

ных композиционных покрытий, так как дают возможность с высокой точностью получить необходимую архитектуру мультимодальных слоев.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок/ Под ред. В.Я. Панченко. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 664 с.
2. Шишковский, И.В. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий/ И.В. Шишковский– М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009, - 424 с.

УДК 621.762:621.793

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

### К ВОПРОСУ О ПОВЫШЕНИИ ПРОЧНОСТИ СЦЕПЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

*Белорусский национальный технический университет*

*Минск, Беларусь*

*Показана возможность повышения прочности сцепления керамических покрытий на основе оксида алюминия путем модификации порошковых материалов для напыления методом термодиффузионной обработки. Предлагаемая технология позволяет одновременно решать как проблемы с повышением прочности сцепления, так и обеспечить управляемость свойствами формируемых покрытий*

**Введение.** Уровень основных эксплуатационных свойств плазменных керамических покрытий, таких, как износостойкость, жаростойкость, коррозионная стойкость и другие, определяется технологией их нанесения и свойствами используемых для напыления порошковых материалов. При этом важнейшей характеристикой керамических покрытий остается прочность сцепления, поскольку при работе деталей с износостойкими покрытиями в условиях ударных или растягивающих нагрузок потеря работоспособности происходит не в результате постепенного абразивного износа поверхности, а в результате появления трещин на поверхности и отслаивания покрытия от основы вследствие значительного отличия в свойствах и наличия высоких остаточных напряжений.

Анализ существующих методов повышения прочности сцепления керамических покрытий [1] показал, что решение этой проблемы достигается как за счет подготовки поверхности, создания промежуточных переходных слоев и воздействия на уже сформированные покрытия, так и модификации самих напыляемых порошков. Среди указанных методов последний с нашей точки зрения имеет наибольшие перспективы, поскольку позволяет одновременно решать как проблемы с повышением прочности сцепления, так и обеспечить управляемость свойствами формируемых покрытий.

Применение керметных плазменных покрытий на основе оксида алюминия с металлической связкой [2] взамен металлических промежуточных слоев позволяет повысить прочность сцепления покрытий и упростить технологию их нанесения. Напыление металлокерамических смесей различных композиций приводит к увеличению пластичности, коэффициента термического расширения и выравниванию градиентов остаточных напряжений по сечению покрытий. Основные трудности при напылении керметов связаны с обеспечением однородности и равномерности транспортировки материала в горелку. Применение механических смесей металлических и керамических частиц затруднено их сепарацией при прохождении через плазменную струю, а также ухудшением качества получаемых покрытий вследствие различных скоростей полета частиц в потоке. Раздельное транспортирование металлов и керамики в плазменной горелке решает эти трудности, но усложняет механизм подачи.

Ранее проведенные в БНТУ исследования, показали перспективность метода термодиффузионной обработки порошков, предназначенных для напыления покрытий [3]. Указанная технология эффективно апробирована для металлических порошков на основе железа, никеля,

кобальта. Установлено, что при таком способе модификации в зависимости от режимов возможно получение как объемно легированных, так и поверхностно легированных, плакированных или конгломерированных порошков для последующего плазменного напыления. При этом достигается существенное улучшение технологических свойств порошков и эксплуатационных характеристик напыленных покрытий. Кроме того в ряде случаев экономически эффективно проводить модификацию порошков из отходов производства. Как показал обзор литературных источников, несмотря на очевидное преимущество указанной технологии, работ по модификации керамических порошков не проводилось [4].

**Методика исследований.** Модифицирование оксида алюминия проводили методом термомодиффузионной обработки путем изотермической выдержки во вращающемся контейнере шихты, содержащей дополнительно модифицирующую добавку в пределах 1-15% и хлористый аммоний ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Степень заполнения объема контейнера 50%, соотношение грануляций исходного порошка и легирующей добавки находилось в пределах (3÷5):1. Контейнер располагали горизонтально в рабочей зоне футерованной печи и приводили во вращение электродвигателем через редуктор. Время изотермической выдержки составляло 2 часа при вращении контейнера с частотой 40-50  $\text{мин}^{-1}$  при температуре 1100 - 1250°C.

