

УДК 629.083

## СТРУКТУРА ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ ДЕТОНАЦІЙНО-ГАЗОВИМ НАПИЛЮВАННЯМ

Харченко С.Д., канд. техн. наук

*Інститут технічної теплофізики НАН України, вул. Марії Капніст, 2а, Київ, 03680, Україна*

<https://doi.org/10.31472/ttpe.4.2020.2>

Розглянуто результати експериментальних досліджень структури та теплофізичних властивостей покриттів при навантаженні, механізм формування і склад вторинних структур, зносостійкість композиційних покриттів на основі нікелю і ніхрому. Показано вплив легуючих елементів і структури гетерогенних покриттів пар тертя на фазовий склад і теплофізичні властивості поверхневих плівок.

Рассмотрены результаты экспериментальных исследований изменения структуры и теплофизических свойств покрытий при нагрузке, механизм формирования и состав вторичных структур, износостойкость композиционных покрытий на основе никеля и хрома. Показано влияние легирующих элементов и структуры гетерогенных покрытий пар трения на фазовый состав и теплофизические свойства поверхностных пленок.

The results of experimental studies of changes in the structure and thermophysical properties of surfaces under load, the mechanism of formation and composition of secondary structures, wear resistance of composite coatings based on nickel and nichrome are considered. The effect of alloying elements and the structure of heterogeneous coatings of friction pairs on the phase composition and thermophysical properties of surface films is shown.

Бібліографія 11, рис. 4.

**Ключові слова:** тертя, зношування, структура, структурно-фазовий склад, хімічний склад, механохімічні процеси, легуючі елементи.

**Аналіз останніх досліджень.** На теплофізичні властивості та зносостійкість матеріалів впливають, поперше, структура і фазовий склад їхнього поверхневого шару і, по-друге, вторинні структури, що утворюються. Отже, вивчення їхньої будови і властивостей має важливе прикладне значення для забезпечення стійкого прояву нормальних механохімічних процесів.

У роботах [1,2] показано, що еволюція процесів механохімічної адаптації обумовлює утворення на поверхнях тертя вторинних структур першого і другого типів і їхнє формування здійснюється при кооперативному впливі деформації, нагрівання і дифузії. На підставі даних, наведених у роботах [3,4], можна вважати достовірним, що процес супроводжується диспергуванням структури поверхневого шару й утворенням у результаті ущільнення і спікання захисних плівок, що знижують зсувний опір.

Кінетику розвитку пластичної деформації при терті монолітних матеріалів розглянуто в роботах [5,6]. Процеси розчинення й утворення зміцнювальних структур досліджувалися переважно на однофазних відносно пластичних матеріалах.

**Мета роботи.** Дослідження структури та теплофізичних властивостей зносостійких детонаційних покриттів на основі нікелю і ніхрому після формування та термообробки.

**Технічна постановка завдання.** Структурно-фазовий і хімічний склад робочих шарів, взаємодіючих при терті, є важливим аспектом теплофізики поверхневих явищ теорії тертя і зносу. Однак до дійсного часу проведені нечисленні і несистематичні дослідження в цьому напрямку, що робить украй складним використання концептуальних моделей для аналізу еволюції поверхневих структур.

Хоча в роботі [7] розглянуто результати зміни хімічного складу поверхонь при навантаженні тертям, а в роботах [8,9] – в умовах тертя під час нагрівання, що у цілому свідчать про наявність нестационарних дифузійних процесів у шарах, що прилягають до вільної поверхні. У цілому можна констатувати, що вплив легуючих елементів і структури гетерогенних покриттів пар тертя на фазовий склад і теплофізичні властивості поверхневих плівок потребують додаткових досліджень. Робіт, що відбивають характер і інтенсивність структурних змін поверхонь, що зношуються, і прилягаючих до них мікрооб'ємів, украй мало і закономірності структурних перетворень у поверхневому шарі багатofазних триботехнічних покриттів не вивчені.

