

УДК 621.793.7

Е. К. ФЕНЬ, В. Н. ПАЩЕНКО

Национальный технический университет Украины «КПИ»

КРИТЕРИАЛЬНОЕ ОБОБЩЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМИ МЕТОДАМИ

Представлены научные разработки математических моделей для определения основных физико-механических свойств газотермических покрытий, которые получены детонационным и сверхзвуковым плазменным напылением износостойких покрытий с разным химическим составом и их процентным соотношением между собой в них компонентов.

Ключевые слова: математические модели, физико-механические свойства, газотермические покрытия.

Вступление. Развитие современной техники характеризуется постоянным ростом разного рода нагрузок на поверхностные слои деталей и конструкций изделий. Особенно это касается изделий, которые работают в экстремально-тяжёлых условиях: например, деталей авиационной техники. На поверхности указанных объектов действуют высокие температуры, агрессивная внешняя среда, знакопеременные нагрузки и т.п. Решение проблемы повышения стойкости поверхностей деталей и конструкций к различным внешним и внутренним факторам лежит в плоскости нанесения специальных покрытий из материалов, которые имеют повышенные физико-механические свойства.

Хорошие результаты для улучшения физико-механических свойств покрытий показывают такие методы газотермического напыления, как детонационный и сверхзвуковой плазменный. Покрытия, полученные данными методами, имеют высокую прочность сцепления с основой (до 100 МПа); незначительную пористость (0,5–1 %); однородную структуру; высокую износостойкость (6–13 мм³/км·см²) и жароизносостойкость (до 2,0 г/м² при 1100 °С за 6 часов испытаний) материала покрытия; твёрдость по Бринелю $HB = 440\text{--}650$, а по Роквеллу 67–71 HRA; микротвёрдость $H_{\mu} = 6,2\text{--}7,0$ ГПа для эвтектических структур.

В то же время нанесение таких покрытий является очень затратным процессом, который требует применения сложного оборудования, дорогих дефицитных материалов, высококвалифицированного персонала, применения сложных методов исследования.

Постановка задачи. Существенное удешевление и ускорение разработки и внедрения износостойких и жароизносостойких газотермических покрытий может дать создание системы критериальных сравнений, которые бы связывали физико-механические свойства применяемых материалов и условия формирования покрытий из них.

Многолетние работы по созданию износостойких и жароизносостойких газотермических покрытий, нанесённых на детали и конструкции авиационной техники, и изучение их физико-механических свойств после напыления позволили предложить такого типа критериальные уравнения, которые дают возможность предварительно определить, какие свойства в покрытиях можно ожидать и получать, и существенно упростить процесс разработки и отработки технологий их напыления.

Стабільність і повторюваність властивостей таких покриттів в процесі науково-дослідницьких робіт по напыленню вищеуказаними методами, створюють передумови для проведення такої роботи.

Фізико-механічні властивості матеріалів газотермічних покриттів взяті з [1–7].

Математичне моделювання. Розглянемо докладно критеріальні рівняння (математичні моделі) основних фізико-механічних властивостей покриттів, які дозволяють заздалегідь визначити подальше застосування їх для відновлення і зміцнення деталей і конструкцій авіаційної техніки, а також і інших галузей техніки.

Твердість покриття (H_v). При розгляді твердості матеріала покриття необхідно враховувати наступні фактори, які впливають на твердість: склад компонентів матеріала покриття, їх кількість і % співвідношення між собою; будова решіток даних компонентів і їх спотворення; густина компонентів матеріала покриття; атомні сили матеріалів покриття і їх відстань між собою, а також енергію зв'язу атомів; прикладана навантаження.

