

УДК 621.793.722

Е. В. ХАРЧЕНКО

*Национальный авиационный университет, Украины*

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ АМОРФНЫХ ДЕТОНАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Zr-Al-B

*Исследованы основные технологические факторы формирования покрытий системы Zr-Al-B с аморфной структурой при детонационно-газовом напылении.*

**Ключевые слова:** *аморфная структура, детонационно-газовое напыление, аморфные сплавы, износостойкость, упрочнение.*

**Вступление.** В отличие от технического уровня разработки, объективно сохраняющейся в процессе производства, свойства износостойкости обеспечиваются главным образом на этапе изготовления деталей, что определяет её практически полную зависимость от технологии. Качество упрочнения коренным образом зависит от уровня применяемых технологий.

При испытаниях аморфизированных покрытий близкого фазового состава, нанесённых различными методами напыления, установлено, что наиболее высокой износостойкостью обладают детонационные покрытия [1; 2; 3].

Процесс кристаллизации аморфных покрытий, обуславливает их эксплуатационные возможности, и в значительной мере зависит от технологических особенностей процесса напыления. Совмещение преимуществ аморфных материалов с эффективностью детонационного метода позволяет комплексно решить задачу создания узлов и оборудования с повышенными функциональными характеристиками [4].

Решению научных и прикладных вопросов, обуславливающих формирование качественных аморфных покрытий, посвящены теоретические и экспериментальные исследования в нашей стране и за рубежом. Однако, актуальность проблемы не снята, как отдельными публикациями, так и иллюстрационными материалами и докладами, нет единой научной точки зрения на рациональные диапазоны технологических параметров, обеспечивающих формирование и сохранение аморфного состояния покрытий, отсутствует алгоритм использования циклов и рабочих газов, типов напыляемых материалов, кроме того, имеющиеся технологии получения аморфных детонационных материалов в значительной мере являются гипотетическими и противоречивыми. Таким образом, существенный разрыв между прикладными результатами в целом и диспропорция в развитии обеспечивающих их технологиях, несомненно, затрудняет практическое использование уже имеющихся в этой области достижений.

**Цель работы.** В связи с вышеизложенным, целью данной работы является исследование технологических условий формирования покрытий системы Zr-Al-B с аморфной структурой, при детонационно-газовом напылении.

**Методика исследований.** Структура детонационных покрытий, аморфных в частности, при напылении порошковыми материалами помимо общих признаков, имеет и существенные отличия, обусловленные технологическими особенностями. Основная причина в том, что покрытия разнятся по абсолютным значениям и соотношению кинетической и тепловой энергий.

В работе с позиции термодинамического анализа рассмотрены условия формирования аморфных покрытий, в основу которых положена структурно-энергетическая интерпретация процесса. Методика термодинамического подхода к оценке и описанию состояния покрытий, базируется на законах, лежащих в основе термодинамики.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Детонационное напыление можно классифицировать как закалку металла из жидкого состояния [5]. Степень аморфизации материала покрытия (объемное содержание аморфной фазы) оценивается теоретическим путем, рассматривая на едином температурно-временном поле относительное расположение кривых охлаждения и термокинетической диаграммы. Напыленные частицы имеют полностью аморфную структуру, если, как известно, кривая охлаждения огибает ветвь диаграммы, соответствующей пренебрежимо малой кристаллической фазе, равной  $10^{-6}$ . При сдвиге кривых охлаждения вправо, частицы имеют аморфно-кристаллическую либо полностью кристаллическую структуру.

В работе [6], принимая во внимание кинетику аморфизации кристаллических фаз при постоянстве частоты и линейной скорости роста, определено время, необходимое для их образования. Преобразовав полученное соотношение с учетом результатов [7] получим уравнение, по которому можно рассчитать кривые «время-температура-превращение», а по координатам точки минимальной устойчивости переохлажденной расплава определить величину критической скорости.

В случае детонационного напыления, включающего нагрев материала, его перенос к подложке и соударение, это условие можно представить в виде температурной зависимости:

$$T_0 = T_n + \Delta T_{\text{нагр}} - \Delta T_{\text{пер}} + \Delta T_{\text{уд}} \geq T_m$$

где  $T_0$  – температура частиц в начальный момент охлаждения на основе;  $T_n$  – начальная температура материала перед напылением;  $\Delta T_{\text{нагр}}$  – прирост температуры частиц после взаимодействия с продуктами сгорания;  $\Delta T_{\text{пер}}$  – прирост температуры частиц при их движении за срезом ствола;  $\Delta T_{\text{уд}}$  – прирост температуры частиц при их соударении с основой;  $T_m$  – температура плавления напыляемого материала.