**Результати досліджень.** У даній роботі почата спроба зменшити ці недоліки. При вивченні

взаємозв'язків між опором руйнуванню композиційних детонаційних покриттів, їхньою структурою, складом фаз, теплофізичних властивостей, впливом зовнішніх факторів, що визначають експлуатаційну стійкість вузлів тертя, вводить значення обумовлює вибір методів дослідження. Можливості використовуваних методик і апаратури багато в чому визначають глибину і вірогідність уявлень про процеси, що протікають при контактній взаємодії.

Вивчення зон локалізації структурних складових і кількісний хімічний аналіз здійснювалися методами якісного і наступного кількісного рентгенівського енергетичного аналізу на установці "Link-860".

Дослідження вторинних структур і поверхневого шару, в якому протікають процеси трибоактивування, що впливають на інтенсивність оксидування і захоплення, проводилися за допомогою методів зондової растрової електронної мікроскопії на установці "Camskan".

Для хімічного аналізу вторинних структур, зон локалізації їх складових використовувалася програма ZAF-4/FLS, також для вивчення стану поверхні був застосований метод дифракції електронів. Термічний аналіз порошків для наплення і покриттів виконаний на дериватографі Q-1500D.

Дослідження проводилися на електроннографі ЕМР-100. На рис. 1 наведено електроннограму від поверхні тертя композиційного покриття на основі ніхрому.

Характер дифузійного ореола свідчить, що орієнтована структура поверхні має кристалічну дисперсну будову. Це підтверджується дослідженнями хімічної мікронеоднорідності, проведеними на мікроаналізаторі "Камека" моделі MS-46.

При зіставленні відбитків, знятих у поглинених електронах і рентгенівських променях, не можливо ототожнити ділянки структури, виявлені в поглинених електронах з розподілом елементів (Cr, Ni, Al, Fe) у характеристичних рентгенівських променях. Характер розподілу елементів у рентгенівському й у поглинених електронах зображений на рис. 2.

Вимірювання інтенсивності рентгенівського випромінювання проводилися в ідентичних ділянках мікроструктури і, незважаючи на це, отримано розбіжності в хімічному складі, що також підтверджує наявність нерівноважної дрібнодисперсної структури.

Для одержання всебічної інформації при вивченні тонких поверхневих шарів, у яких протікають процеси структурно-термічного активування, додатково був використаний метод повторно-іонної масспектрії. Дана

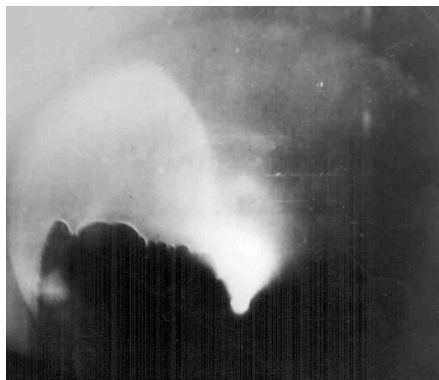


Рис. 1. Електроннограма поверхні тертя покриття на основі ніхрому

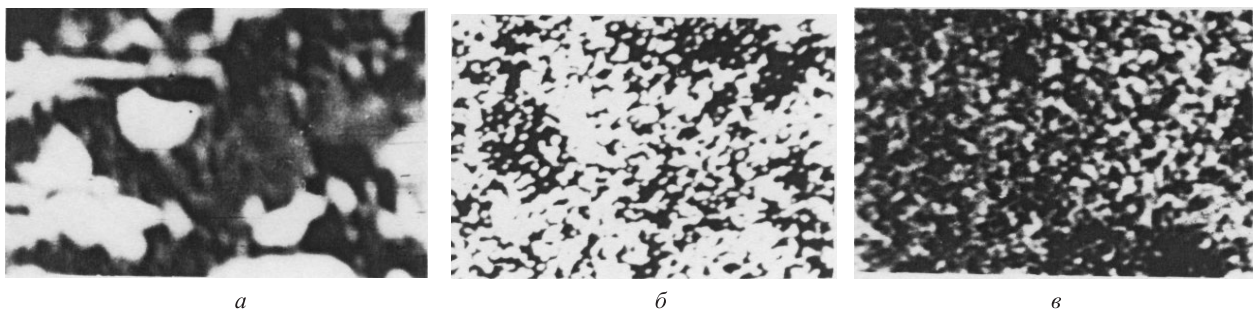


Рис. 2. Якісний мікрорентгеноструктурний аналіз покриття у струмі поглинених електронів (а), у рентгенівському характеристичному випромінюванні Cr K<sub>α</sub> (б), Ni K<sub>α</sub> (в) x650

методика дозволила проаналізувати зміну мікроструктури в тонких поверхневих шарах, установити природу фаз, їхню кристалічну структуру і параметри елементарного осередку, необхідні для ідентифікації фаз і складу в межах області їхньої однорідності.