Функцію твердості матеріала покриття можна виразити рівнянням

$$H_v = \sum_1^n \psi \Delta Q K_p \left(\frac{r \rho_{от}}{2 \pi l_a K_\alpha} \right) P,$$

де n – кількість компонентів, що входять до складу матеріала покриття; ψ – функція будови решітки досліджуваного матеріалу, $\exp(K_p \rho_k)$; K_p – коефіцієнт будови решітки речовини ($K_p = 1-2$): ГЦК-решітка – 2, ОЦК – 1, ГПУ – 1,633; r – радіус дії атомних сил матеріалу, нм; $\rho_{от}$ – відносна густина матеріала покриття (ρ_n/ρ_k), г/см³: ρ_n – густина досліджуваного матеріала покриття, г/см³, а ρ_k – густина компактного матеріала покриття, г/см³; l_a – відстань між атомами матеріала покриття, нм; K_α – коефіцієнт спотворення кристалічної решітки матеріала покриття твердофазними включеннями ($K_\alpha = l/l_a$); l – відстань між атомами компактного матеріала покриття, нм; P – прикладана навантаження на індентор в процесі вимірювання твердості, МПа; ΔQ – енергія зв'язу атомів (всіх компонентів) кристалічної решітки, Дж/моль:

$$\Delta Q = \frac{CQ^3 \Delta T K_\tau^2}{\Delta H^2 \Delta T^2},$$

де $C=1,8544$ – const [8]; Q – поверхнева енергія, Дж/кмоль; ΔT – температура охолодження, K (т.е. різниця температур матеріала покриття при нагріві його в процесі газотермічного напылення і охолодження його до кімнатної температури); K_τ – коефіцієнт % вмісту кожного компонента в матеріалі; ΔH – теплова функція об'єму кристалічної решітки, Дж/моль [1–7].

Розходження в значеннях твердості покриття після напылення і при розрахунках з допомогою математичної моделі становить $\pm 3-6,5$ %.

Коефіцієнт термічного розширення покриття (К.Т.Р.). При визначенні К.Т.Р. (α_1) матеріала покриття велике впливають на нього: кількість компонентів матеріала покриття; коефіцієнти будови решіток даних компонентів; модуль еластичності; температура; об'єм матеріала покриття; межа міцності матеріала покриття.

К.Т.Р. материала покрытия зависит от физических свойств самого исследуемого материала, а также температурных условий, при которых ведётся измерение. Функцию К.Т.Р. материалов газотермических покрытий можно выразить уравнением

$$K_{\text{тр}} = \frac{K_p \sum_1^n E \beta (T_{\text{max}} - T_0) \sigma}{(1 - \mu)},$$

где K_p – коэффициент строения решётки вещества ($K_p = 1-2$); n – число компонентов входящих в состав материала покрытия; E – модуль упругости материала покрытия, МПа; β – коэффициент объёмного расширения ($\beta = \Delta V/V\alpha T$): ΔV – объём материала покрытия после нагрева до T_{max} , см³; V – объём материала покрытия при комнатной температуре T_0 , см³; α – коэффициент линейного теплового расширения материала покрытия, $10^{-6} \cdot K^{-1}$; T_{max} – максимальная температура измерения, К; T_0 – комнатная температура, К; σ – предел прочности материала покрытия, МПа; μ – коэффициент Пуассона.

Расхождение в значениях К.Т.Р. покрытия после напыления и при расчетах с помощью математической модели составляет $\pm 1-6\%$.

Прочность сцепления покрытия с основой ($\sigma_{\text{сц}}$). На прочность сцепления покрытия влияют следующие факторы: количество и состав материала покрытия; метод обработки подложки перед нанесением покрытия; время обработки и площадь покрытия; степень наклепа, поверхностная энергия подложки после обработки и напыления покрытия; среда и многое другое.

Прочность сцепления материала покрытия с основой выражается уравнением:

$$\sigma_{\text{сц}} = \sum_1^n M_n,$$

где n – количество составных частей; M_n – составные части, влияющие на прочность сцепления.

Рассмотрим подробнее составные части данного процесса. Так степень наклепа поверхности подложки после дробеструйной обработки можно выразить уравнением

$$P_n = \frac{\pi d}{4} V \rho K_k P \frac{1}{3} \tau \frac{L}{S},$$

где d – диаметр ствола дробеструйной установки, см; V – скорость частиц дроби (корунда) в струе воздуха, см/с; ρ – плотность частиц дроби (корунда), г/см³; K_k – коэффициент использования дроби (корунда); P – давление воздушного потока, МПа; τ – время обработки, с; L – расстояние полёта дроби (корунда) от среза ствола дробеструйной установки до детали, см; S – площадь обрабатываемой детали, см².

