

Г. Д. НИКИФОРОВ, Ф. И. КИТАЕВ, А. Г. ЦИДУЛКО

ПРОЧНОСТЬ СЦЕПЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОКИСЛОВ, НАПЫЛЕННЫХ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕЙ

Покрyтия из двуокиси циркония (ZrO_2) и окиси алюминия (Al_2O_3) находят широкое применение для защиты конструкционных материалов от воздействия высокотемпературных газовых потоков. Одной из актуальных задач в практике получения покрытий методом плазменного напыления является повышение прочности сцепления их с основным материалом.

В настоящей работе исследовалось влияние некоторых факторов на прочность сцепления покрытий из ZrO_2 и Al_2O_3 с медным сплавом БрХ08, алюминиевым сплавом АМг6 и сталями Х18Н10Т и 12Х2НВФА. Для нанесения покрытий использовались стабилизированная двуокись циркония с размером частиц 40—90 мкм и технический глинозем. Покрyтия напылялись плазменной горелкой ПГН-4 на установке УПУ-2. Как рабочий газ применялись смесь аргона с водородом (водорода 20%) и технический азот. Прочность сцепления напыленного слоя при испытании на отрыв определялась на образцах, показанных на рис. 1а; после нанесения покрытия парные образцы склеивались эпоксидным компаундом К-115 и испытывались на разрывной машине.

Напыленный слой представляет собой совокупность деформированных частиц, соединенных между собой и с поверхностью основы. При рассмотрении условий возникновения связей между частицами и частицами и основой можно исходить из общих представлений о механизме образования неразъемных соединений, развитых в работах [1, 2, 3]. В соответствии с этими представлениями процесс образования связей между атомами соединяемых поверхностей имеет две стадии: 1) сближение поверхностей на расстоя-

ние, при котором становится возможным взаимодействие атомов (образование физического контакта); 2) возникновение связей между поверхностными атомами, определяемое квантовыми процессами электронного взаимодействия.

Связь возникает между атомами, обладающими избытком потенциальной энергии по сравнению со средней для данной температуры. Повышение энергии поверхностных атомов может быть достигнуто за счет создания в зоне контакта частица — поверхность

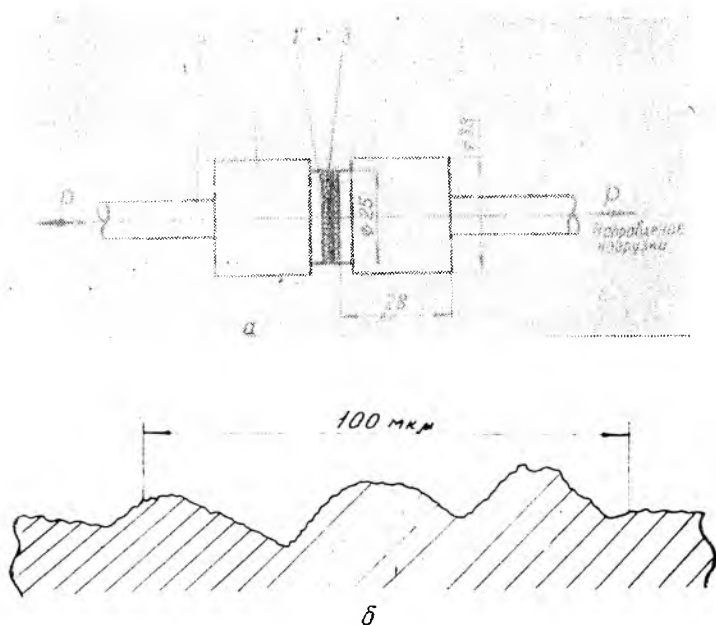


Рис. 1. Образцы для испытания покрытия на отрыв:
а — схема испытания покрытия:

1 — образец; 2 — покрытие; 3 — клеевая прослойка; 4 — зажимная цапфа; б — профилограмма участка поверхности образца, обработанной электрокорундом.

основы определенной температуры и пластической деформации, обеспечивающей выход дислокаций на границу контакта в момент удара частицы.

При ударе о поверхность частицы, имеющей высокую пластичность, физический контакт образуется практически мгновенно, поэтому большое значение для возникновения связей имеет длительность стадии химического взаимодействия [2].

При напылении покрытий из материалов, вводимых в струю в виде порошка, состояние частиц в момент удара о поверхность основы может быть различным. Вследствие радиального градиента

температуры в струе и различного времени нахождения частиц в ее наиболее эффективном для нагрева высокотемпературном участке (в ядре). Частицы, движущиеся ближе к центру и в центре струи, в зависимости от их массы могут быть в твердо-жидком (оплавленном) и жидком состоянии, в то же время периферийные частицы могут оставаться в твердом состоянии. Наибольшую температуру и, следовательно, больший запас тепла будут иметь частицы, движущиеся в центре струи.