При формировании аморфного покрытия (при  $V \geq V_{\text{кр}}$ ) определяющими являются тепловые процессы взаимодействия напыленного материала с основой. Однако покрытие формируется наращиванием быстрозакалённых частиц, и при постепенном увеличении толщины покрытия частицы охлаждаются через напыленный слой. Поэтому значения скоростей охлаждения являются функцией толщины покрытий.

Данные физико-математического моделирования [8] позволили выделить две группы факторов, влияющих на образование аморфной структуры в детонационных покрытиях.

К первой относятся: толщина напыляемых частиц, температура основы и степень совершенства контакта между напыленной частью и основой.

Ко второй – исходная температура расплавленных частиц, теплофизические свойства материала основы, толщина покрытия.

Для разработки технологии нанесения аморфизированных детонационных покрытий обозначенные общие факторы необходимо дополнить результатами теоретического анализа аморфизации покрытий с учетом технологических особенностей детонационно-газового напыления:

– рассмотрение высокотемпературного газового потока как результата диссоциации компонентов горючей смеси;

- цикличности процесса;
- относительных скоростей в двухфазном потоке, высокой химической активности продуктов детонации;
- высокой вероятности взаимодействия частиц в жидком состоянии при формировании единого слоя;
- повышение температуры частиц при соударении с основой и т.д.

Вследствие того, что поток продуктов детонации образуется в результате химической реакции между составляющими детонирующей смеси в заданном объеме, его параметры определяются непосредственно реагирующими компонентами, их соотношением, объёмом. Полный тепловой эффект химической реакции  $Q$  распределяется на нагрев стенок объема  $Q_1$ , напыляемых частиц  $Q_2$ , основы  $Q_3$ , на потери в окружающую среду  $Q_4$ , где каждая из составляющих описывается в соответствии с законами теплообмена и теплопередачи.

Исходя из физических условий аморфизации, желательно чтобы  $Q_3 = 0$ . В условиях детонации  $Q_3$  можно существенно снизить за счет дистанции напыления. Но при этом в действительности повышается  $Q_4$ . Потери можно минимизировать, если для оценки  $Q$  как оптимального с точки зрения идеальной аморфизации напыляемых частиц будем считать, что весь тепловой эффект должен распределиться на нагрев частиц и стенок объема (ствола). Такой подход правомерен, так как в данном случае удастся избежать потерь динамического напора в окружающую среду, который благоприятно сказывается на аморфизации материала [9].

Изменение внутренней энергии единицы массы продуктов детонации при движении в канале ствола отражено в работе [10; 11]. Однако оно не учитывает тепловой эффект нагрева частиц. Таким образом, с учетом  $Q_2$  зависимость внутренней энергии  $E_{нд}$  от длины ствола и его диаметра принимает вид:

$$E_{нд} = (Q - Q_2) \exp\left(-\frac{pl}{2d_c}\right)$$

где  $p$  – коэффициент сопротивления (зависит от шероховатости трубы);  $l$  – путь, пройденный газом в стволе;  $d_c$  – диаметр ствола;

Тепловой поток  $q_{\Sigma}$  продуктов детонации характеризуется коэффициентом теплообмена и безразмерным параметром – числом Нуссельта [12]. Выразив тепловой поток через динамическую вязкость и внутреннюю энергию продуктов детонации, можно определить минимальное время нахождения частиц в стволе до достижения температуры плавления. Иными словами, по тепловому потоку продуктов детонации можно определить оптимальную длину ствола, позволяющую для данного аморфизирующегося материала реализовать проплавление частицы в момент выхода детонирующей смеси из ствола. Законы распределения скорости газа и температуры в струе, а также концентрации примесей в двухфазном потоке, каким является струя несущая мелкодисперсные частицы напыляемого материала, изложены в работе [13].

Если обозначить концентрацию частиц в двухфазном потоке над площадкой  $S$  как  $C$ , а скорость их движения –  $V$ , то число  $n$  частиц, которые могут упасть за единицу времени на поверхность  $S$ , определится как  $n = CVS$ . Следовательно,

время падения двух частиц на элементарную площадку  $S$  составит  $\tau_0 = \frac{1}{CVS}$ . В соответствии с [14] для любого поперечного сечения в основном участке струи:

$$\frac{C}{C_m} = \left( \frac{V}{V_m} \right)^{0.5}; \quad \frac{V}{V_m} = \left( 1 - \left( \frac{X}{R} \right)^{1.5} \right)^2 \quad (1)$$

где  $C_m$  – концентрация частиц на оси двухфазного потока;  $V_m$  – скорость на оси потока;  $\frac{X}{R}$  – безразмерная координата точек поперечного сечения струи ( $-1 \leq \frac{X}{R} \leq 1$ ).