Тогда прочность сцепления материала покрытия с основой можно выразить уравнением

$$\sigma_{\text{сц}} = 1 - \exp \left\{ \frac{-f\tau}{\exp \left[3 \left(\xi - \frac{\sigma}{E} \right) \frac{\Delta P}{K_\alpha T} \right]} \right\},$$

где f – частота колебания атомов покрытия, Гц; τ – время колебания атомов, нс; ξ – относительное удлинение, при котором межатомная связь теряет устойчивость и разрывается, нм; σ – приложенное напряжение (т.е. сила удара напыляемых частиц), МПа; E – модуль Юнга, МПа; ΔP – давление парохимической реакции, МПа;

K_α – отношение К.Т.Р. материала основы к К.Т.Р. материала покрытия; T – температура формирования покрытия, K .

Относительная прочность сцепления ($\sigma_{\text{сц}}^0$) материала покрытия к прочности сцепления компактного материала основы описывается уравнением

$$\sigma_{\text{сц}}^0 = VSK_d\sigma_{\text{сц}}\rho,$$

где V – скорость деформации ($V = l/l_0$) за время колебания атомов, см/с; где: l – глубина лунок наклёпанного материала подложки после дробеструйной обработки, мм, а l_0 – общая глубина лунок материала подложки после напыления, мм; S – площадь сцепления, см²; K_d – коэффициент скорости деформации и температуры при её прохождении; $\sigma_{\text{сц}}$ – прочность сцепления компактного материала покрытия с основой, МПа; ρ – плотность среды, г/см³.

Реакцию химического взаимодействия (V_0) можно найти из уравнения

$$V_0 = D\Delta E,$$

где D – коэффициент диффузии материала покрытия по объёму зерна ($D = K_x \exp(-E_Q/RT)$, см²/с); K_x – коэффициент химической реакции; E_Q – энергия активации, Дж/г·атом; R – газовая постоянная; T – температура покрытия при напылении газотермическими методами, K ; ΔE – энергия диссоциации газообразного материала, Дж/моль.

Количество продиффундировавшего вещества (Δm) покрытия в основу или наоборот, находим из уравнения

$$\Delta m = D\Delta m\tau/S,$$

где D – коэффициент диффузии материала покрытия или основы по объёму зерна, см²/с; Δm – общее изменение массы, г; τ – время диффузии, с; S – площадь, продиффундировавшего материала покрытия в основу, см².

Кинетику роста оксидной плёнки можно выразить уравнением

$$\delta = K_i \exp \frac{(-\Delta E)}{RT} \frac{\tau^{\frac{1}{2}}}{\rho},$$

где δ – толщина оксидной плёнки, мм; K_i – экспериментальный коэффициент; ΔE – энергия активации образования оксида, Дж/г·атом; R – газовая постоянная; T – температура, K ; τ – время образования оксидной плёнки, с; ρ – плотность газовой среды, г/см³.

Скорость переноса материала (V) через оксидную плёнку равняется скорости увеличения веса покрытия, и её можно выразить уравнением

$$V = D(\Delta a/\Delta \delta) = \Delta m/\Delta \tau,$$

где D – коэффициент диффузии материала покрытия по объёму зерна, см²/с; Δa – прирост толщины покрытия, мм; $\Delta \delta$ – прирост оксидной плёнки, мм; Δm – прирост веса покрытия, г; $\Delta \tau$ – время прироста веса материала, с.

Само увеличение веса объема покрытия (m) можно выразить уравнением

$$1/m = [D(a_1 - a_2)/2RT\Delta \theta]^{1/2} \cdot \tau,$$

где a_1 и a_2 – толщина покрытия при определённом времени исследования и начальная толщина покрытия, мм; $\Delta \theta$ – прирост объёма покрытия, см³.

