

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІНСТИТУТ ТЕХНІЧНОЇ ТЕПЛОФІЗИКИ НАН УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

Харченко Олена Василівна

УДК 621.891

**«ЗАКОНОМІРНОСТІ ОПОРУ ЗНОСУ АМОРФНО-КРИСТАЛІЧНИХ  
ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ Zr-Al-B»**

Спеціальність 05.02.04 – тертя та зношування в машинах

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело  
\_\_\_\_\_ О.В. Харченко

Науковий керівник: Щепетов Віталій Володимирович, доктор технічних наук,  
професор

Київ – 2020

## АНОТАЦІЯ

*Харченко О.В.* Закономірності опору зносу аморфно-кристалічних покриттів системи Zr-Al-B. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.04 „Тертя та зношування в машинах”. – Національний авіаційний університет, Київ, 2020.

Робота присвячена встановленню закономірностей формування напруженого стану, тертя та зношування аморфно-кристалічних покриттів в парах тертя.

У роботі наведено закономірності формування аморфно-кристалічних покриттів. Обґрунтовано вибір компонентів та підібрано основні технологічні параметри формування аморфно-кристалічних покриттів Zr-Al-B.

Проведено аналіз літературних даних щодо розробок, пов'язаних з отриманням нового класу промислових матеріалів, так званих аморфно-кристалічних матеріалів, що відрізняються від традиційних покращеними властивостями та великим потенціалом можливостей.

Типовими представниками аморфно-кристалічних матеріалів є сплави перехідних металів з бором, що отримані газотермічними методами, зокрема детонаційно-газовим. Однією з важливих переваг детонаційно-газового методу напилення покриттів, є можливість формування аморфно-кристалічного покриття на поверхні напилювання до декількох міліметрів. Продуктивність процесу та можливість використання серійного обладнання відкривають перспективи отримання нового класу покриттів для захисту традиційних металевих матеріалів від зовнішнього впливу і формування шарів зі спеціальними властивостями.

Разом з тим, ряд науково-технічних і практичних питань, пов'язаних з отриманням аморфно-кристалічних покриттів залишаються новими та не вирішеними, перш за все це обґрунтований вибір складу покриття, які мають відносно високу стабільність аморфно-кристалічного стану в заданому температурно-часовому інтервалі дослідження кінетичних факторів аморфізації, що вимагає систематичного вивчення їх триботехнічних властивостей, а також

вплив структурно-фазового складу та напруженого стану на поверхневу міцність і опір руйнуванню при терті за відсутності мастильного матеріалу.

Отже, використання детонаційно-газового методу, та визначення оптимальної початкової композиції дало можливість отримати аморфно-кристалічні покриття з контрольованим відсотковим вмістом аморфної фази.

Встановлено, що формування в покриттях аморфно-кристалічної структури можливо при протіканні фазових перетворень в умовах, перешкоджаючих в певній мірі зародженню та росту кристалічної фази, зокрема, швидкого охолодження на поверхні деталі.

Показано, що швидке охолодження покриття забезпечується не тільки фізичним відведенням тепла і зменшенням товщини шару, але й ступенем переохолодження рідкої фази, тобто, її низькою температурою і високою рідкоплинністю. Фізико-хімічні фактори утворення аморфно-кристалічної структури – це велика різниця в атомних радіусах компонентів та міцність хімічних зав'язків між розчинником і розчиненим елементом.

Шляхом застосування сучасних комплексних методів фізико-хімічного аналізу, проведено дослідження якості поверхневих шарів, в яких проходять процеси активації при навантаженні тертям, що обумовлюють інтенсивність механохімічних процесів, градієнти пружно-пластичної деформації, температуру, рівень активування та ряд додаткових явищ, що в кінцевому рахунку визначає ведучий вид зношування.

Проведено випробування розроблених аморфно-композиційних покриттів за програмою, яка включає визначення триботехнічних параметрів в залежності від змін швидкості ковзання, навантаження в парах тертя за відсутності мастильного матеріалу.

Встановлено закономірності структуроутворення та зносостійкості детонаційних аморфно-кристалічних покриттів і впливу легованих елементів на діапазони і рівні трибохімічного зносу, на підставі чого обґрунтовано використання покриття системи Zr-Al-B. Результатом є зниження коефіцієнтів

тертя, інтенсивності зношування, підвищення поверхневої міцності покриттів і, як наслідок, покращення ефективності і якості їх експлуатації.

Порошки для формування аморфно-кристалічних покриттів системи Zr-Al-B отримано методом механохімічного синтезу, який сприяє оптимальному формуванню фракційного складу порошкового матеріалу. Результатом застосування процесу механохімічного синтезу є композиційний порошок, що представляє собою однорідну ультрадисперсну суміш всіх складових компонентів.

Випробування матеріалів на тертя та зношування з нанесеними аморфно-кристалічними покриттями системи Zr-Al-B проведено на універсальній машині тертя УМТ-1 за загальноприйнятою методикою, по торцевій схемі кільцевих зразків, яка дозволяє моделювати роботу трибосполучень в умовах тертя та забезпечує  $K_{вз} \approx 1$  при підвищених швидко-навантажувальних параметрах.

Дослідження загальної структури зразків аморфно-кристалічних детонаційних покриттів, проведено на металографічних шліфах за стандартизованою методикою. За допомогою оптичного металографічного мікроскопу МИМ-8 виконано металографічні дослідження зразків, що дало можливість виявити характер і вид руйнування на поверхні зразків, рівень їх припрацювання, якість поверхні тертя та встановити можливість подальшої придатності зразків для досліджень.

Важливим критерієм оцінки окремих структурних складових і тонких приповерхневих шарів є визначення мікротвердості аморфно-кристалічних покриттів, що дозволяє визначити опір пластичному вдавлюванню в поверхню твердого індентора, який характеризує зміни властивості поверхневих шарів при терті. Дослідження здійснено вдавлюванням алмазного індентора навантаженням 0,5Н на мікротвердомірі ПМТ-3.

Методом мікрорентгеноспектрального аналізу на рентгенівському дифрактометрі ДРОН встановлено хімічний склад аморфно-кристалічної поверхні зразків, різних включень та фаз. Використання даних методів дозволяє аналізувати наявність аморфної структури, а також дрібнодисперсні зерна

детонаційних покриттів, та дослідити ступінь хімічної неоднорідності речовини і тонких сполучень різних фаз й кількісного розподілу хімічних елементів в них.

В роботі розроблено математичну модель впливу експлуатаційних і технологічних факторів на формування аморфно-кристалічних детонаційних покриттів. Шляхом проведення серії експериментів дано оцінку адекватного впливу технологічних факторів на формування аморфно-кристалічних покриттів, та визначено найбільш значимі фактори та їх рівні варіювання, які прийняті після формалізації.

Наведено закономірності формування зносостійких аморфно-кристалічних покриттів. Обґрунтовано вибір компонентів та підібрано основні технологічні параметри формування аморфно-кристалічних покриттів Zr-Al-B. Встановлено, що варіювання вмісту компонентів покриття обумовлює зміни фізико-механічних властивостей поверхневої зони і оптимальний вміст компонентів відповідний максимальним значенням показників поверхневої міцності при терті, відповідає співвідношенню (мас.%): Zr - 60%, Al - 25%, B - 12%.

За даними рентгенівського аналізу встановлено, що склад покриттів відрізняється від складу порошку, що напилюється, за рахунок структурних і фазових перетворень при взаємодії компонентів в умовах надшвидкого охолодження. Матеріал покриття має беззеренну структуру, яка виключає недосконалість кристалічної будови (границі зерен, дислокації, дефекти упаковки). Проте, є деякі локальні ділянки з мікрокристалічною будовою, які на рентгенограмах візуалізуються окремими лініями, що відповідають гратці  $\alpha$ -Zr, крім того, в аморфній матриці помітні зони з усередненими значеннями до 0,5-1,5 мкм, які збагачені бором і є ультрадисперсними включеннями фаз типу  $ZrB_2$ ,  $AlB_2$ . Навантаження тертям при швидкості ковзання до 1,3 м/с обумовлює помітні зміни структурного стану приповерхневого шару, які характеризуються утворенням неоднорідностей розміром порядку 15-35 нм.

Наведено результати досліджень рівня напруженого стану аморфно-кристалічних покриттів системи Zr-Al-B. Дано оцінку рівню технологічних

залишкових напруг, а також розподілу залишкових напруг за товщиною детонаційного покриття.