Для підвищення чутливості використовувався динамічний режим роботи. Було підтверджено, що мікроструктура поверхневих плівок має дрібнодисперсну будову і складається із суміші фаз композиційного покриття і продуктів взаємодії з киснем повітря. За стехіометричним складом важкоактивованій комплекс має вигляд дрібнодисперсної суміші оксидів  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  і складних фаз типу хромооксидів  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . У нерівноважній чотирифазній структурі, що утворюють дрібнодисперсні оксиди, фаза  $\text{Ni}$  визначається гексагональними ґратами з параметрами  $a=0,295$  нм,  $c=0,724$  нм. Вміст шпінелі відповідає двом видам  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , що мають  $a=0,825$  нм,  $c=0,844$  нм і  $a=0,583$  нм,  $c=0,841$  нм, що розрізняються ступенем тетрагональності. Установлено появу нових структурних складових, що являють собою практично рівномірний розподіл еліпсоподібних фрагментів, що відрізняються додатковим розчиненням боридних фаз у нікелевій матриці, також відзначена присутність ультрадисперсних новоутворень, збагачених бором, типу складів  $\text{Cr}_2\text{B}$ ,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ ,  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  і  $\text{CrB}$ , структуру яких визначають атоми бора, що утворюють тверді підґрати з вираженими зв'язками В-В, крім того, визначена наявність складних боридних фаз, легованих нікелем типу  $(\text{Cr}, \text{Ni})_4\text{B}_5$ ,  $(\text{Cr}, \text{Ni})_4\text{B}_3$  і інтерметалідних з'єднань типу  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{NiAl}_2$ ,  $\text{NiAl}$ , а також фаз твердих розчинів на основі моноалюмініду нікелю. Крім того, наявність борного ангідриду ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), що утвориться при взаємодії вищих боридів хрому і кисню середовища, що є хімічно активною формою борної кислоти, перетворює оксиди металів у метаборати (типу  $\text{Ni}(\text{BO}_2)_2$ ). Покриття на основі нікелю, леговані залізом (12 %), хромом (до 17 %), ніобієм (до 8 %) і алюмінієм (до 2 %), є також перспективними для ряду галузей техніки, оскільки володіють як високими фізико-механічними властивостями ( $\zeta_{\text{адг}}=90\text{--}110$  МПа;  $H_{\mu}=12,0\text{--}12,5$  ГПа), так і триботехнічними характеристиками.

Як показали результати дослідження, стабільні фази в покритті являють собою  $\gamma$ -фаза на основі  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , що має ГЦК-структуру, частки якої являють собою сферичну форму і когерентно пов'язані з матрицею, і  $\beta$ -фаза, склад якої відповідає  $\text{Ni}_3$ , що характеризується упорядкованою ромбічною структурою, що має форму пластин некогерентних з вихідним твердим розчином. Установлено наявність у покритті  $\gamma$ -фази, що має тетра-

гональну упорядковану структуру зі співвідношенням  $c/a=2,043$  з включеннями у формі дисків з вираженими полями пружних змін. Таким чином, утворення упорядкованих когерентних з матрицею  $\gamma$ - і  $\gamma$ - фаз сприяє істотному зміцненню покриттів. При цьому, на нашу думку, найбільший ефект досягається за рахунок наявності  $\gamma$ -фази, що пов'язано як з упорядкуванням у структурі самої фази, так і з наявністю полів пружних змін навколо її часток.