Как видно из приведенных выше уравнений, расчет прочности сцепления покрытия с основой довольно сложный процесс и однозначно его сложно описать.

Жаростойкость покрытия ($R_{ж}$). На жаростойкость покрытия большое влияние оказывают следующие физические параметры: модуль упругости покрытия; температура испытаний; диффузия материалов покрытия между собой и

основой; плотность материала покрытия; площадь покрытия и его шероховатость; время испытаний.

Жаростойкость покрытий можно выразить уравнением

$$R_{ж} = ETPC_p\sigma_n D\rho\alpha_1 K_n S\tau\chi,$$

где E – модуль упругости материала, МПа; T – температура измерения, K ; P – давление пара окружающей среды при напылении, МПа; C_p – теплоёмкость материала покрытия, Дж/кмоль· K ; σ_n – поверхностное натяжение покрытия, МПа; D – коэффициент диффузии материала покрытия по объёму зерна, см²/с; ρ – плотность материала, г/см³; α_1 – К.Т.Р. материала покрытия, 10⁻⁶· K^{-1} ; K_n – коэффициент шероховатости поверхности материала покрытия; S – площадь поверхности покрытия, см²; τ – время испытания, с; χ – коэффициент химического потенциала, г/см²·с.

Расхождение в значениях жаростойкости покрытия после напыления и при расчетах с помощью математической модели составляет $\pm 3-8\%$.

Термостойкость покрытия (R_T). При рассмотрении термостойкости следует учесть следующие факторы: коэффициент теплопроводности и К.Т.Р. материала покрытия; прочность при растяжении; форма материала покрытия; химическая коррозия; время термоциклирования; химическая стойкость материала покрытия, плотность покрытия и т.п.

Термостойкость материала покрытия можно выразить уравнениями

$$R_T = \frac{\lambda \sigma_p}{\alpha_1 \xi} \Phi \chi,$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м· K ; σ_p – предел прочности при растяжении, МПа; α_1 – К.Т.Р. материала покрытия, 10⁻⁶· K^{-1} ; ξ – коэффициент сжимаемости, а также прочности при растяжении, МПа; Φ – фактор формы образца ($\Phi = 1-1,3$); χ – коэффициент химической коррозии, г/см²; или уравнением:

$$R_T = \frac{\sigma_p (1 - \mu) \xi}{\alpha_1 E} \Phi,$$

где σ_p – максимальное напряжение разрушения, МПа; μ – коэффициент Пуассона; E – модуль упругости Юнга, МПа.

Величину σ_p определяли по формуле:

$$\sigma_p = C_p \rho \lambda T_n K_R K_p,$$

где C_p – теплоёмкость материала, Дж/кмоль· K ; ρ – плотность материала, г/см³; T_n – температура нагрева, K ; K_R – коэффициент термоциклирования (испарения и зарастания дефектов), т.е. количество термоциклов при нагреве и охлаждении; K_p – коэффициент строения решётки материала покрытия ($K_p = 1-2$).

Температура нагрева (T_n) и время (τ), при термоциклировании связаны между собой уравнением

$$\Delta T = \left(1 - \frac{\exp(K_\Delta \tau)}{2K_\lambda}\right) \frac{Q_K \alpha_1 K_\theta}{\lambda \rho K_I},$$

где K_Δ – коэффициент теплообмена подложка – покрытие, Вт/м·с· K ; τ – время термоциклирования, с; K_λ – коэффициент температуропроводности, К/см·с; Q_K – количество тепла в поверхностной зоне контакта, Вт (ккал/см²); K_I – интегральный коэффициент излучения материала, Вт/см².

Коэффициент испарения (K_θ) определяется по формуле

$$K_{\theta} = \frac{S K_{Ra}}{(mRT)^2 \frac{1}{\delta} P},$$

где S – площадь поверхности покрытия, см²; K_{Ra} – коэффициент шероховатости покрытия; m – масса покрытия, г; R – газовая постоянная; T – температура испытания, К; P – давление пара окружающей среды при термоциклировании, МПа; δ – толщина слоя покрытия, см.