В качестве исходных порошков использовали оксид алюминия по ТУ 6-09-426-75 с размером частиц 40-60 мкм, молибден по ТУ 48-19-316-80 с размером частиц 10-16 мкм, бор аморфный Б-99А по ТУ 1-92-154-90.

Покрытия наносили методом плазменного напыления на подготовленные дробеструйной обработкой образцы с использованием установки УПУ-3Д с источником питания ИПН-160/600 и плазмотроном ПП-25 на режимах:  $I=420$  А,  $U=85-90$  В,  $L=90$  мм  $p=0,6$  МПа. Толщина слоя 0,6 мм.

Исследования прочности сцепления покрытия и основы проводили штифтовым методом на разрывной машине «RIENLE» с плавно изменяющимся усилием от 0 до 50000 Н на штифтах из стали 45, вставленных один в другой и притертых друг к другу. Торцы конусов представляли собой концентрические кольца. Диаметр меньшего конуса 12 мм, большего 20 мм. Применяли минимальную скорость нагружения, обеспечивающую статический характер нагрузки. С целью сопоставления получаемых значений прочности сцепления для разных образцов толщину напыляемых покрытий выдерживали постоянной – 0,5 мм. Неизменным сохраняли интервал времени между дробеструйной обработкой и напылением.

**Результаты исследования.** В результате исследования влияния количества модифицирующих добавок на свойства формируемых покрытий установлено, что покрытия, полученные из модифицированных порошков, имеют большую прочность сцепления с основой по сравнению с базовыми покрытиями из оксида алюминия. При модифицировании порошков в присутствии молибдена наблюдается увеличение прочности сцепления покрытий в 1,5-1,7 раз до 26-27 МПа. Модифицированные бором покрытия имеют прочность сцепления на 10-15% меньше, чем покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Mo}$ . Данное явление в первом случае объясняется образованием более прочной химической связи, так как молибден имеет большее сродство с материалом стальной основы.

Наибольший интерес с точки зрения прочности сцепления представляет собой переходная зона покрытие – основа, представленная на рисунке 1. Традиционное взаимодействие керамических покрытий со стальной основой происходит за счет сил механического или физического взаимодействия между атомами контактирующих веществ. Но данных связей недостаточно для получения высокой прочности сцепления покрытия с основой. Необходимо формирование переходной зоны с образованием промежуточных химических соединений.

Для  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Mo}$  МРСА выявил наличие химических соединений ( $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$ ). Для  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}$  выявлена диффузия бора в стальную подложку и формирование соединений  $\text{Fe}_3\text{B}$ , наличие которого подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Таким образом, термомодиффузионная обработка порошков для плазменного напыления керамических покрытий в присутствии молибдена или бора, а также правильно подобранные режимы напыления позволяют обеспечить повышение прочности сцепления покрытия с основой за счет формирования переходной зоны.

Качество покрытий определяется не только свойствами и составом применяемых порошковых материалов, но и режимами напыления. Используемые в работе [5] математические модели движения и нагрева частиц в плазменной струе дали возможность аналитически оценить влияние параметров напыления на качество покрытий и на прочность сцепления покрытия с основой в частности. Од-

наряду с моделированием необходимо использовать и экспериментальные исследования, которые дадут представление об адекватности выбранных математических моделей.