Мікроструктура поверхневих плівок складається із суміші хімічних сполук структурних компонентів покриття з киснем повітря. З теорії дифракції відомо, що дифузійні ореоли відповідають ультрадисперсній структурі. Наявність текстурних максимумів свідчить про спрямовану орієнтацію елементів ультрадисперсної структури. При цьому, як показали дослідження, структура складається з кристалів, орієнтованих у напрямку вектора швидкості, розмірами порядку декількох міжатомних. Отримані результати погоджено не тільки з експериментальними даними, але і відповідають сучасним уявленням про природу ультрадисперсного стану твердих тіл [10].

Взаємодія активованих поверхонь тертя з киснем навколишнього середовища обумовлює утворення гетерофазних тонкоплівкових структур. Таким чином, у результаті протікання комплексу фізико-хімічних і механічних явищ, обумовлених активуючим фактором пружно-пластичної деформації, вихідна поверхнева структура покриттів змінюється після перетворень. Унаслідок цих перетворень, закономірності і характер яких визначаються режимами тертя, на контактних поверхнях формуються вторинні структури, що характеризують необоротний залишковий стан поверхневих шарів. Використовуючи експериментальні результати, уявлення про розміри частинок і кількості дефектів, процеси диспергування й орієнтації, дані про роль проміжних і кінцевих станів тонкоплівкових структур, можна запропонувати гіпотетичну схему механізму формування поверхневих плівок вторинних структур. Розміри, геометрія розташування, внутрішня будова, хімічний і фазовий склад вторинних структур можуть бути різними.

На підставі досліджень кінетики механізмів утворення і властивостей трансформованих поверхневих плівок було визначено існування двох основних типів вторинних структур: першого типу, що являють собою тверді розчини окиснювачів у металах, і другого типу – хімічні сполуки нестехіометричного складу.

При збільшенні питомої роботи тертя має місце перехід від вторинних структур першого типу до

структур другого типу. Рушійна сила адаптації матеріалів при терті обумовлена енергетичною доцільністю перебудови поверхневої структури контактних шарів у стійку термодинамічну найвигіднішу форму. Перебудова структури відбувається в напрямку максимального зміцнення й орієнтації щодо вектора переміщення, у результаті чого контактна зона гранично здрібнена і складається з орієнтованих кристалічних областей, що мають субмікроскопічні розміри за товщиною і мікроскопічні уздовж поверхні.

При цьому протікання комплексу взаємозалежних термодинамічних явищ, ініційованих фрикційним нагріванням і контактним тиском, обумовлює твердофазні топомічні реакції і процеси механохімічного легування, що включають ущільнення, розмелювання дисперсоїда з частинками оксидів, інтерметалідів в умовах аномального протікання адсорбції, дифузії і хімічних поверхневих реакцій, що не суперечить висновкам праці [11]. Швидкість процесів збільшується з ростом температури і зменшенням розмірів частинок. Процес протікає до утворення за даних умов тертя компактних багатофазних тонкоплівкових вторинних структур, що володіють високою об'ємною щільністю, практично із суцільним міжчастинковим контактом.

Електронографічні дослідження високодисперсних гетерогенних тонкоплівкових структур, що утворюються на поверхнях тертя випробовуваних покриттів, показали, що вони не відповідають як перенасиченим

твердим розчинам кисню в металах, так і хімічним сполукам нестехіометричного складу. А за своєю будовою близькі до структури дисперсно-зміцненого композиційного матеріалу. Як відомо, такі структури мають унікальне сполучення високої пластичності і міцності, мають високу стабільність даних характеристик у часі. Дисперсні включення, що являють собою інтерметаліди, бориди, алюмініди, оксиди металів, що входять до складу покриттів, мають розміри від 10 до 25 нм, характер їхнього розподілу стрічний з вираженою орієнтацією в напрямку вектора швидкості ковзання. Ця обставина є підтвердженням того, що при формуванні вторинних структур вирішальну роль відіграють процеси структурної активації.

Важливою характеристикою триботехнічних матеріалів є коефіцієнт тертя, який визначає ступінь втрати енергії у вузлах тертя. Залежність коефіцієнтів тертя від швидкості ковзання випробовуваних детонаційних покриттів суттєво змінюється при проведенні термічної обробки покриттів. Термічну обробку покриттів проводили при температурі 1250 °С протягом 24 год.