Связь между твердыми частицами и холодной основой не возникает из-за отсутствия, прежде всего, физического контакта: кинетическая энергия частиц оказывается недостаточной для того, чтобы при ударе произошла их заметная деформация и деформация поверхности основы [4]. Более благоприятными будут условия для протекания процесса взаимодействия при столкновении с основой оплавленных и, особенно, жидких частиц. Частицы при ударе легко деформируются; установление физического контакта облегчается в связи с присутствием в зоне взаимодействия жидкой фазы. При радиальном течении частицы (или ее жидкой оболочки) обеспечивается выход на поверхность контакта активных атомов со стороны частицы. В данном случае решающее значение для установления прочных связей имеет стадия химического взаимодействия, длительность которой будет определяться временем активации более твердой поверхности, т. е. основы [2].

В процессе напыления активация поверхности основы возможна за счет нагрева при переносе тепла, накопленного частицей. При этом длительность существования контакта при температурах, необходимых для активации поверхностных атомов основы, будет тем большей, чем выше температура частицы, больше ее масса и меньше теплопровод в основу.

Однако для возникновения прочных связей активация поверхности только за счет передачи тепла, аккумулированного частицами, может оказаться недостаточной. Напыление ZrO_2 на образцы толщиной 1,5 мм и более с чистой гладкой (после чистового точения) поверхностью не дает положительного результата: покрытие частично или полностью отделяется от основы в процессе напыления.

Таким образом, для получения прочной связи основы с напыленным слоем необходима дополнительная активация поверхности основы, что возможно за счет двух процессов: нагрева и деформации. В рассматриваемом случае нагрев изделий выше $250^\circ C$ по ряду причин, связанных с конструктивными особенностями, недопустимым; поэтому этот путь активации исключается.

Деформация поверхности основы может быть получена предварительной струйной обработкой ее абразивом или металлическим песком. При такой обработке поверхность очищается от окисных пленок, ей сообщается наклеп и определенная шероховатость.

Влияние подготовки поверхности основы на прочность сцепления покрытий из ZrO_2 и Al_2O_3 иллюстрируется данными, приведенными в табл. 1. Поверхность образцов перед напылением обрабатывалась электрокорундом зернистостью 50, 80 и 120 (средний размер зерна абразива 0,5, 0,8 и 1,2 мм). Покрытия напылялись с подслоем вольфрама, ВЖ98 и молибдена, а также без подслоя. Подслой наносился распылением проволоки соответствующего состава аргоновой плазменной струей.

Как видно из таблицы, с увеличением размера зерна электрокорунда и давления сжатого воздуха при обработке поверхности (образцы I—III, IV—VII групп) прочность сцепления покрытия повышается. В обоих случаях это связано с накоплением упруго-пластической деформации в поверхностном слое основы [5] и увеличением высоты микронеровностей поверхности.

Таблица 1*

Группа образцов	Основной материал	Режим обработки поверхности образца		Подслой	Покрытие	$\sigma_{сш}$ кг/см ² (средняя)
		зернистость электрокорунда	давление сжатого воздуха, атм			
I	БрХ08	50	3	вольфрам	ZrO_2	53,0
II		50	5			72,7
III		80	5			100,3
IV		50	3	ВЖ 98		46,8
V		50	5			57,9
VI		80	5			91,9
VII		120	5			97,6
VIII		120	5	без подслоя		100,6
IX	X18H10T	80	5	без подслоя молибден	Al_2O_3	108,4 121,5
X	AMг6	80	5	без подслоя молибден	Al_2O_3	64,0 87,5

Примечание. *Покрытие на образцы I—VII, IX и X групп напылялось аргоно-водородной, на образцы VIII группы—азотной плазменной струей. Толщина подслоя 0,1—0,15 мм; толщина покрытия 0,3—0,4 мм

На рис. 16 представлена профилограмма участка поверхности образца после обработки электрокорундом. Судя по профилограмме, можно предположить, что при ударе частицы о такую поверхность появляется сравнительно легкая возможность активации выступающих участков поверхности, внедренных в деформированную частицу. Теплоотвод в основу от выступающих участков затруднен, поэтому время существования контакта при температуре, достаточной для активации поверхности этих участков, будет увеличиваться. Это обстоятельство, а также увеличение площади контакта покрытия с поверхностью основы с увеличением ее шероховатости приведут к повышению прочности сцепления покрытия с основой.