Показано, що характер розподілу напружень по товщині істотно залежить від структури матеріалів, в одних переважають напруження стиснення, в інших - розтягування зі значним зближенням в абсолютних значеннях. Найбільш сприятливим розподілом з точки зору експлуатаційних властивостей володіють аморфно-кристалічні покриття на основі цирконію, на поверхні яких існують напруження стиснення величиною до 130 МПа, що монотонно зменшуються по товщині, і на глибині близько 150 мкм наближаються до нуля.

Показано, що однією з найбільш доступних і ефективних в умовах виробництва технологічних операцій мінімізації залишкових напружень, яка не потребує дорогого обладнання, а безпосередньо пов'язана з наявністю технології є термічна обробка, а саме, відпал, в результаті якого змінюється їх величина і характер розподілу. Зміна рівня і розподілу напружень в результаті термічної обробки тим помітніше, чим вище температура відпалу. Відпал досліджуваної партії зразків проведено при температурах 250°C і 300°C.

Проведено випробування з визначення оптимальної товщини аморфно-кристалічних покриттів, що відповідає максимальній зносостійкості, в результаті яких доведено, що оптимальна товщина аморфно-кристалічного покриття, яка сприяє найменшому зносу, лежить в межах 150-200 мкм. Наведені результати досліджень інтенсивності зношування аморфно-кристалічних покриттів оптимальної товщини (пара Zr-Al-B – сталь 45), які пройшли відпал при температурі 250°C протягом 30 хв. з послідовним повільним охолодженням, а також аналогічних покриттів перед термічною обробкою.

За результатами експериментальних досліджень встановлено, що аморфно-кристалічні покриття після термічної обробки (відпалу) мають більш ніж у 2,5 рази меншу інтенсивність зношування, ніж ті ж покриття без термічної релаксації. Таким чином, можна значно знизити залишкові напруження, які мають негативний вплив на зносостійкість аморфно-кристалічних покриттів, шляхом термічної обробки, що має позитивний вплив на їх експлуатаційну надійність.

При цьому слід зауважити, що для підвищення експлуатаційної надійності слід контролювати, щоб при нанесенні покриттів на поверхню деталей рівень залишкових технологічних напружень був мінімальний. *Ключові слова:* аморфно-кристалічні композиційні покриття, тертя, зношування, технологічні та експлуатаційні параметри, пари тертя.

Основні результати дисертаційних досліджень опубліковані в 13 наукових працях.

## ANNOTATION

*Kharchenko O.V.* Wear resistance regulations of the Zr-Al-B system amorphous crystalline coatings. – The manuscript.

The thesis for obtaining a candidate of engineering degree in major 05.02.04 - machine friction and wear. - National Aviation University. - Kyiv, 2020.

The thesis is devoted to establishing the laws of stress state formation, friction and wear of amorphous crystalline coatings in friction pairs.

The regularities of amorphous crystalline coatings formation are presented in the paper. The choice of components is substantiated and the basic technological parameters of formation of Zr-Al-B amorphous crystalline coatings are selected.

The analysis of literary data is carried out for developments related to the production of a new class of industrial materials, the so-called amorphous crystalline materials, which differ from the traditional improved properties and great potential.

Typical representatives of amorphous crystalline materials are alloys of transition metals with boron, obtained by gas-thermal methods, in particular detonation-gas. One of the important advantages of the detonation gas coating method is the possibility of forming an amorphous crystalline coating on the surface of the coating up to several millimetres. Process efficiency and the ability to use standard equipment open the prospect of obtaining a new class of coatings to protect traditional metal materials from external influences and the formation of layers with special properties.

However, a number of scientific, technical and practical issues related to obtaining amorphous-crystalline coatings remain new and unsolved, first of all it is a reasonable

choice of the composition of the coatings, which have a relatively high stability of the amorphous-crystalline state at a given temperature-time the interval of study of kinetic factors of amorphization, which requires a systematic study of their tribotechnical properties, as well as the influence of structural-phase composition and stress state on surface strength and fracture resistance during friction with lack of lubricant.

Therefore, the use of the detonation gas method and the determination of the optimal initial composition made it possible to obtain amorphous crystalline coatings with a controlled percentage of the amorphous phase.

It is established that formation in coatings of amorphous-crystalline structure is possible under the course of phase transformations under conditions that impede to a certain extent the origin and growth of the crystalline phase, in particular, rapid cooling on the surface of the workpiece.

It is shown that rapid cooling of the coating is ensured not only by the physical removal of heat and reduction of the thickness of the layer, but also by the degree of supercooling of the liquid phase, ie, its low temperature and high liquidity. The physicochemical factors of the formation of an amorphous crystalline structure are the large difference in the atomic radii of the components and the strength of the chemical bonds between the solvent and the dissolved element.

Through the application of modern complex methods of physical and chemical analysis, the quality of surface layers, which undergo processes of activation under friction loading, which determine the intensity of mechanochemical processes, gradients of elastic-plastic deformation, temperature, level of activation, and a number of additional phenomena, are ultimately conducted determines the leading type of wear.

The tests developed amorphous-composite coatings on the program, which includes determining tribotechnical parameters change depending on sliding speed, load in pairs friction without lubricant.

The patterns of structure formation and wear resistance of detonation amorphous crystalline coatings and the influence of doped elements on the ranges and levels of tribochemical wear have been established, which substantiates the use of Zr-Al-B coating. The result is a reduction in the coefficients of friction, the intensity of wear, an



increase in the surface strength of coatings and, as a consequence, an improvement in the efficiency and quality of their operation.

Powders for the formation of amorphous crystalline coatings of the Zr-Al-B system are obtained by the method of mechanochemical synthesis, which contributes to the optimal formation of the fractional composition of the powder material. The result of applying the process of mechanochemical synthesis is a composite powder, which is a homogeneous ultra-fine mixture of all constituent components.

Testing of materials for friction and wear with the deposited amorphous crystalline coatings of the Zr-Al-B system was carried out on the universal friction machine UMT-1 according to the conventional method, according to the end scheme of annular samples, which allows simulating the work of tribulations in terms of friction and provides  $K_{B3} \approx 1$  at high speed loading parameters.

The study of the general structure of the samples of amorphous-crystalline detonation coatings was carried out on metallographic sections using a standardized method. Using the optical metallographic microscope MIM-8, metallographic studies of the samples were performed, which made it possible to identify the nature and type of destruction on the surface of the samples, the level of their working, the quality of the friction surface and to establish the possibility of further suitability of the samples for research.

An important criterion for the evaluation of individual structural components and thin surface layers is to determine the microhardness of amorphous crystalline coatings, which allows determining the resistance to plastic indentation in the surface of a solid indenter, which characterizes the changes in the properties of surface layers during friction. The study was performed by indentation of a diamond indenter with a load of 0.5N on a PMT-3 microhardness meter.

The method of microanalysis diffractometer DRON determined the chemical composition of the surface amorphous-crystalline samples of different inclusions and phases. Using these methods allows to evaluate amorphous structure and fine grain detonation coatings, and to investigate the degree of heterogeneity of chemical

substances and subtle combinations of different phases and quantitative distribution of chemical elements in it.

The mathematical model of the influence of operational and technological factors on the formation of amorphous crystalline detonation coatings is developed. Through a series of experiments evaluated the adequate technological factors influence the formation of amorphous-crystalline coatings, and certainly the most important factors and their level variation, taken after formalization.

The regularities of formation of wear-resistant amorphous-crystalline coatings are given. The choice of components is substantiated and the basic technological parameters of formation of amorphous crystalline coatings Zr-Al-B are selected. It was established that the variation content component coating causes changes in physical and mechanical properties of the surface area and optimal content components corresponding maximum values of surface strength friction as the ratio (wt.%): Zr - 60% Al - 25%, - 12% .

According to X-ray analysis, it was found that the composition of coatings differs from the composition of the powder to be sprayed due to structural and phase transformations in the interaction of the components under conditions of superfast cooling. The coating material has a grain-free structure that eliminates the imperfections of the crystal structure (grain boundaries, dislocations, packaging defects). However, there are some local sections with a microcrystalline structure, which are visualized on the radiographs by separate lines corresponding to the lattice  $\alpha$ -Zr, in addition, in the amorphous matrix visible zones with averaged values up to 0.5-1.5  $\mu\text{m}$ , which are enriched with boron and are ultra-fine inclusions of  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{AlB}_2$  phases. The friction load at a sliding speed of up to 1.3 m/s causes noticeable changes in the structural state of the near-surface layer, which are characterized by the formation of inhomogeneities of the order of 15-35 nm.