Термічні та теплофізичні властивості покриттів після термообробки підвищились більш ніж в 2,5 рази, тріщин навколо сліду від індентора стало значно менше, що свідчить про збільшення тріщиностійкості покриття. На рис. 3 представлені дефрактограми проведеного рентгенофазового аналізу покриттів після напилення і термообробки.

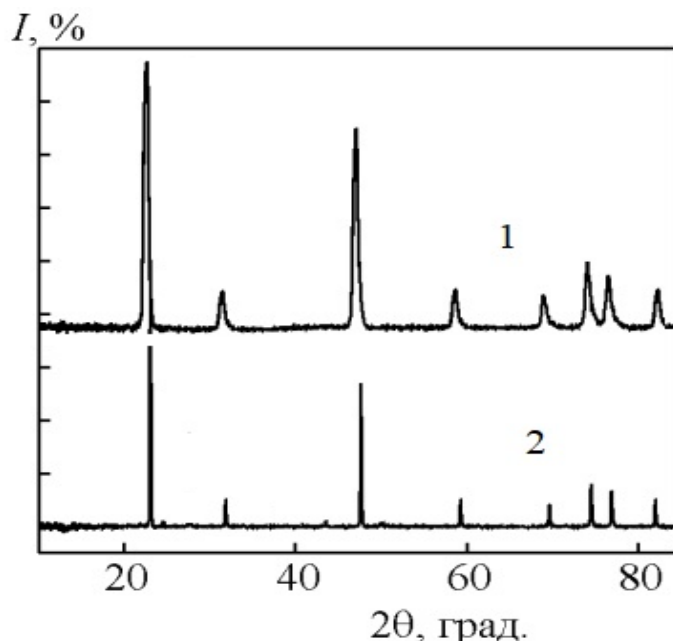


Рис. 3. Дифрактограма покриттів після напилення (1) та термообробки (2)

На рис. 4 наведені розрахункові криві залежності температуропровідності і коефіцієнта теплопровідності зразків покриттів від температури в діапазоні 20 – 800 °С. Бачимо, що теплопровідність зразка після термообробки значно вище, ніж у зразка після напилення. За даними рентгенофазового аналізу і електронної мікроскопії структура покриттів після напилення неоднорідна, поєднує в собі області з різним фазовим складом, наявними мікротріщинами та порами.

Необхідно відмітити, що теплопровідність зразків після напилення, практично не залежить від режимів напилення та початкового стану порошкового матеріалу. Даний факт пов'язаний з неупорядкованістю кристалічної структури матеріалу підложки та мікроструктури самого покриття. У зразків покриття після термообробки теплопровідність значно збільшується у зв'язку зі зменшенням розміру зерна фаз покриття та зростанням упорядкованості структури покриття.

**Висновки.** Експериментальні результати показали, що досліджувані матеріали покриттів не менш зносостійкі ніж традиційні тверді сплави типу ВК і здатні підвищити експлуатаційну стійкість і надійність деталей, працюючих в умовах тертя. При додатковій термічній обробці покриттів істотно зростає їх теплопровідність, що дає можливість їх використовувати у вузлах з підвищеними температурними режимами роботи. Подальші дослідження покриттів, поданих у даній роботі, будуть спрямовані на визначення закономірностей їхнього зношування як в умовах підвищених навантажень і температур, так і наявності різного типу оливо, поверхнево-активних речовин твердих мастил.

ЛІТЕРАТУРА:

1. *Основы трибологии* / Под ред. А.В. Чичинадзе. // М.: Машиностроение. – 2001. – 664с.
2. Пинчук В. Кинетика упрочнения и разрушения поверхностного слоя металлов при трении / В. Пинчук, С. Короткевич // Саарбрюкен: LAP. – 2013. – 180с.
3. Шевеля В. В. Трибохимия и реология износостойкости / В.В. Шевеля, В.П. Олександренко // Хмельницький: ХНУ, 2006. – 278 с.
4. Yanzhong W. Wet Friction-Elements Boundary Friction Mechanism and Friction Coefficient Prediction / W. Yanzhong, W. Bin, W Xiangyu // Tribology in Industry. – 2012. – Vol. 34, № 4. – P. 198-205.
5. В.П. Бабак Конструкційні та функціональні матеріали / В.П. Бабак, Д.Ф. Байса, В.М. Різак та ін.// К.: Техніка. – 2003 – 344с.
6. *Основы механики и технологи композиционных материалов* / Г.Е. Фрегер, М.Д. Аптекарь, Б.Б. Игнатъев и др. // К.: Аристей. – 2004. – 524с.
7. V.P. Babak Thermal barrier coatings on niobium-based alloys structural materials / V.P. Babak, V.V. Shchepetov, T.T. Suprun, O.V. Kharchenko, S.D. Kharchenko// Mechanics and Advanced Technologies, P86, №2. – 2019. — С.44-60.
8. Щепетов В.В. Износостойкость детонационных покрытий из порошков Ni-Al-Si, Ni-Al-B в условиях граничной смазки / В.В Щепетов, В.Х. Кадыров // Порошковая металлургия, №11. – 1999. – С. 74-77.
9. Белоцкий А.В., Куницкий Ю.А. Структура и свойства быстрозакалённых сплавов. – К.: КПИ, 2002. – 130с.
10. Харченко Е.В. Технологические факторы формирования аморфных детонационных покрытий системы Zr-Al-B / Проблемы тертя та зношування, № 59. – 2013. – С.98-103.
11. Недайборщ С.Д. Сопротивление износу детонационных покрытий Cr-Si-B в экстремальных условиях трения / С.Д. Недайборщ, С.С. Бись // Вісник ХНУ, №6. – 2013. – С.20-24.

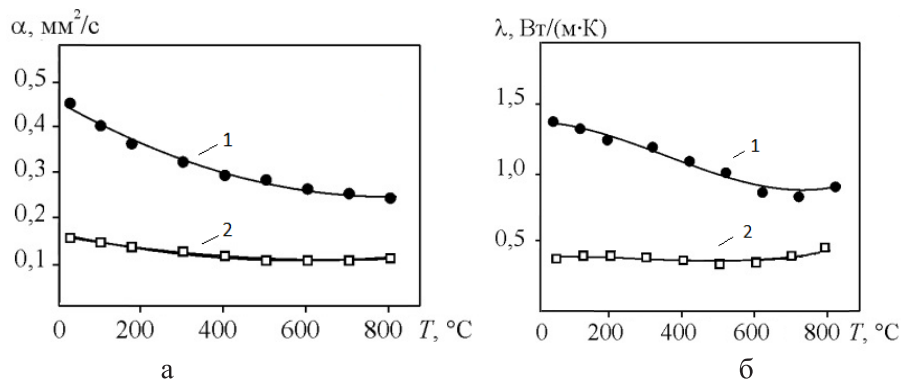


Рис. 4. Температурні залежності (1 – після термообробки; 2 – після напилення): а – температуропровідності, б – коефіцієнта теплопровідності зразків

**STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF COATINGS, OBTAINED BY DETONATION GAS SPRAYING**

**Kharchenko S.D.**

*Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine, 2a, M. Kapnist str., Kyiv, 03057, Ukraine*

<https://doi.org/10.31472/ttpe.4.2020.2>

The thermophysical properties and wear resistance of materials are influenced, firstly, by the structure and phase composition of their surface layer and, secondly, by the secondary structures formed. The evolution of the processes of mechanochemical adaptation determines the formation of secondary structures of the first and second types on the friction surfaces, and their formation is carried out under the cooperative influence of deformation, heating and diffusion. It can be considered reliable that the process is accompanied by the dispersion of the surface layer structure and the formation, as a result of compaction and sintering, of protective films that reduce the shear resistance.

It is shown that when studying the relationship between the fracture resistance of composite detonation coatings, their structure, phase composition, thermophysical properties, the influence of external factors that determine the operational stability of friction units, the leading value determines the choice of research methods. The capabilities of the methods and equipment used largely determine the depth and likelihood of ideas about the processes occurring during contact interaction.