Учитывая, что через любое поперечное сечение струи проходит ежесекундно постоянное число частиц, произведение  $C_m V_m$  можно выразить через секундный расход материала в единицу времени  $C_m V_m = \frac{Q(x)}{G}$ , тогда (1) приобретает вид:

$$\frac{dS}{S} = \frac{Q}{G} \left( 1 - \frac{\pi S}{2S_0} \right) \left[ 1 - \left( \frac{x}{R} \right)^{1.5} \right]^3 d\tau. \quad (2)$$

Пусть  $\xi = \frac{S}{S_0}$  – относительная площадь формирования покрытия частицами

без взаимного термического влияния. Тогда выражение (2) запишется:

$$\frac{d\xi}{\left( 1 - \frac{\pi}{2} \xi \right) \xi} = \frac{Q(\tau)}{G} \left[ 1 - \left( \frac{x}{R} \right)^{1.5} \right]^3 d\tau$$

Из выражения (2) для данного материала с секундным расходом  $Q(\tau)$  и радиусом рассеивания  $R$  можно определить долю покрытия, получаемого частицами без взаимного термического влияния:

$$\int_0^{\tau_3} Q(\tau) d\tau = \left[ \left( 1 - \frac{X}{R} \right)^{1.5} \right]^3 G \int_0^{S_0} \left[ \left( 1 - \frac{\pi}{2} \xi \right) \xi \right]^{-1} d\xi \quad (3)$$

Выражение (3) позволяет определить расход порошка в связи с обеспечением максимальной скорости охлаждения напыленных частиц, и с учетом теплового потока в единицу времени. Вместе с тем, уравнение изначально включает величину  $S$  – площадь взаимодействия между металлической основой и напыленной частицей, которая также значительно влияет на скорость охлаждения.

Известно большое число работ о взаимодействии частиц с основой и описанием установившегося объема деформированной частицы, однако они основаны на предположении, что взаимодействие проходит с гладкой поверхностью. В действительности, взаимодействие частиц имеет место с шероховатой поверхностью, будь то после абразивной обработки с начальной высотой микрошероховатости  $K_n$  или после затвердевания ранее напыленных частиц с установившейся высотой микрошероховатости  $K_c$ . Причем оговаривается, что в условиях стабильного осаждения частиц узкой фракции, установившаяся высота микрошероховатости  $K_c$  будет постоянной, в этом случае  $K_c$  оценивается как:

$$K_c = \frac{100\nu_q}{V_q}$$

где  $\nu_q$  – кинематическая вязкость жидкого материала частицы;  $V_q$  – исходный объем частицы.

В итоге эффективную площадь теплоотвода можно оценить по формуле:

$$S_{эфф} = \frac{1}{2K_c} \left( 3V_o \frac{3V_o}{\pi + 2K_c^3} \right)^{0.5}$$

где  $V_o$  – объем деформированной частицы.

Если ввести параметр аморфизации  $f(K_a)$  как отношение высоты оставшейся частицы к эффективной площади теплоотвода, в зависимости от скорости напыляемых частиц, то производная по скорости в зависимости от скорости подлёта частиц к основе даст экстремум  $f(K_a)$ . Скорость будет оптимальной с точки зрения аморфизации напыляемого материала:

$$\frac{df(K_a)}{dV_u} = 0 \quad (4)$$

Величина  $V_u$ , полученная из выражения (4) даст оптимальные технологические параметры детонационного напыления:

$$\frac{V_u}{C_{no}} = \left( \frac{8L_3}{3 \frac{C^{0.5}}{K_1 K_2} \cdot \frac{\rho_u d_u}{\rho_o}} \right)^{0.5}$$

где  $L_3$  – глубина загрузки напыляемого материала;  $V_u$  – исходный объем частицы;  $C_{no}$  – скорость звука в продуктах детонации;  $K_1$  – коэффициент аэродинамического сопротивления напыляемых частиц;  $K_2$  – коэффициент потерь динамического напора из-за трения продуктов сгорания о стенки ствола и сопротивления частиц;  $d_u$  – диаметр частицы;  $\rho_o$  – плотность взрывчатой смеси в исходном состоянии.