The results of studies of the level of stress state of amorphous crystalline coatings of the Zr-Al-B system are presented. The level of technological residual stresses, as well as the distribution of residual stresses by the thickness of the detonation coating, are estimated.

It is shown that the nature of stress distribution in thickness depends significantly on the structure of the materials, in some the compression stresses prevail, in others the stretching with a considerable convergence in absolute values. The most favourable distribution in terms of operational properties owned amorphous-crystalline coating based on zirconium, which are on the surface tension of the compression of up to 130 MPa, which steadily reduced in thickness, and at a depth of about 150 micrometers are close to zero.

It is shown that one of the most accessible and effective in the conditions of production of technological operations of minimization of residual stresses, which does not require expensive equipment, and directly related to the presence of technology is heat treatment, namely, annealing, as a result of which their magnitude and nature of distribution changes. The change in the level and distribution of stresses due to heat treatment is more noticeable, the higher the annealing temperature. Annealing of the batch of samples was carried out at temperatures of 250°C and 300°C.

Tests have been made to determine the optimum thickness of amorphous crystalline coatings, which corresponds to the maximum wear resistance, as a result of which it is proved that the optimum thickness of the amorphous crystalline coating, which promotes the least wear, lies within 150-200 microns. The results of studies of the wear rate of the amorphous crystalline coatings of the optimum thickness (steam Zr-Al-B - steel 45), which were annealed at a temperature of 250°C for 30 min, are presented with successive slow cooling as well as analogous coatings before heat treatment.

The results of experimental studies found that amorphous-crystalline coating after heat treatment (annealing) have more than 2.5 times less intensity of wear than the same cover without heat relaxation. Thus, it is possible to significantly reduce residual stresses that have a negative effect on the wear resistance of amorphous crystalline coatings by heat treatment, which has a positive effect on their operational reliability.

It should be noted that to improve the operational reliability should be controlled so that when coating the surface detail level of residual stress process was minimal.

**Keywords:** amorphous crystalline composite coatings, friction, wear, technological and operational parameters, friction pairs.

The main results of dissertation research are published in 13 scientific papers.

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

1. Харченко Е.В. Износостойкость аморфно-кристаллических покрытий на основе циркония / Е.В. Харченко, В.В. Щепетов // Проблемы техники: наук.-вир. журн. – О.: Вид-во ОНМУ. – 2012. – №4. – С. 103-108.

2. Харченко Е.В. Технологические факторы формирования аморфных детонационных покрытий системы Zr-Al-B / Е.В.Харченко // Проблемы тертя та зношування. – 2013. – № 59. – С.98-103.

3. Харченко Е.В. Влияние технологических параметров детонационного напыления на структуру покрытий Zr-Al-B и степень их аморфизации / Е.В.Харченко, С.С.Бись // Вісник ХНУ: наук. журн. – 2013. – Вип.5. – С.75-77.

4. Харченко Е.В. Трибостойкость детонационных аморфно-кристаллических покрытий Zr-Al-B при нагружении трением / Е.В.Харченко, С.С.Бись // Вісник ХНУ. – 2013. – №6. – С24-27.

5. Бабак В.П. Изнашивание детонационных аморфно-кристаллических покрытий при нагружении трением / В.П. Бабак, Я.Н. Гладкий, Е.В. Харченко, В.В. Щепетов // Проблемы трибології. – 2014. – №3. – 28-34.

6. Features of Formation Stress State of Amorphized Detonation Coatings of the Zr-Al-B Systems / M. Pashechko , O. Kharchenko , V. Shchepetov , K. Lenik , Y. Gladkiy // Advances in Science and Technology Research Journal. – 2019. – V.13. – Is. 2. – P. 46-50. SCOPUS

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. Харченко О.В. Формування аморфних покриттів Zr-Al-B при нанесенні детонаційно-газовим методом / О.В.Харченко // Матеріали XI МНТК „АВІА-2013”. – 2013. – Т3. – С.15.5-15.8.

8. Харченко О.В. Структурообразование детонационных покрытий системы Zr-Al-B / О.В.Харченко // Матеріали 4-ї МК HighMatTech. – 2013. – С.330.

9. Харченко О.В. Аморфно-кристаллические детонационные покрытия Zr-Al-B в условиях трения / О.В.Харченко // Матеріали МНТК „Сучасні проблеми машинознавства”. – 2013. – С.10.

10. Харченко Е.В. Сопротивление износу аморфно-кристаллических детонационных покрытий системы Zr-Al-B / Е.В.Харченко // Матеріали 8-ї МК „Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий”. – 2014. – С.94.

11. Kharchenko O.V. Regularities of friction and wear amorphouscrystalline coating on the basis of zirconium / O.V. Kharchenko// THE SIXTH WORLD CONGRESS „AVIATION IN THE XXI-st CENTURY”. – 2014. – P.1.1.56-1.1.59.

12. Kharchenko O.V. Tribological problems of efficiency of machine parts / O.V. Kharchenko // The Fourteenth International Conference of Science and Technology „AVIA-2019”. – 2019. – С.17.35-17.38.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

13. Патент № 82902 України. Зносостійкий аморфний матеріал на основі цирконію; С22С 16/00/ Харченко О.В., Щепетов В.В., Яковлева М.С., Більчук Є.Ю., Євсюков Є. Ю.// Опуб. від 27.08.2013; Бюл.№ 16.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	10
РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	15
1.1. Матеріали з аморфною структурою і їх застосування в техніці.....	16
1.2. Виробництво і формування зносостійких боромісних аморфних матеріалів і покриттів.....	25
1.3. Структура і властивості аморфних матеріалів.....	33
1.4. Обґрунтування мети і наукові завдання дослідження.....	49
Висновки до розділу 1.....	51
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЗАСОБИ ВИПРОБУВАНЬ.....	52
2.1. Обґрунтування методології проведення випробувань.....	52
2.2. Методика та обладнання для отримання порошків і детонаційно-газового напilenня покриттів.....	54
2.3. Методи дослідження структури і властивостей покриттів.....	64
2.4. Математичне моделювання процесу формування детонаційних покриттів.....	67
Висновки до розділу 2.....	70
РОЗДІЛ 3. ФОРМУВАННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ АМОРФНИХ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ Zr-Al-B.....	72
3.1. Вибір і обґрунтування компонентів зносостійкого аморфно-кристалічного покриття Zr-Al-B .....	73
3.2. Вплив природи легуючих елементів на властивості покриттів на основі цирконію.....	86
3.3. Вплив технологічних параметрів детонаційного напilenня на формування детонаційних аморфно-кристалічних покриттів.....	94
Висновки до розділу 3.....	101
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРТЯ ТА ЗНОШУВАННЯ АМОРФНО-КРИСТАЛІЧНИХ ПОКРИТТІВ ПРИ ВІДСУТНОСТІ МАСТИЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ.....	103
4.1 Зносостійкість аморфно-кристалічних покриттів при терті з	

апробованими покриттями .....	103
4.2. Дослідження зносостійкості аморфно-кристалічних покриттів з авіаційними сталями.....	114
4.3. Закономірності зношування аморфно-кристалічних покриттів з антифрикційними матеріалами.....	122
Висновки до розділу 4.....	127
РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ НАПРУЖЕНОГО СТАНУ АМОРФНО-КРИСТАЛІЧНИХ ДЕТОНАЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ Zr-Al-B.....	129
5.1. Оцінка рівня технологічних залишкових напружень в парах тертя та їх вплив на зносостійкість.....	130
5.2. Зносостійкість покриттів на основі аналізу залишкових напружень.....	135
Висновки до розділу 5.....	140
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ.....	142
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	144
ДОДАТКИ.....	154

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Сучасна стратегія науково-технічного розвитку багато в чому визначається рівнем досягнень у галузі матеріалознавства. Сьогодні практично в усіх розвинених країнах великий науковий і практичний інтерес представляють розробки, пов'язані з отриманням нового класу промислових матеріалів, так званих аморфно-кристалічних матеріалів, що відрізняються особливими властивостями і великими потенційними можливостями.