Расхождение в значениях термостойкости покрытия после напыления и при расчетах с помощью математической модели составляет ± 5 –6 %.

Коррозионная стойкость покрытия (K_{χ}). На коррозионную стойкость большое влияние оказывают следующие факторы: среда; химический состав и физические свойства материала покрытия, плотность материала покрытия; температура испытаний; коэффициент теплопроводности и диффузии материала покрытия; адгезия и когезия; время испытаний.

Коррозионная стойкость выражается уравнением

$$K_{\chi} = C_p \rho \lambda T K_c W_A D \tau \chi S,$$

где C_p – теплоёмкость материала покрытия, Дж/кмоль·К; ρ – удельная плотность материала покрытия, г/см³; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м·К; T – рабочая температура, К; K_c – коэффициент рабочей среды; W_A – работа адгезии, которую можно выразить уравнением

$$W_A = \sigma_{\text{пн}}(1 - \cos\theta),$$

где $\sigma_{\text{пн}}$ – межфазовое поверхностное натяжение, Мпа; θ – угол смачивания; D – коэффициент диффузии материала покрытия по объёму зерна, см²/с; τ – время испытания, с; χ – коэффициент химической коррозии, г/см²·с; S – площадь корродирующей поверхности, см².

Скорость коррозии (V) определяется уравнением

$$V = [(1 - \mu) \cdot n / K_A \approx \sum_1^n D / \delta (n_{\text{oc}} - n)].$$

где μ – коэффициент Пуассона; n – концентрация материала в объёме покрытия; K_A – коэффициент коррозионной стойкости, г/см²·с; D – коэффициент диффузии материала покрытия по объёму зерна, см²/с; δ – толщина пограничного корродирующего слоя, мм; n_{oc} – концентрация координирующего материала на разделе поверхность – окружающая среда; τ – время переноса материала, ч.

Расхождение в значениях коррозионной стойкости покрытия после напыления и при расчетах с помощью математической модели составляет ± 4 –6 %.

Остаточное напряжение в покрытии ($\sigma_{\text{он}}$). При исследовании остаточных напряжений материала покрытия следует обратить внимание на следующие физические свойства покрытия: модуль упругости; К.Т.Р.; температура исследования; коэффициент Пуассона; форма материала покрытия.

Для газотермического покрытия остаточное напряжение ($\sigma_{\text{он}}$) выражается уравнением

$$\sigma_{\text{он}} = \frac{E \alpha_1}{(1 - \mu) \Delta T K_{\phi}},$$

где: E – модуль упругости материала, МПа; α_1 – К.Т.Р. материала покрытия, $10^{-6} \cdot \text{К}^{-1}$; μ – коэффициент Пуассона; ΔT – максимальный мгновенный перепад температур в поперечном сечении покрытия, при напылении и охлаждении, К; K_{ϕ} –

коэффициент формы покрытия (отношение площади поверхности покрытия к площади напыляемой детали).

Для покрытия с деталью, остаточное напряжение выражается уравнением

$$\sigma_{\text{он}} = \xi E_c$$

где ξ – относительная деформация ($\xi = (\delta - \delta_n)/\delta_n$); δ – толщина детали, мм; δ_n – толщина покрытия, мм; E_c – энергия связи между покрытием и деталью ($E_c = K_d/K_n$) Дж/кмоль; K_d – К.Т.Р. детали, $10^{-6} \cdot K^{-1}$; а K_n – К.Т.Р. покрытия, $10^{-6} \cdot K^{-1}$.

Глубина (L) остаточных напряжений в детали оценивается уравнением

$$L = (2\vartheta \Delta K_E / V)^{1/2},$$

где ϑ – объём покрытия, см³; ΔK_E – коэффициент температуропроводности материала покрытия, К/см·с; V – скорость нагрева, см·К/с.

Расхождение в значениях остаточных напряжений покрытия после напыления и при расчетах с помощью математической модели составляет ± 1 %.

Износ покрытий при фреттинге. Износ при фреттинге материалов покрытий в данной работе не рассматривался, так как данная модель, разработанная Н. Л. Голего и его сотрудниками в КИИГА, подробно приведена в работе [9].