**Выводы.** На основе теоретического анализа условий получения детонационных поверхностных слоёв можно выделить основные технологические факторы, определяющие возможность получения аморфизированных покрытий при детонационно-газовом напылении:

– для полного расплавления частиц: тепловой эффект химической реакции, длина ствола и его диаметр, размер частиц порошка;

– для эффективности теплоотвода (скорости охлаждения напыляемых частиц): диаметр частиц, динамический напор продуктов детонации, глубина загрузки порошка в ствол;

– для оптимального химического взаимодействия с продуктами детонации: глубина загрузки, тепловой эффект химической реакции, химический состав продуктов детонации, химическая активность напыляемого материала.

Таким образом, на основании изложенных теоретических выкладок основные технологические факторы, обусловившие условия формирования покрытий системы Zr-Al-B со структурой, содержащей до 80 % аморфной фазы, были рассчитаны аналитически и апробированы экспериментально.

#### Список литературы.

1. Судзуки К. Аморфные материалы/ Кигаку//.–2005.– №9. –С.560–571.
2. Мирошниченко И.С. Вопросы формирования метастабильных структур сплавов/ И.С. Мирошниченко.– Днепропетровск.: ДГУ, 2008. –228 с.
3. Костецкий Б.И. Трение, смазка и износ в машинах/Б.И.Костецкий.— К.: Техника, 1970. — 396 с.

4. Научные основы прогрессивной техники и технологий/[В. А. Авдеевский, А. Ю. Ишлинский, И. Ф. Образов и др.]. – М.: Машиностроение, 2005. –376 с.
5. Астахов Е.А. Влияние детонационных покрытий на механические свойства изделий/ Е.А. Астахов // Автоматическая сварка.-2004.-№6-С.56-58.
6. Скаков Ю.А. Затверждение в условиях сверхбыстрого охлаждения/ Ю.А.Скаков, В.С. Крапошин // Металловедение и термическая обработка металлов. –1990. – №13. –С.3–78.
7. Прокошин А.Ф. Быстрозакалённые металлы/ А.Ф.Прокошин. –М.: Машиностроение, 2001. –472с.
8. Недайбош С. Д. Математичне моделювання впливу технологічних та експлуатаційних факторів на формування детонаційних покриттів /С. Д.Недайборш// Вісник черкаського державного технологічного університету. –2010. –№4. –С.166–173.
9. Ильин А.И. Стеклообразные структуры подвергнутые действию высокоэнергетических пучков/ А.И.Ильин, В.С. Крапошин // Поверхность. Физика, химия, механика. –1991. –№6. –С.5–16.
10. Иванов Е.М. Влияние двухфазности газового потока на прогрев частиц и качество газотермического покрытия/ Е.М. Иванов // Защитные покрытия на металлах. – 1999. –Вып.2. –С.21–23.
11. Гавриленко Т.П. Анализ детонационно-газового нанесения порошковых покрытий/ Т.П. Гавриленко, Ю.А. Николаев// Вопросы использования детонации в технологических процессах. Изд-во АН СССР, 1990. –С.5–19.
12. Астахов Е.А. Исследование процесса фазообразования при детонационном напылении композиционных порошков/ Е.А. Астахов // Автоматическая сварка. –2003. – №9. –С.29–31.
13. Фролов Ю.В. Детонация конденсированных и газовых систем/ Ю.В. Фролов. – М.: Наука, 1990. –318с.
14. Ткаченко Ю.Г. Износостойкие твердосплавные покрытия/ Ю.Г. Ткаченко, С.Ю. Шаривкер, Е.А. Астахов //Порошковая металлургия, 2005. –№7/8. –С.45–49.

Стаття надійшла до редакції 12.02.2013

*О. В. ХАРЧЕНКО*

#### **ТЕХНОЛОГІЧНІ ФАКТОРИ ФОРМУВАННЯ АМОРФНИХ ДЕТОНАЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ Zr-Al-B**

Досліджено основні технологічні чинники формування покриттів системи Zr-Al-B з аморфною структурою при детонаційному-газовому напыленні.

**Ключові слова:** аморфна структура, детонаційно-газове напылення, аморфні сплави, зносостійкість, зміцнення.

*О. V. KHARCHENKO*

#### **TECHNOLOGICAL FACTORS OF AMORPHOUS DETONATION COATINGS FORMATION IN Zr-Al-B SYSTEM**

Were investigated the basic technological factors of forming coatings Zr-Al-B with amorphous structure with detonation-gas spraying. Consider the conditions formation of amorphous coatings which builds on the structural and energetic interpretation of the process. On the basis of these theoretical calculations, the main technological factors have been calculated analytically and verified experimentally.

**Key words:** amorphous structure, detonation-gas spraying, amorphous alloys, durability, hardening.

**Харченко Елена Васильевна** – ассистент кафедры Технологий аэропортов Национального авиационного университета, olena80@ukr.net.