Застосування аморфно-кристалічних покриттів для підвищення працездатності деталей що експлуатуються в умовах тертя, обмежується в наслідок відсутності наукових даних про закономірності процесів їх зношування, галузі раціонального техніко-економічного застосування. Крім того при загальній позитивній оцінці ефективності і доцільності використання аморфно-кристалічних покриттів їх розроблення обумовлено з одного боку, потребою практики у створенні на базі мінерально-сировинного потенціалу країни матеріалів з високими експлуатаційними трибохарактеристиками, з другого, логікою розвитку прикладних областей порошкової металургії, а саме, розширення асортименту високоякісних композицій для напилення.

Вивчені важливі прикладні аспекти отримання аморфно-кристалічних покриттів за рахунок розроблення технологічних параметрів їх детонаційно-газового напилення, які сприяли низькій пористості, зниженню кількості оксидних прошарків, високій адгезійній міцності при підвищенні кількості аморфної фази.

Успіхи у вивченні практичних проблем експлуатації вузлів тертя, що місять попереднє детонаційне зміцнення аморфно-кристалічними покриттями, базується на глибоких теоретичних та експериментальних дослідженнях. У сучасних умовах триботехнічні характеристики детонаційних покриттів, що напиленні аморфно-кристалічними порошками, їх працездатність в умовах експлуатації майже не визначена, систематичні дослідження в літературі відсутні.



Саме тому дослідження експлуатаційних можливостей детонаційних аморфно-кристалічних покриттів як конкуренто спроможного матеріалу для захисту вузлів тертя деталей машин від зносу залишається актуальним завданням сучасної практики.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертація відповідає основним науковим напрямкам фундаментальних досліджень у галузі природничих наук НАН України на 2015-2019 рр. і виконана в рамках тем відомчого замовлення НАН України: „Наукові підходи і технології підвищення зносостійкості та довговічності важко навантажених конструкційних елементів при циклічному контактному навантаженні” (2015-2017 рр., номер держреєстрації 0115U000226); „Наукові основи підвищення контактної витривалості та зносостійкості конструкційних елементів з покриттями при терті кочення” (2017-2019 рр., номер держреєстрації 0117U001167).

**Мета дослідження.** Підвищення зносостійкості трибоспряжень шляхом розроблення детонаційних аморфно-кристалічних покриттів з покращеними триботехнічними характеристиками в умовах відсутності мастильного матеріалу.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі **завдання**:

1. Визначити оптимальні технологічні параметри детонаційно-газового напилення аморфно-кристалічних покриттів системи Zr-Al-B.

2. Дослідити механізм зношування покриттів і кінетику формування структури поверхневого шару при випробуваннях в умовах відсутності мастильного матеріалу.

3. Встановити закономірності зношування покриттів в залежності від навантажувально-швидкісних режимів і їх вплив на процеси структурної пристосованості.

4. Встановити рівень залишкових напружень та їх вплив на зносостійкість покриттів.

**Об'єкт дослідження** – процеси тертя та зношування, що визначають трибостійкість детонаційних аморфно-кристалічних покриттів.

**Предмет дослідження** – закономірності формування зносостійких структур детонаційних аморфно-кристалічних покриттів Zr-Al-B при навантаженні тертям.

**Методи дослідження.** Проведені дослідження базуються на сучасних фізико-хімічних методах аналізу мікро- і макроструктур, основних положеннях триботехнічного матеріалознавства, математичного моделювання з урахуванням експлуатаційних і технологічних факторів, з позиції структурно-енергетичної теорії тертя.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Вперше визначені та розроблені технологічні режими детонаційного напилення (витрата композиційної суміші, гранулометричний склад, співвідношення витрат детонуючих газів) аморфно-кристалічних покриттів Zr-Al-B, що дало можливість підвищити коефіцієнт використання порошку, збільшити об'ємний вміст аморфної фази, зменшити пористість та підвищити адгезійну міцність зчеплення з основою.

2. Вперше детально досліджений трибофазовий склад, структура, механо-хімічні властивості аморфно-кристалічних покриттів та діапазон їх нормального зношування, що дозволило визначити роль трибохімічних процесів поступового розчинення локальних мікрокристалічних включень і утворення орієнтованої метастабільної структури аморфної матриці у формуванні модифікованих тертям вторинних структур з високим ступенем деформаційно-термічної стабільності, які характеризуються високими зносостійкими властивостями.

3. Вперше розкрито механо-фізико-хімічні аспекти підвищення зносостійкості дисипативних структур аморфно-кристалічних покриттів за рахунок утворення при терті простих ( $Al_2O_3$ , ZrO) і складних ( $Zr_2AlO_4$ ) оксидів, борного ангідриду  $B_2O_3$ , метаборату цирконію  $Zr(BO_2)_2$ , які характеризуються високою поверхневою міцністю з достатнім запасом пластичності за умов експлуатації аморфно-кристалічних покриттів без мастильного матеріалу, що відкриває можливість застосування аморфно-кристалічних покриттів Zr-Al-B в якості зносостійкого антифрикційного матеріалу.

4. Вперше встановлено діапазон працездатності детонаційних аморфно-кристалічних покриттів на основі їх структурної пристосованості та сумісності з антифрикційними матеріалами (загартована сталь, бронза, спечені сплави на основі міді та ін.) з урахуванням величини і характеру розподілу залишкових технологічних макронапружень в залежності від товщини покриття та термічної обробки, в результаті чого визначено області оптимального практичного їхнього використання для підвищення зносостійкості вузлів тертя.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено аморфно-кристалічне детонаційне покриття системи Zr-Al-B, з підвищеними триботехнічними характеристиками для поверхневого зміцнення та відновлення вузлів і деталей, працюючих в умовах тертя (Акт впровадження результатів науково-дослідної роботи від 25.11.2016р.).

Розроблено та затверджено у встановленому порядку технологію нанесення аморфно-кристалічних детонаційних покриттів Zr-Al-B.

Розроблено рекомендації щодо встановлення діапазонів швидкості, навантаження, температури, які дозволяють реалізувати високу зносостійкість покриттів, підібрати оптимальні пари тертя для конкретних умов експлуатації.

**Особистий внесок здобувача.** Основні наукові положення та практичні результати дисертаційної роботи, які виносяться на захист, одержані здобувачем особисто. Без співавторів опубліковано наукові праці – [1].

З наукових праць, опублікованих у співавторстві, використовуються результати, отримані особисто здобувачем, а саме: визначена зносостійкість покриттів на основі цирконію – [2]; встановлено основні технологічні фактори формування покриттів – [3]; досліджено вплив технологічних параметрів на формування покриттів – [4]; досліджено вплив напруженого стану на грибостійкість покриттів – [5]; встановлено закономірності зношування покриттів при навантаженні тертям – [6].

Формулювання теми, постановка завдань, вибір об'єктів дослідження, обговорення отриманих результатів виконувались сумісно з науковим керівником.

**Апробація роботи.** Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на науково-технічних конференціях і семінарах, у тому числі: Матеріали XI МНТК “AVIA-2013” (м. Київ, 2013 р.); 3-ій Міжнародній науково-технічній конференції „HighMatTech” (м. Київ, 2013 р.); Матеріали МНТК „Сучасні проблеми машинознавства” (м. Київ, 2013 р.); Матеріали 8-ї МК «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (м. Київ, 2014 р.); THE SIXTH WORLD CONGRESS „AVIATION IN THE XXI-st CENTURY” (м. Київ, 2014 р.); The Fourteenth International Conference of Science and Technology “AVIA-2019” (м. Київ, 2019 р.).

**Публікації.** Основні результати дисертаційного дослідження викладено в 13 наукових працях, у тому числі: 5 статей у фахових виданнях з переліку МОН України, 1 стаття у виданні, що входить до міжнародних наукометричних баз; 6 матеріалів та тез доповідей на науково-технічних конференціях; 1 патент України на винахід.

**Обсяг і структура дисертації.** Дисертація складається із анотації, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел зі 115 найменувань та 3 додатків. Робота викладена на 164 сторінках, в тому числі містить 29 рисунків та 16 таблиць.

## РОЗДІЛ 1

### СТАН ПИТАННЯ ТА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

Багаторічний досвід застосування матеріалів для вузлів тертя в різноманітних галузях техніки показав, що вони відносяться до найважливіших конструкційних матеріалів загального машинобудування. В даний час, проблема матеріалів тертя сформулювалася в самостійну наукову область, що охоплює питання аналізу умов їх роботи і розробки теоретичних уявлень про механізм тертя і зносу, визначення вимог, висунутих до матеріалів, і узгодження їх з фізико-механічними властивостями, розробки спільних наукових основ конструювання матеріалів, вивчення впливу технологічних параметрів на їх структуру і триботехнічні характеристики.