Напыление молибдена в качестве подслоя позволяет повысить прочность сцепления покрытия из Al_2O_3 (образцы IX и X групп). Одним из факторов, способствующих возникновению более прочных связей, является, по-видимому, изменение условий формирования покрытия. Частицы молибдена, имея высокую пластичность и большой запас тепла (температура плавления молибдена $2610^\circ C$), хорошо сцепляются с поверхностью основы; в то же время частицы Al_2O_3 образуют с подслоем молибдена более прочную связь, чем с основой. Последнее может быть объяснено тем, что свойства напыленного подслоя отличаются от свойств компактного металла. Представляя собой совокупность деформированных частиц, соединенных по границам контактов, подслоя имеет определенную пористость (8—14%) и значительно более низкую, чем компактный металл, теплопроводность [6]. В связи с этим, активация поверхности подслоя при столкновении с частицами окисла облегчается.

Слой Al_2O_3 имеет со сталью более прочную связь, чем со сплавом АМгб. Молибден со сталью также образует более прочную связь, что подтверждается результатами испытания покрытий на отрыв. Покрытие с молибденовым подслоем на стали разрушалось по границе Al_2O_3 с молибденом, а на сплаве АМгб — по границе основы с молибденом, причем при значительно меньшей нагрузке (образцы IX и X групп). Полученный результат объясняется тем, что Х18Н10Т и АМгб имеют различные физико-химические свойства. Существенно различается, в частности, их теплопроводность, в связи с чем интенсивность теплоотвода от границы контакта и, следовательно, условия активации поверхности данных материалов будут различными.

Следует отметить, что в некоторых случаях высокая прочность сцепления покрытия из окисла может быть получена без применения подслоя. Как показали исследования, при обработке поверхности БрХ08 крупным электрокорундом прочность сцепления ZrO_2 , напыленной без подслоя (группа VIII), с подслоем ВЖ98 (группа VII) и вольфрама (группа III), оказывается практически одинаковой.

Внутренние напряжения, возникающие в напыленном слое, могут привести к ослаблению связи его с основой и в некоторых случаях к отрыву слоя [6]. Величина усилий, стремящихся оторвать слой от основы, зависит от ряда факторов, в частности от толщины слоя. Испытания покрытий различной толщины показали, что прочность сцепления их с основой с увеличением толщины снижается (образцы XI и XII групп, табл. 2).

Таблица 2

Группа образцов	Основной материал	Подслой	Покрытие	Толщина покрытия, мм	$\sigma_{сш}$, кг/см ² (средняя)	Условия напыления
XI	12Х2НВФА	молибден	Al ₂ O ₃	0,4 0,8 1,2	103,4 95,3 91,6	
XII	АМгб	молибден	Al ₂ O ₃	0,4 1,2	87,5 75,1	
XIII	12Х2НВФА	без подслоя	ZrO ₂	0,3	133,7 189,3	Напыление обычной струей Напыление струей со спутным потоком
XIV	12Х2НВФА	без подслоя	ZrO ₂	0,3	117,5 220	Напыление обычной струей Напыление центральной частью струи

Примечание. *Покрытие на образцы XI—XIII групп напылялось аргоно-водородной, на образцы XIV группы—азотной плазменной струей.

Выше указывалось, что температура частиц, распределенных по сечению плазменной струи, неодинакова: у частиц в центре струи она выше, чем у периферийных. Периферийные частицы, имея меньшую температуру, образуют с поверхностью основы недостаточно прочную связь. Число таких частиц, по-видимому, довольно велико, так как в процессе напыления (когда горелка или изделие перемещается) они первыми входят в контакт с основой. Наличие частиц с ослабленной связью приводит к снижению прочности сцепления напыленного слоя.

Из сказанного следует, что прочность сцепления слоя с основой может быть повышена за счет: а) более эффективного нагрева в струе всего потока частиц; б) формирования слоя из наиболее нагретых частиц, движущихся в центральной части струи.

На рис. 2 показано изменение прочности сцепления покрытия из ZrO₂ в зависимости от среднемассовой энтальпии струи на срезе