It was confirmed that the microstructure of the surface films has a finely dispersed structure and consists of a mixture of phases of the composite coating and products of interaction with air oxygen. According to the stoichiometric composition, the difficultly activated complex has the form of a finely dispersed mixture of oxides  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , NiO and complex phases such as chromoxides  $NiCr_2O_4$ . The presence of texture maxima testifies to the directional orientation of the elements of the ultradispersed structure, while the structure consists of crystals oriented in the direction of the velocity vector with sizes of the order of several interatomic ones.

Electron diffraction studies of highly dispersed heterogeneous thin-film structures formed on the friction surfaces of the test coatings showed that they do not correspond to both supersaturated solid solutions of oxygen in metals and chemical compounds of non-stoichiometric composition. And in their structure they are close to the structure of a dispersion-hardened composite material.

Dispersed inclusions, which are intermetallic compounds, borides, aluminides, metal oxides included in the composition of the coatings, have sizes from 10 to 25 nm, the nature of their distribution is opposite with a pronounced orientation in the direction of the sliding velocity vector. This circumstance confirms that the processes of structural activation play a decisive role in the formation of secondary structures. The dependence of the friction coefficients on the sliding speed of the tested detonation coatings changes significantly during heat treatment of the coatings.

Heat treatment of the coatings was carried out at a temperature of 1250 °C for 24 hours. Thermal and thermophysical properties of coatings after heat treatment increased more than 2.5 times. The cracks around the indenter track became significantly less, which indicates an increase in the crack resistance of the coating. The thermal conductivity of the samples after spraying is practically independent of the spraying modes and the initial state of the powder material. This fact is associated with the disorder of the crystal structure of the substrate material and the microstructure of the coating itself. In the coating samples after heat treatment, the thermal conductivity significantly increases due to a decrease in the grain size of the coating phases and an increase in the ordering of the coating structure.

References 11, figures 4.

**Key words:** friction, wear, structure, structural-phase composition, chemical composition, mechanochemical processes, alloying elements.

1. *Fundamentals of tribology* / Ed. A.V. Chichinadze. // M.: Mechanical Engineering. – 2001. – 664p.

2. *Pinchuk V.*, Kinetics of hardening and destruction of the surface layer of metals during friction / V. Pinchuk, S. Korotkevich // Saarbrücken: LAP. – 2013. – 180p.

3. *Shevela V.V.* Tribochemistry and rheology of wear resistance / V.V. Shevel, V.P. Oleksandrenko // Khmel'nisky: KhNU, – 2006. – 278p.

4. *Yanzhong W.* Wet Friction-Elements Boundary Friction Mechanism and Friction Coefficient Prediction / W. Yanzhong, W. Bin, W. Xiangyu // Tribology in Industry. – 2012. – Vol. 34, No. 4. – P. 198-205.

5. *V.P. Babak* Constructions and functional materials / V.P. Babak, D.F. Baysa, V.M. Rizak and others. // K.: Technics. – 2003 – 344p.

6. *Fundamentals of mechanics* and technology of composite materials / G.Ye. Freger, M.D. Pharmacyry, B.B. Ignatiev and others // K.: Aristey. – 2004. – 524p.

7. *V.P. Babak* Thermal barrier coatings on niobium-based alloys structural materials / V.P. Babak, V.V. Shchepetov, T.T. Suprun, O.V. Kharchenko, S.D. Kharchenko // Mechanics and Advanced Technologies, P86, No. 2. – 2019. – P.44-60.

8. *Shchepetov V.V.* Wear resistance of detonation coatings made of Ni-Al-Si, Ni-Al-B powders under boundary lubrication conditions / V.V. Shchepetov, V.Kh. Kadyrov // Powder metallurgy, no. – 1999. – P.74-77.

9. *Belotskiy A.V., Kunitskiy Yu.A.* Structure and properties of rapidly quenched alloys. – К.: KPI, 2002. – 130p.

10. *Kharchenko E.V.* Technological factors of the formation of amorphous detonation coatings of the Zr-Al-B system / Problems of grating and business, No. 59. – 2013. – P.98-103.

11. *Nedayborshch S.D.* Resistance to wear of detonation coatings Cr-Si-B in extreme friction conditions / S.D. Nedayborshch, S.S. Bis // Bulletin of KhNU, №6. – 2013. – P.20-24.

*Отримано 22.09.2020*

*Received 22.09.2020*