Сьогодні практично в усіх промислових країнах великий науковий і практичний інтерес представляють розробки, пов'язані з отриманням нового класу промислових матеріалів, так званих аморфних та аморфно-кристалічних матеріалів, що відрізняються особливими властивостями і великими потенційними можливостями [1,2].

Характерне для конструкційних аморфно-кристалічних матеріалів оптимальне поєднання механічних і фізико-механічних властивостей забезпечує широкі можливості їх використання в якості високоефективних конструкційних матеріалів триботехнічного призначення.

Типовими представниками аморфно-кристалічних матеріалів є сплави перехідних матеріалів з бором, отримані газотермічними методами, зокрема, детонаційно-газовим. Однією з найважливіших переваг детонаційно-газового напилення металевих покриттів з некристалічною (аморфною) структурою є можливість формування аморфізованих покриттів товщиною до декількох міліметрів. Поряд з продуктивністю технологічного процесу і використанням серійного обладнання, це відкриває перспективи отримання нового класу покриттів для захисту традиційних металевих матеріалів від зовнішніх впливів і формування шарів зі спеціальними властивостями.

Разом з тим, цілий ряд науково-технічних і практичних питань, пов'язаних із застосуванням аморфних покриттів, залишається не вирішеним. Перш за все, це обґрунтований вибір складу покриттів, що мають відносно високу стабільність аморфного стану в заданому температурно-часовому інтервалі; дослідження кінетичних факторів аморфізації, що вимагає систематичного вивчення їх триботехнічних властивостей, а також вплив структурно-фазового складу на поверхневу міцність і опір руйнуванню при терті як в умовах відсутності мастильних матеріалів, так і при змащенні сполучених поверхонь, зміцнених детонаційними аморфними покриттями.

Цей розділ присвячений науковому аналізу і узагальненню досліджень як в нашій країні, так і за кордоном, пов'язаних з отриманням, аналізом структури і фізико-механічних властивостей аморфізованих конструкційних матеріалів і покриттів, а також внутрішніх і зовнішніх факторів, що впливають на їх поверхневу міцність при терті.

### **1.1. Матеріали з аморфною структурою і їх застосування в техніці.**

Підвищені вимоги, що пред'являються на сучасному етапі розвитку науки і техніки до експлуатаційних характеристик деталей, вузлів устаткування і машин, зумовили необхідність створення принципово нових матеріалів і технологічних процесів. В цьому аспекті перспективне застосування аморфних матеріалів, які відрізняються унікальним поєднанням високих механічних і фізико-хімічних характеристик [3,4].

Аморфні структури в металах досягаються при швидкостях охолодження, що перевищують  $10^4$  °C/c, коли формування і зростання кристалічної фази неможливе, при цьому матеріали набувають метастабільну структуру, що представляє собою, як правило, пересичені тверді розчини з концентрацією, що значно перевищує максимально рівноважну. Аморфний стан металів, вивченням якого дослідники активно займаються з середини минулого століття, в останній час набуває великого практичного інтересу.

З'явився новий клас промислових конструкційних матеріалів, які отримали назву аморфних та аморфно-кристалічних [5-7].

Властивості аморфних сплавів істотно відрізняються від властивостей кристалічних матеріалів того ж складу. Так, наприклад, аморфні сплави на основі заліза мають високу міцність. У сплавах на основі елементів підгрупи заліза (Fe, Co, Ni) твердість (HV) може досягати значень  $> 1000$ , а межа міцності - вище  $4,0 \text{ ГН}\cdot\text{м}^{-2}$ . Ці значення більше, ніж максимальні значення міцності і твердості, використовуваних в даний час металевих матеріалів. Міцність дроту з деяких аморфних сплавів на основі заліза приблизно на  $1,0 \text{ ГН}\cdot\text{м}^{-2}$  вище міцності так званого рояльного дроту. Значення відношення межі текучості до модуля Юнга,  $\sigma/E$ , для аморфних сплавів рівні  $0,02-0,03$ , що становить майже половину від значення  $\sigma/E = 0,05$ , що відповідає теоретичній міцності. Це істотно вище, ніж для найбільш міцних з використовуваних нині металевих матеріалів, для яких  $\sigma/E$  складає всього лише  $10^{-5}-10^{-2}$  [6].

В результаті досліджень аморфних структур встановлено, що будь-які речовини можуть існувати в некристалічному стані в тій чи іншій формі [5]. Запропоновано три моделі аморфного стану:

1. Кристалічна модель з випадковим розташуванням шарів решітки і випадково щільною упаковкою атомів [7].
2. Модель випадкового шару, коли аморфна структура складається з випадково підлаштованих один до одного областей щільно упакованої решітки.
3. Структура, сформована з розрізнених, щільно упакованих атомних конфігурацій, де атоми є жорсткими сферами [8].

На рентгенограмах сплавів в аморфному стані спостерігається один інтенсивний пік або розмите кільце. Зображення, що отримують на просвіт в електронному мікроскопі (при збільшеннях  $\times 60\,000$  і більше), не виявляє зернистої структури [9].

Формування в металах і сплавах аморфної структури можливо при протіканні фазових перетворень в умовах, що пригнічують зародження і зростання кристалічної фази. Такими умовами можуть бути:

а) швидке охолодження розплаву з надвеликими швидкостями зміни температури ( $10^4$ - $10^7$  °C/c);

б) швидке охолодження з пароподібного або іонізованого стану;

в) швидкий перехід речовини з іонізованого в атомарний стан.

Кожна з перерахованих умов може бути реалізована різними способами і на різному устаткуванні [10].

Швидке охолодження рідкого металу забезпечується не тільки фізичним відведенням тепла і зменшенням товщини шару, але і ступенем переохолодження рідкої фази, її низькою температурою плавлення і високою рідинною плинністю.

Фізико-хімічні фактори утворення аморфної структури - велика різниця в атомних радіусах компонентів і міцність хімічного зв'язку між розчинником і розчиненим елементом. Отримання аморфної структури принципово можливо практично для всіх металів.

Відповідно до загального положення, отримані аморфні матеріали описуються формулою  $M_aT_bX_c$ , де М - будь-яка комбінація елементів заліза, нікелю, кобальту, хрому і марганцю; Т - будь-яка комбінація елементів групи, що містить цирконій, тантал, ніобій, молібден, вольфрам, ітрій, титан, ванадій; Х - будь-яка комбінація бору, кремнію, фосфору, вуглецю, германію, миш'яку; а = 60-87% (переважно 70-85%); в = 3-30% (переважно 6-20%); с = 1-10% (переважно 5-10%); а + в + с = 100% [7].

При дослідженні зниження механічних властивостей сплавів при нагріванні в магнітному полі було встановлено [10], що необхідно враховувати залежність між вмістом, наприклад, нікелю і металоїдів. При низькому вмісті нікелю в сплавах, до складу яких входять залізо, кобальт, нікель, кремній, бор, термічна стабільність сплавів досягається шляхом збільшення вмісту металоїдів. При високому вмісті нікелю, термічна стабільність в аморфних магнітних сплавах може бути забезпечена навіть при невеликому вмісті металоїдів.

В якості найбільш поширених матеріалів, схильних до аморфізації при надшвидкому охолодженні з розплаву, є сплави евтектичного складу систем "перехідний метал (Fe, Co, Ni) - неметал (B, C, P)" або "перехідний метал -



легуючий метал (Cr, Mo, W, V і т.п.) - неметал", а також "метал - метал (типу Ni, Nb, Ti, Cu)".