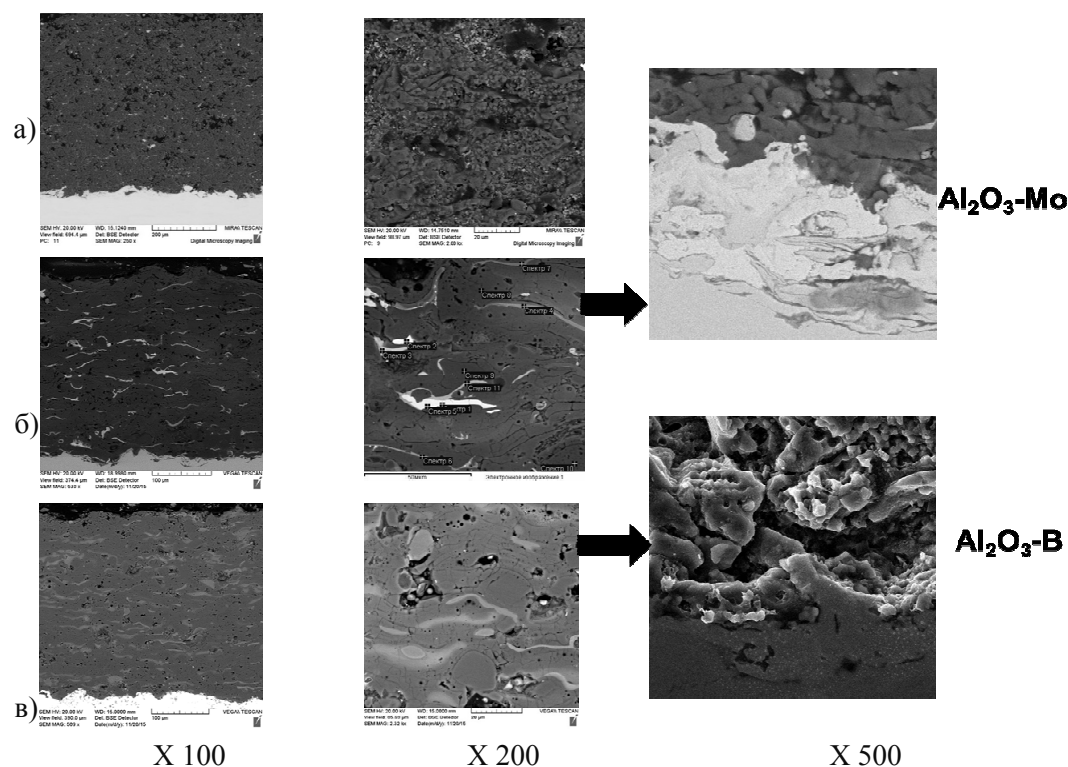


Рис. 1. Микроструктура полученных керамических покрытий.

а) покрытие из исходного порошка  $Al_2O_3$ ; б) покрытие из модифицированного порошка  $Al_2O_3$ -Mo; в) покрытие из модифицированного порошка  $Al_2O_3$ -B;

С целью поиска оптимальных режимов напыления была проведена серия экспериментов согласно матрице планирования для полнофакторного эксперимента. Входными параметрами для каждого из исследуемых составов являются сила тока, дистанция напыления, содержание модифицирующего элемента, а параметрами оптимизации - значения адгезии покрытий с основой.

Исходя из этого, сила тока была варьируемым параметром ( $X_1$ ). При напылении образцов она изменялась от 320 А до 420 А. Дистанция напыления ( $X_2$ ) – также немаловажный параметр – в наших экспериментах изменялся в пределах 80 - 120 мм. Третий параметр  $X_3$  – содержание легирующего элемента в % по массе, варьировался в пределах 1-15%.

Согласно матрице планирования было проведено напыление образцов на различных режимах, а затем было измерено значение адгезии покрытия с основой по приведенной методике. После проведенных вычислений были получены два уравнения регрессии и проверена их адекватность по критерию Фишера (таблица 1).

Таблица 1 – Уравнения регрессии

Наименование выходного параметра	Уравнение регрессии	Расчетное значение критерия Фишера
Легирующий элемент - бор		
Адгезия $\sigma$ , МПа	$Y_2 = 16,9417 + 1,6333X_1 - 1,8333X_2 + 4,5583X_3 - 0,775X_1X_2 + 0,1833 X_1X_3 + 0,15X_2X_3$	1,12 < 4,49
Легирующий элемент - молибден		
Адгезия $\sigma$ , МПа	$Y_2 = 18,5042 + 1,5042X_1 - 1,1042X_2 + 5,7208X_3 - 0,8042X_1X_2$	1,87 < 3,24

Вид полученных регрессионных зависимостей представлены на рисунках 2-3.

