Минск, 5 апр. 2017 г. : тез. докл. / редкол.: В.К. Шелег (отв. ред.) [и др.]. – Минск : Бизнесофсет, 2017. – С. 30–32.

Поступила 16.05.2019

TECHNOLOGY FOR OBTAINING AND TRIBOTECHNICAL CHARACTERISTICS OF OXIDIZED ALUMINUM COATINGS APPLIED TO POLYMERS

M. BELOTSERKOVSKY, I. TARAN, P. KOT

The modes of hypersonic metallization of aluminum coatings on a base of thermo-plastic polymers are determined, which allow ensuring the adhesion strength of coatings up to 7.5 MPa. MDO equipment has been developed for the formation of oxide-ceramic layers on the surface of gas-thermal coatings made of Al deposited on polymer materials. It is shown that the wear resistance of oxidized surfaces of aluminum coatings under dry friction is 2 or more times higher than the wear resistance of high-strength cast iron of the VCH50-7 brand.

Keywords: metal coatings on polymers, hypersonic metallization, micro-arc oxidation, wear intensity, coefficient of friction.