У зв'язку з обмеженою товщиною виробів з аморфних сплавів (в основному до 60 мкм) становить інтерес їх застосування в якості функціональних шарів на робочих поверхнях виробів з традиційних конструкційних матеріалів. До методів, що забезпечують формування аморфних шарів на різних поверхнях, відносяться іонна імплантація, електрохімічне і хімічне осадження, іонно-плазмове (магнітне) напилення, термічне випаровування в вакуумі, електроіскрова, лазерна, електронно-променева обробка і газотермічне напилення. Формування покриттів в технології газотермічного напилення (ГТН) відбувається в умовах надвисоких швидкостей охолодження напилюваного матеріалу, що створює принципову можливість утворення в його об'ємі метастабільних мікрокристалічних і аморфних фаз (АФ). Методи газотермічного напилення, що включають плазмодуговий, детонаційний, газополум'яний, імпульсно-плазмовий метод, електродугову металізацію і їх комбінації, вигідно відрізняються від інших методів нанесення аморфних покриттів, тому що дозволяють формувати відносно товсті аморфізовані шари (до 1-15 мм), які на виробах різної форми і розмірів мають більш широкі технологічні можливості. Поряд з високою продуктивністю процесів газотермічного напилення, існує можливість використання для нанесення різних типів матеріалів - порошоків, дротів, шнурів. Ці переваги відкривають перспективи широкого застосування металевих сплавів, які містять аморфні фази, для захисту конструкційних матеріалів від зовнішніх впливів (зносу, корозії) і отримання шарів зі спеціальними властивостями.

Газотермічне напилення застосовують для отримання різних покриттів, і по практичному призначенню газотермічні покриття з аморфною і аморфно-кристалічною структурою можуть бути умовно розділені на наступні групи [11]:

- для захисту від атмосферної корозії і корозії в рідких середовищах (морській воді, в хімічній, нафтохімічній, харчовій і медичній промисловостях);
- для захисту від зносу в парах тертя, при газоабразивному зносі, втомному руйнуванні, кавітації, корозійно-механічному зносі;

- для відновлення розмірів зношених деталей і вузлів;
- для створення спеціальних електрофізичних, магнітних і оптичних властивостей покриттів на традиційних матеріалах.

Сплави з аморфною структурою доцільно застосовувати в якості покриттів замість серійних матеріалів для досягнення необхідного рівня властивостей при більш низькій вартості. Так, зниження вартості зносостійких покриттів досягається шляхом заміни твердих сплавів типу ВК (WC-Co), кобальтових сплавів - стелітів, нікелевих самофлюсуючих сплавів Ni-Cr-B-Si аморфними сплавами на основі заліза і нікелю евтектичного складу Fe-B-C, Fe-Ti-B-C, Fe-B-Si-C, Fe-Si-C, Ni-Ti-B, Ni-Ti-Si, Fe-Cr-P-C, Fe-Cr-B-C, Fe-Cr-Mo-B-C та ін.[9].

Аморфно-кристалічні сплави на основі Fe найбільш розроблені та досліджені. Газотермічні покриття з аморфною структурою, з точки зору їх опору зносу, в порівнянні з традиційними матеріалами, характеризуються порівняно високою міцністю зчеплення.

Наприклад, значення міцності зчеплення аморфізованих плазмових покриттів із сплавів систем Fe-B, Fe-Ti-B-C, Fe-B-Si-C, Ni-Cr-Mo-B досягає 40...60 МПа. Сприятливим фактором є ефективна здатність до оброблюваність покриттів. За винятком високоборидних аморфних і аморфно-кристалічних покриттів заевтектичного складу, обробка їх проводиться без застосування алмазного інструменту гексанітовими різцями або колами з карбїду кремнію або корунду [12].

Одними з найбільш поширених об'єктів газотермічного напилення, є деталі двигунів внутрішнього згорання. Так, для зміцнення поршневих кілець, застосовують газополуменеві та плазмові покриття, наприклад, на основі молібдену; карбїду хрому, ніхрому, ферохрому, вольфрамових твердих сплавів [12]. Однак, в разі застосування карбїдів спостерігається підвищений знос циліндрів, а покриття на основі молібдену неекономічні. Підвищення робочих властивостей поршневих кілець можна досягти застосуванням аморфних плазмових покриттів із сплавів Ni-Mo-Cr-B і Ni-Mo-W-Cr-B-C. Порівняльні випробування аморфних плазмових покриттів із сплаву Ni-Mo-W-Cr-B-C та

покриттів, отриманих газополуменевим напиленням молібденового дроту, плазмових покриттів із сплаву Т-800 в умовах, що моделюють роботу поршневих кілець в парі з сірим чавуном і високовуглецевою сталлю, показали перспективність використання аморфних покриттів в даних вузлах [12]. Вони характеризуються більшою зносостійкістю і меншим коефіцієнтом тертя при зниженому зносі контртіла і їх вартості. Поршневі кільця верхніх рядів, зокрема першого ряду, працюють при температурах вище 450°C, що пред'являє відповідні вимоги до стабільності твердості при підвищених температурах.

Плазмові покриття зі сплаву Ni-Mo-Cr-B є більш стабільними, в порівнянні з покриттями зі стеліту і сплаву Co-Cr-Mo-Si. Слід зазначити, що плазмові покриття зі сплаву Ni-Mo-W-Cr-B-C при температурах понад 1000К працюють в мікрокристалічному стані, який в даному випадку забезпечує порівняно високі значення мікротвердості. Тривалі відпали (більше 15 год) цих покриттів при температурі понад 1000°C призводять до часткової рекристалізації покриття. В результаті збільшується його щільність і знижується твердість. Коефіцієнт тертя аморфних і відпалених у водні (1200 °C) плазмових покриттів із сплаву Ni-Mo-W-Cr-B-C, в парі з високовуглецевою сталлю (HRC 60) при випробуваннях в умовах, близьких до умов роботи компресійних кілець, становить відповідно 0,17 і 0,22, з чавуном - 0,135 і 0,12 [13]. Дані покриття відповідають вимогам по жаростійкості, що також важливо при їх використанні. При витримці на повітрі в умовах природної вентиляції протягом 15 годин, вони показали менше 0,2% за об'ємом приросту ваги. Опір цього покриття окисленню подібний плазмовому покриттю зі сплаву Co-Cr-Mo-Si (Т-800) в аналогічних умовах, і набагато вище опору окисленню такого сплаву, як Хастеллой С. Наприклад, плазмові покриття з Хастеллой С повністю руйнуються при 1000 К протягом 2 годин, при цьому мають збільшення маси більше 30% [13].

Аморфні покриття (типу Ni-Mo-Cr-B, Ni-Mo-W-Cr-B-C) використовують також для нанесення на бічні поверхні поршнів. В даний час, на алюмінієвих поршнях дизелів 1Ч10,5/13, 6ЧН15/18 та інших, застосовують плазмові покриття з композиційних алюмотитанових і алюмомолібденових порошоків [14].

Застосування описаних сплавів дозволить отримати покриття з низьким коефіцієнтом тертя, високу зносостійкість, забезпечити протягом тривалого періоду експлуатації мінімальні теплові зазори. Вони можуть бути використані для заміни молібденових покриттів на синхронізуючих кільцях коробок передач. Для підвищення стійкості гільз дизельних двигунів до кавітації наносять плазмові покриття з дроту 40Х, порошоків алюмініду нікелю, композиційних нікель-алюмінієвих порошоків. Підвищення кавітаційної стійкості покриттів при їх зниженій вартості, можна досягти плазмовим напиленням порошоків аморфізуючих сплавів систем Fe-B-C, Fe-Cr-B, Fe-Cr-B-C, Fe-Ti-BC, Fe-Cr-P-C, Fe-Ni-B, Fe-Cr-P-B-C. Ці сплави можуть бути рекомендовані для зміцнення поверхні кульового пальця і сухаря рульового управління плазмово-дуговим і детонаційно-газовим напиленням [14].

У роторних двигунах інтенсивному зносу піддаються трохіодні поверхні. При їх зміцненні, ефективні результати показали композиційні плазмові покриття з матеріалів типу ферротік, що представляють матрицю з хромової сталі з включеннями карбиду титану. Більш технологічними є аморфно-кристалічні плазмові покриття зі сплаву  $Fe_{67}Ti_7V_{24}C_2$ , які складаються з аморфної матриці, включень дибориду титану і твердого розчину на основі  $\alpha$ -Fe [15].

Випробування аморфних плазмових покриттів із сплаву Ni-Mo-W-Cr-B-C, проведені на кінцевих пластинах з силумінів, підтвердили перспективність їх застосування. Покриття забезпечували наступні вимоги: сумісність з чавунними сполучними деталями в умовах тертя ковзання, ефективне зчеплення з алюмінієвими основами, оброблюваність корундовими колами і можливість отримання поверхні високої чистоти [16].