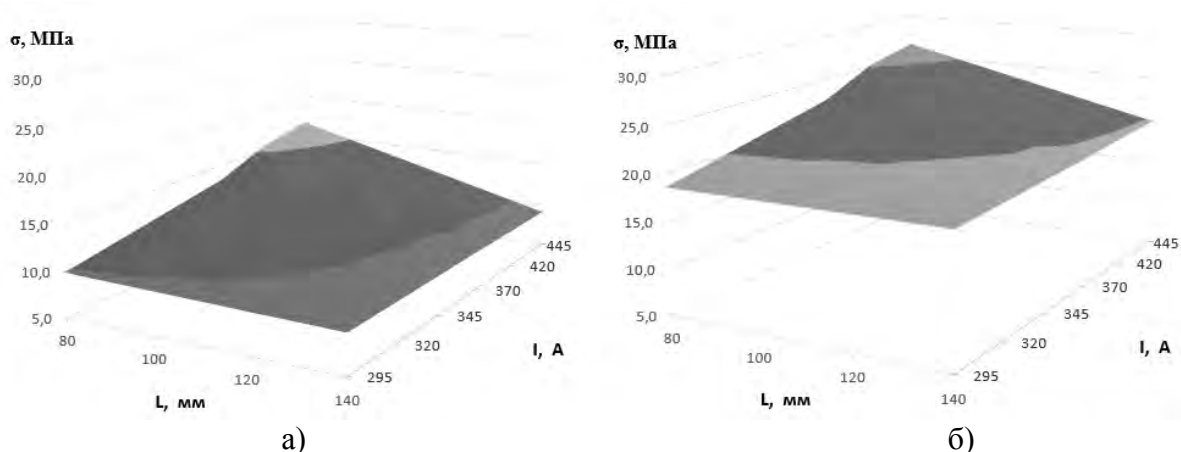


Рис. 2. Зависимости адгезии покрытия, легированного бором, от режимов напыления и содержания легирующего элемента  
а) наименьшее количество легирующего элемента ( $C_B=1\%$ );  
б) наибольшее количество легирующего элемента ( $C_B=15\%$ )

Установлено, что напряжение относительно не существенно влияет на структуру и свойства получаемых покрытий, кроме того, это трудно варьируемый параметр из-за конструктивных особенностей применяемой установки. В нашем случае напряжение дуги не варьировалось и находилось на уровне 90 - 100 В. Гораздо большее значение имеет сила тока и связанная с ней мощность.

В результате обработки экспериментальных данных был выявлен ряд зависимостей, касающихся как структуры, так и свойств покрытий в связи с изменяемыми режимами напыления. Указанные входные параметры значительно влияют на прочность сцепления покрытия с подложкой. Так, для керамических покрытий, полученных на режимах с большей силой тока, характерна более высокая прочность сцепления, чем для покрытий, напыленных на относительно «мягких» режимах. Это объясняется более вероятным прогревом частицы порошка при напылении.

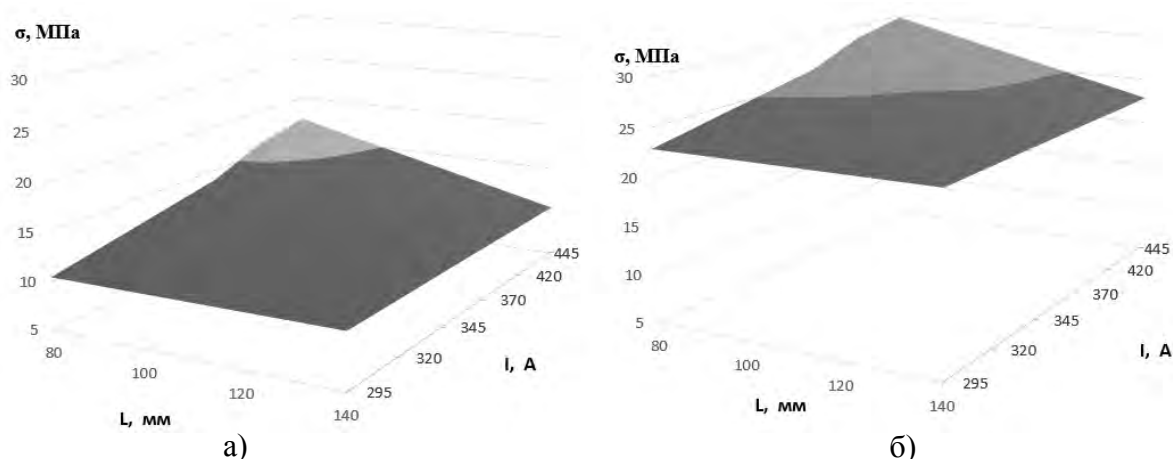


Рис. 3. Зависимости адгезии покрытия, легированного молибденом, от режимов напыления и содержания легирующего элемента  
а) наименьшее количество легирующего элемента ( $C_{Mo}=1\%$ );  
б) наибольшее количество легирующего элемента ( $C_{Mo}=15\%$ )