Выводы. Исходя из вышеизложенного материала, результаты расчетов с помощью математических моделей и экспериментальные данные физико-механических свойств газотермических покрытий (твёрдость, К.Т.Р., прочность сцепления с основой, жаростойкость, термостойкость, коррозионная стойкость, остаточное напряжение), отличаются между собой всего в пределах $\pm 1-8$ %, в зависимости от исследуемых свойств покрытий и метода их получения. Это свидетельствует о правильном выборе методов разработки математических моделей для определения физико-механических свойств газотермических покрытий, полученных детонационным и сверхзвуковым плазменным методами, предназначенных для упрочнения и восстановления деталей и конструкций авиационной и другой техники.

Список литературы

1. Физико-химические свойства элементов: Справочник / Под редакцией член-корр. АН УССР Г.В. Самсонова. – К.: Наукова думка, 1965. – 807 с.
2. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под редакцией член-корр. АН УССР Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1969. – 456 с.
3. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочное издание / Под редакцией Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
4. Х. Дж. Гольдшмидт. Сплавы внедрения. Вып. I/ Перевод с английского С.Н. Горина и Б.А. Клыпина // Под редакцией д-ра техн. наук Чеботарёва Н.Т. – М.: Мир, 1971. – 424 с.
5. Х. Дж. Гольдшмидт. Сплавы внедрения. Вып. II/ Перевод с английского С.Н. Горина и др. // Под редакцией д-ра техн. наук Чеботарёва Н.Т. – М.: Мир, 1971. – 464 с.
6. Сопrotивление материалов. Деформация и разрушение: Справочное пособие. Часть I/ Под редакцией академика НАНУ В.Т. Трошенко. – К.: Наукова думка, 1993. – 287 с.
7. Сопrotивление материалов. Деформация и разрушение: Справочное пособие. Часть II/ Под редакцией академика НАНУ В.Т. Трошенко. – К.: Наукова думка, 1993. – 701 с.
8. ГОСТ 2999-59. Методы испытания, измерение твёрдости алмазной пирамидой (по Виккерсу).
9. Голего Н.Л. Фреттинг-коррозия металлов / Н.Л. Голего, А.Я. Алябьев, В.В. Шевеля. – К.: Техніка, 1974. – 270 с.

С. К. ФЕНЬ, В. М. ПАЩЕНКО

**КРИТЕРІАЛЬНЕ УЗАГАЛЬНЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ ГАЗОТЕРМІЧНИХ ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ
ВИСОКОШВИДКІСНИМИ МЕТОДАМИ**

Представлені наукові розробки математичних моделей, для визначення основних фізико-механічних властивостей газотермічних покриттів, які отримані детонаційним та надзвучковим плазмовим напиленням зносо- та жаростійких покриттів з різним хімічним складом, і їх відсотковим відношенням між собою в них компонентів.

Ключові слова: математичні моделі, фізико-механічні властивості, газотермічні покриття.

E. K. FEN, V. M. PASHCHENKO

**CRITICAL GENERALIZATION OF PHYSICAL-MECHANICAL
PROPERTIES OF GASOTHERMIC COATINGS,
RECEIVED BY SUPERSONIC METHODS**

In this work it is represented the scientific workouts of mathematical models for determination of basic physical-mechanical resistant properties of coatings coverings which was received by D-gun and supersonic plasma jet methods for wear- and heat resistance materials of coatings with different properties chemical composition and their percent contents at these components. This mathematical models and the experimental facts different each other at limit $\pm 1-8\%$. This work is evidence for correctly chosen methods of workouts of mathematical models for defining physical-mechanical resistant properties of gasothermic coatings.

Key words: mathematical models, physical-mechanical properties, gasothermic coatings.

Фень Евгений Константинович – канд. техн. наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораториями кафедры инженерия поверхности Сварочного факультета НТУУ «КПИ».

Пащенко Валерий Николаевич – канд. техн. наук, доцент кафедры инженерии поверхности Сварочного факультета НТУУ «КПИ».