Перспективним напрямком є відновлення аморфними і аморфно-кристалічними покриттями деталей двигунів внутрішнього згорання. Чавунні колінчаті вали двигунів вантажних автомобілів і суднових двигунів відновлюють плазмовим напиленням дротів високовуглецевих і легованих сталей, порошоків на основі ніхрому з добавками алюмінію і молібдену. Відновлені деталі мають в 1,4-3 рази вищу працездатність, в порівнянні з новими. Подальшого підвищення

зносоустійкості, розширення номенклатури відновлених деталей, що працюють при підвищених питомих навантаженнях, і в ряді випадків зниження вартості відновлених деталей можна досягти плазмово-дуговим і детонаційно-газовим напиленням аморфізуючих сплавів на основі заліза, наприклад,  $Fe_{69}B_{15}C_{10}Si_6$ ,  $Fe_{69}B_{15}C_{14}Si_2$ ,  $Fe_{70}Cr_{10}B_{20}$ ,  $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$ . Позитивні результати отримані при використанні аморфних покриттів зі сплаву  $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$  для зміцнення і відновлення деталей вузлів гідроапаратури, двигунів внутрішнього згоряння і транспортних машин. Так, відновлені цими покриттями опорні цапфи валів масляних насосів типу НШ і НШ-К, що застосовуються в екскаваторах, мають в 2 рази вищу довговічність у порівнянні з новими. Перспективним також є детонаційно-газове напилення порошків цього сплаву, на бічні поверхні робочих шестерень [17, 18].

Довговічність експлуатації механічного і підйомно-транспортного устаткування, в тому числі агрегатів і установок авіаційної наземної техніки, може бути значно підвищена за рахунок застосування газотермічних покриттів з аморфною структурою [19, 20].

Одним з найбільш швидко зношуваних вузлів устаткування, є лопатки ексгаустерів. Для підвищення ресурсу роботи, їх зміцнюють плазмовими покриттями з самофлюсуючого нікелевого сплаву або твердого сплаву ВК-12. Стійкість до абразивного зносу робочих коліс насосів ШН-2-200 і ПНВГ-3, захисних втулок насосів ПНВ-3 і ГР-8 підвищують плазмовим напиленням нікелевого самофлюсуючого сплаву ХН80СРЗ з подальшим оплавленням [21]. З метою зниження вартості ексгаустерів, рекомендується застосовувати аморфізовані плазмові покриття з економічних сплавів на основі заліза типу  $Fe_{67}Ti_7B_{24}C_2$ . Довговічність деталей шламових насосів можна збільшити шляхом застосування сплавів системи Ni-Cr-Mo-B, наприклад,  $Ni_{45}Cr_{25}Mo_{20}B_{20}$ . Газотермічні покриття з аморфною і мікрокристалічної структурою, перспективно застосовувати для відновлення різного устаткування, в тому числі підшипників прокатних станів, гідравлічних циліндрів і плунжерів, компресорів. У цьому випадку доцільно використовувати сплави на основі заліза, що не містять

дефіцитних легуючих елементів, наприклад,  $\text{Fe}_{69}\text{B}_{15}\text{C}_{14}\text{Si}_2$ ,  $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{14}\text{C}_{10}$ ,  $\text{Fe}_{61}\text{B}_{37}\text{C}_2$ . Економічним способом відновлення є напилення з використанням пропан-бутан-кисневої горючої суміші [22]. Газотермічне напилення відрізняється більш високою продуктивністю і більш широкими технологічними можливостями. Наприклад, при плазово-дуговому напиленні в сучасних установках продуктивність досягає 7...10 кг/год при коефіцієнті використання матеріалу 0,7...0,8, що на кілька порядків перевищує продуктивність при іонно-плазовому напиленні, лазерній та електронно-променевої наплавці. Технологія дозволяє наносити покриття на зовнішні поверхні деталей складної конфігурації, внутрішні поверхні діаметром понад 80 мм [23].

Газотермічні аморфні покриття мають підвищену корозійну стійкість в поєднанні з високою зносостійкістю. Так, порівняння властивостей покриттів Fe-Cr-P-C, СНГН і спеченого сплаву ВК-15 показує, що вони близькі по твердості, а корозійна стійкість їх значно вище, ніж твердосплавних покриттів [24]. При цьому вони не містять дефіцитні вольфрам і кобальт і, отже, дешевше і економічніше покриттів з твердих сплавів. Корозійна стійкість аморфних покриттів Fe-Cr-P-C і СНГН-50 значно вище, ніж у нержавіючої сталі [25].

В останні десятиліття відзначається швидке зростання наукового, промислового та комерційного інтересу до аморфних матеріалів, застосування яких є перспективним напрямком інженерії поверхні, що забезпечує істотне підвищення довговічності виробів.

Однак, вивчення питань, що стосуються можливостей широкого використання різних методів отримання покриттів з аморфною структурою, встановлення оптимальних режимів їх формування, розробки спеціалізованих матеріалів для напилення, визначення їх триботехнічних характеристик в різних умовах експлуатації при захисті вузлів тертя від зносу залишається відкритим і потребує подальшого аналізу, досліджень з перспективою практичного впровадження.

Дослідження закономірностей тертя і зношування аморфних металевих сплавів і покриттів є важливим кроком в практичному вивченні граничних не

рівноважних процесів отримання аморфних структур, з високим комплексом фізико-механічних властивостей, які мають значну перевагу при створенні конкурентоздатних матеріалів з високим рівнем експлуатаційних характеристик.

Однією з важливих складових, які визначають області застосування аморфних і аморфно-кристалічних покриттів, залишається процес виробництва. Методи отримання аморфізованих матеріалів в залежності від механізмів аморфізації, які обумовлюють структуру при постійному хімічному складі, визначають і властивості отриманих матеріалів.

## **1.2. Виробництво і формування зносостійких борвмісних аморфних матеріалів і покриттів.**

Розробка матеріалів з високими експлуатаційними властивостями нерозривно пов'язана з не менш важливим завданням - їх виробництвом.

Сучасні технології отримання аморфних матеріалів, засновані на різкому охолодженні ( $10^4$ - $10^6$  °C/c) з рідкого, пароподібного або іонізованого стану, що гальмує процеси кристалізації, в нашій країні були розроблені в різний час в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона, Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича, Київському політехнічному інституті та в ряді науково-виробничих об'єднань. За кордоном роботи по створенню і виробництву матеріалів з аморфною структурою були виконані фірмами: Allied Chemical, Monsanto, National Standard (США), Glass Development (Великобританія), Nirron Amorphous Metals (Японія), Vakuums-chmelze (ФРН) та ін.

Аморфні сплави, які спочатку були лише об'єктом фундаментальних досліджень, в даний час використовуються в промисловості; протягом останніх десятиліть розроблено багато методів отримання аморфних сплавів, створено обладнання для промислового виробництва аморфної смуги, визначені режими і порядок термічної і термомагнітної обробки для отримання заданих магнітних, теплових, механічних, корозійних та інших властивостей.

Схеми різних технологічних методів виробництва аморфних матеріалів у вигляді стрічок і дротів досить повно викладені в роботах [21, 26, 27].

Вперше можливість отримання метастабільної структури на основі пересичених твердих розчинів з концентраціями, що значно перевищують максимально рівноважну, були відзначені при газотермічному напиленні в роботах [10, 17].

Газотермічне напилення полягає в нагріванні розпиленого матеріалу високотемпературним газовим струменем до температури плавлення, утворенні спрямованого двофазного потоку, перенесення цим потоком напилюваного матеріалу і формуванні покриття на поверхні основи. До процесів, заснованих на цьому принципі, відносять газополуменеве, плазмово-дугове (безперервні методи) і детонаційно-газове напилення (імпульсний метод) [9]. Поділ методів напилення заснований на відмінностях способу утворення високотемпературного газового потоку: струмінь полум'я (газополуменеве, напилювання), плазмовий струмінь (плазмово-дугове напилення), продукти детонації суміші кисню з горючими газами (детонаційно-газове напилення). При нанесенні покриттів методом ДГН в якості вихідного матеріалу використовують дріт або порошок. У нашому випадку, ми використовували спеціально приготовлені гетерогенні порошки. Детально про технологію отримання порошкових сумішей детонаційно-газового напилення викладено в другому розділі.

Широко поширеним методом ДГН при формуванні аморфізованих покриттів є газополуменеве напилювання, що обумовлено простотою технології їх нанесення, низькою вартістю обладнання і витратами на експлуатацію. Вивчення можливостей газополуменевого напилення при формуванні аморфних структур представлено в роботах [27, 28]. При цьому при нанесенні покриттів використовували ацетилен-кисневі пальники. Для отримання покриттів досліджували матеріали типу FeNiPb, FeNiSiB і деякі інші, фракційний склад використовуваних порошоків становив за розмірами частинок від 60 до 100 мкм. При отриманні аморфізованих покриттів обов'язковою умовою було використання методів, що мінімізують нагрівання підкладки і напилюваних шарів.