Установлено, что между величиной силы тока и прочностью сцепления легированного покрытия существует прямая корреляция: с увеличением значений силы тока в выбранном диапазоне возрастает и величина прочности сцепления керамического покрытия с основой. Обратная зависи-

мость выявлена для дистанции напыления, с увеличением которой наблюдается снижение значений адгезии покрытий. Причем установлено, что величина дистанции напыления оказывает большее влияние на изменение адгезии модифицированных покрытий с основой, чем значение тока дуги плазматрона для покрытий модифицированных бором. В то время как для покрытий модифицированных молибденом более важное значение имеет ток дуги плазматрона, влияющий на степень прогрева таких тугоплавких материалов как молибден и оксид алюминия.

Таким образом, для диапазона варьирования тока дуги 320 – 420А и дистанции напыления 90 – 120 мм наибольшая адгезия для диффузионно-легированных плазменных покрытий может быть получена при токе 420 А и 90 мм. Полученные результаты объясняются тем, что при малых токах дуги мощности плазменной струи недостаточно для удовлетворительной термоактивации частиц напыляемых материалов; в результате когезионная прочность покрытий оказывается низкой (интенсивное изнашивание за счет выкрашивания частиц). При увеличении тока дуги прогрев частиц улучшается, достигая оптимальных значений, увеличивается плотность и когезионная прочность (в результате растет и износостойкость). При больших дистанциях напыления частицы наносимого материала теряют свои термодинамические характеристики, не достигнув основы. Когезионная прочность покрытия при этом снижается.

**Вывод:** предварительная термодиффузионная обработка порошков для плазменного напыления керамических покрытий в присутствии молибдена или бора позволяет обеспечить повышение прочности сцепления покрытия с основой за счет формирования переходной зоны с образование промежуточных химических соединений. Полученные порошковые материалы отличаются технологическими и теплофизическими характеристиками, что влечет за собой индивидуальный подход к подбору оптимальных режимов напыления для каждой из применяемых композиций. В ходе проведенного математического моделирования процесса плазменного напыления оксида алюминия, подвергнутого термодиффузионной обработке, установлено, что между величиной силы тока и прочностью сцепления легированного покрытия существует прямая корреляция: с увеличением значений силы тока в выбранном диапазоне возрастает и величина прочности сцепления керамического покрытия с основой. Обратная зависимость выявлена для дистанции напыления, с увеличением которой наблюдается снижение значений адгезии покрытий. Причем установлено, что наибольшее влияние на изменение адгезии модифицированных покрытий с основой оказывает содержание легирующего элемента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Куприянов И. Л., Геллер М. А. Газотермические покрытия с повышенной прочностью сцепления. – Наука і техніка, 1990.- 176с.
2. Газотермические покрытия из порошковых материалов. Справочник / Ю.С. Борисов, Ю.А. Харламов, С.А. Сидоренко, Е.Н. Ардатовская. – Киев.:Наукова думка, 1987. – 544 с.
3. Кардаполова М.А., Девойно О.Г., Константинов В.М., Яцкевич О.К. Разработка технологических процессов получения оксидных покрытий с улучшенным комплексом свойств / Вестник БрГТУ.- Машиностроение-2006.№4(40). -С.31-35.
4. Константинов В. М., Спиридонов Н. В. Износостойкие газотермические покрытия из диффузионно-легированных порошков на основе чугуновой стружки //Минск: УП «Технопринт. – 2004.
5. О.К. Яцкевич, О.Г. Девойно, М.А. Кардаполова Оптимизация температурно-временных параметров поведения модифицированных бором и молибденом частиц оксида алюминия в плазменной струе / Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. научн. трудов. В 3 кн. Кн. 2. Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки / редколлегия: С.А. Астапчик (гл.ред). [и др.]. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2016 – С. 91-97.