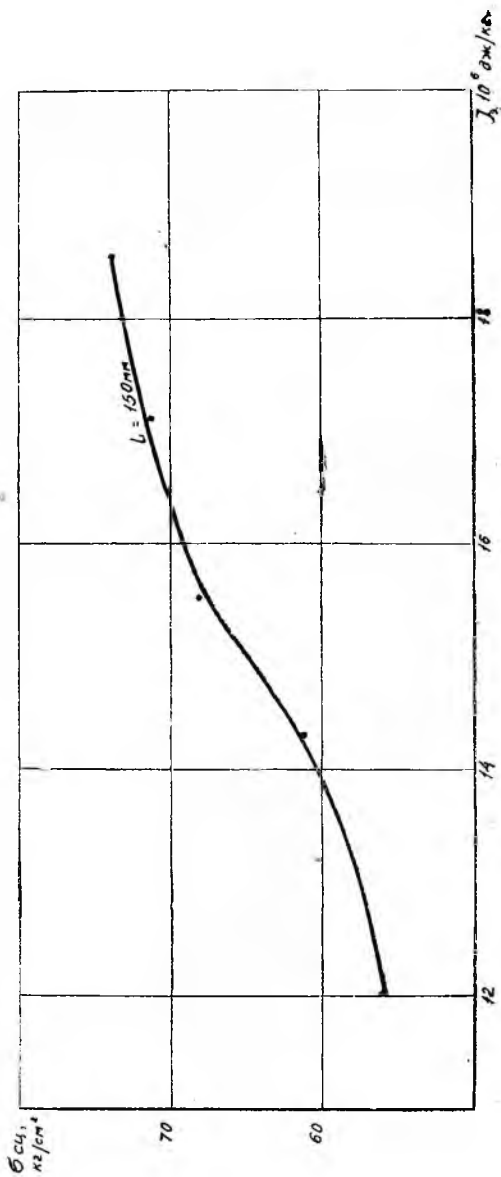


Рис. 2. Зависимость прочности сечения ZrO_2 от средне-массовой энthalпии струи на срезе сопла. Рабочий газ — азот, основа — X18H10T , дистанция напыления $L = 150 \text{ мм}$

сопла. Покрытие наносилось на сталь X18H10T без подслоя; поверхность образцов перед напылением обрабатывалась электрокорундом зернистостью 50 при давлении сжатого воздуха 3 атм. При напылении расход азота оставался постоянным (60 л/мин), мощность дугового разряда изменялась от 12,8 до 30 квт.

Как и следовало ожидать, с повышением энтальпии (температуры) струи покрытие образует с основой более прочную связь. Увеличение прочности сцепления, связанное с изменением условий нагрева частиц, составляет в рассматриваемом случае около 30%.

Для лучшего нагрева частиц целесообразно увеличить длительность пребывания их в высокотемпературном участке плазменной струи. С этой целью авторами был использован эффект наложения на струю спутного потока газа. Наложение спутного потока позволяет значительно увеличить размеры высокотемпературного участка струи.

Испытания показали, что прочность сцепления покрытия, напыленного струей со спутным потоком, существенно выше, чем покрытия, напыленного обычной струей (образцы XIII группы, табл. 2). Необходимо отметить, что применение спутного потока позволяет одновременно повысить на 40—45% коэффициент использования напыляемого материала, что свидетельствует об эффективном нагреве в струе периферийных частиц.

Результаты испытаний покрытия, сформированного из частиц, движущихся в центральной части струи, приведены в табл. 2 (группа XIV). Периферийные частицы отсекались экраном, установленном на расстоянии 70 мм от среза сопла; центральная часть потока частиц проходила через отверстие в экране диаметром 16 мм. Прочность сцепления покрытия, напыленного центральной частью струи, примерно в два раза выше, чем покрытия, полученного напылением всей струей. Однако коэффициент использования материала при указанном способе напыления снижается.

Таким образом, в установлении прочных связей напыленных покрытий с основой роль температуры частиц весьма значительна. В том случае, когда специфические способы подготовки напыляемой поверхности (насечка, нарезание рваной резьбы, нагрев до высокой температуры) исключаются, прочность сцепления покрытий с основой может быть повышена за счет более эффективного нагрева частиц в струе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Рыкалин, М. Х. Шоршоров, Ю. Л. Красулин. Физические и химические проблемы соединения разнородных металлов. Известия АН СССР. Неорганические материалы, т. 1, № 1, 1965.

2. М. Х. Шоршоров, Ю. Л. Красулин. О природе физико-химических явлений в сварных и паяных соединениях. Сварочное производство, № 12, 1967.

3. Г. Д. Никифоров, В. В. Дяченко, Б. Д. Орлов, Ю. С. Долгов,

В. М. Никитин. О механизме образования соединений при сварке и пайке. Сварочное производство, № 12, 1967.

4. Г. Д. Никифоров, В. И. Привезенцев. Формирование слоя при напылении тугоплавких материалов (рукопись).

5. А. Н. Краснов, С. Ю. Шаривкер. Плазменные покрытия. Сб. Высокотемпературные покрытия, изд. «Наука», М—Л, 1967.

6. Н. В. Катц, Е. В. Антошин и др. Металлизация распылением. Машиностроение, М 1966.