Так, в газополуменовому покритті з порошковою сумішшю FeB, що нанесено на зразок без охолодження, некристалічні фази не виявлені, а при формуванні покриттів з додатковим охолодженням фіксуються аморфні фази [29].

Плазмово-дугове напилення отримало найбільше поширення серед газотермічних методів формування покриттів. Завдяки продуктивності, високій температурі і швидкості напилюваних частинок, метод плазмово-дугового нанесення розглядається як науково-пошуковий та як засіб для формування метастабільних станів в металевих системах. Напилюваний матеріал вводиться в високотемпературний потік, нагрівається, плавиться і у вигляді двофазного потоку подається на основу. В якості плазмоутворюючих газів, найбільш часто використовують суміші аргону з азотом і воднем [30]. Даним методом були отримані аморфно-кристалічні покриття з складно аморфізуючих сплавів типу Ni<sub>3</sub>B, FeBC, FeSiC і ін. Для аморфізації покриттів із зазначених матеріалів напилювали кристалічні порошки розміром менше 100 мкм при режимах, що забезпечують їх повне розплавлення. Відомо [31] про застосування аморфних порошоків для плазмово-дугового напилення. Зокрема, були отримані аморфні зносо- і корозійностійкі покриття з частково кристалічною структурою зі сплаву Ni-Mo-Cr-B.

Великий практичний інтерес для формування некристалічних структур в металевих сплавах представляє детонаційно-газове напилення. При відносно високій вартості обладнання і більш низькій продуктивності, у порівнянні з газополуменовими і плазмово-дуговим напиленням, цей метод має важливі переваги при здійсненні надшвидкого загартовування: вищі швидкості напилюваного матеріалу і менший тепловий вплив газового потоку на підкладку. Внаслідок цього досягаються великі ступені деформації частинок при їх затвердінні на основі (а значить, і більш високі швидкості охолодження) і зникає необхідність застосування додаткових технологічних прийомів для зменшення перегріву підкладки. Покриття, отримані детонаційним напиленням, мають значно більшу міцність зчеплення з основою, ніж покриття, отримані газополуменовими і плазмово-дуговим методом [17]. При отриманні детонаційних

покриттів в якості горючих газів використовують в основному ацетилен і пропан-бутан.

Пристрій для наплення (рис. 1.1.) являє собою канал круглого або прямокутного перерізу, закритий з одного кінця, з механізмом для періодичної подачі горючої суміші і порошку і зосередженим джерелом для періодичного займання горючої суміші [27]. Під час вибуху порошок набуває велику кінетичну енергію, і швидкість часток на відстані 75 мм від зрізу ствола установки досягає понад 900 м/с [24].

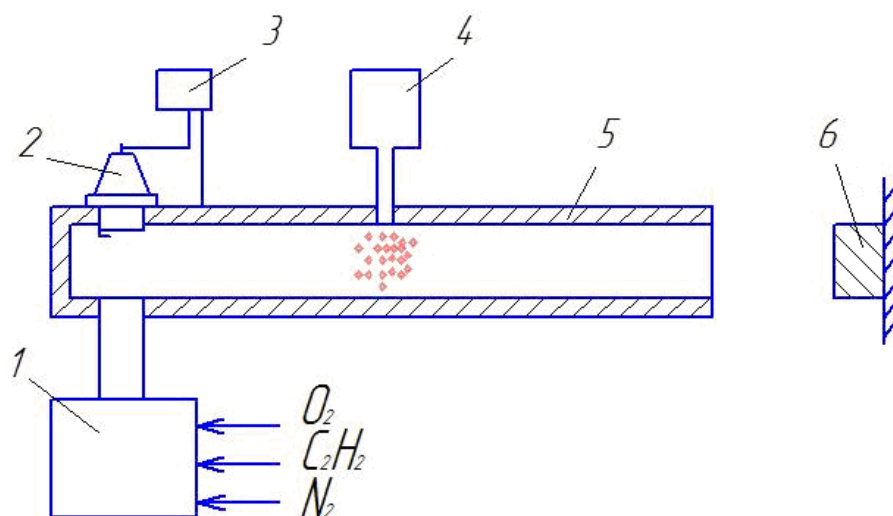


Рис. 1.1. Принципова схема детонаційної установки:

1 – блок сумішоутворення, 2 – запалювач, 3 – блок запалювача, 4 – блок подачі порошку, 5 – ствол, 6 – зразок для нанесення покриття.

Методом детонаційно-газового наплення порошкової суміші біляевтектичного складу систем Fe-P-C, Fe-B-C, Fe-Cr-P-C, Fe-Cr-P-Mn-B отримували аморфні покриття товщиною до 1,5...2 мм. При детонаційно-газовому напленні досягнута також аморфізація сплаву  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ ,  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ ,  $\text{Fe}_{69}\text{B}_{15}\text{C}_{14}\text{Si}_2$ . Це свідчить про те, що швидкості охолодження в даному випадку перевищують  $10^5$  °C/с [24, 28].

При випробуваннях аморфізованих покриттів близького фазового складу, отриманих різними методами наплення, встановлено, що найбільш високу зносостійкість мають детонаційні покриття, найменшу - газополуменеві. Наприклад, у випадку сплаву  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  значення лінійного зносу детонаційних

покриттів з цього сплаву вище в 1,1-1,2 рази в порівнянні з плазмовими, і в 1,5-1,7 рази, в порівнянні з газополумєневими [18].

Розробка і виробництво порошкових матеріалів є важливою умовою широкого впровадження аморфних покриттів [2]. Основні технологічні методи, які використовуються при виробництві порошків як в нашій країні, так і за кордоном, засновані на швидкому охолодженні вихідної субстанції на матеріалі, придатному для формування покриттів [32]. Так, для отримання порошків деяких легкоаморфізованих сплавів широко застосовують спосіб розпилення розплаву газоподібними або рідкими середовищами. Перевага методу розпилення полягає у високій продуктивності, автоматизації процесу і ефективних технологічних властивостях порошку. Основним спеціалізованим обладнанням для здійснення процесу виробництва порошків є розпилювальні камери і пристрої для розпилення - форсунки. Для виробництва порошків високолегованих сплавів з охолодженням крапель в газовому середовищі найбільш часто використовують вертикальні камери. Ці установки мають систему рециркуляції інертного газу, що забезпечує можливість кількарізного використання газу для розпилення.

Установки для розпилення порошків водою близькі по конструкції до установок для газового розпилення. При розпилюванні розплавів водою в воду, габаритні розміри камери значно зменшуються при збільшенні швидкості охолодження порошків. Камера установки для розпилення водою в воду забезпечена насосом високого тиску, відповідними трубопроводами, гідравлічною форсункою і баком - відстійником порошку. Розпилення проводиться струменями води під тиском до 10 МПа. У конструкції установки, описаній в роботі [32], передбачено вакуумування розпилювальної камери або заповнення її інертним газом. Розпилення розплаву ведуть форсункою з двома соплами; струмені води подаються під тиском 3...5 МПа. Частинки порошку мають неправильну форму.

Розпилення розплавів газами дозволяє досягати швидкості охолодження  $10^3 \dots 10^4$  °C/c, а водою високого тиску - до 105 °C/c [27].

При розпилюванні порошків  $\text{Fe}_{69}\text{Si}_{17}\text{B}_{14}$ ,  $\text{Fe}_{74}\text{Si}_{15}\text{B}_{11}$  струменем води високого тиску, 80% порошку з діаметром частинок 20 мкм має аморфну структуру. 3

укрупненням частинок порошку об'ємний вміст аморфної фази зменшується. Однак в порошках з розміром частинок 50 мкм фіксується понад 30% аморфної фази [24]. Для підвищення швидкостей охолодження при водоструминному розпиленні до  $10^6$  °C/с необхідно створити умови для спрямованого переміщення частинок порошку після руйнування струменя, що сприяє пригніченню утворення парової сорочки. При забезпеченні таких умов у разі розпилення сплавів системи Fe-P-C відзначена широка область концентрацій, в межах якої вдається отримати аморфний стан, при цьому швидкість охолодження становить  $10^5$  °C/с [27].

Для розширення сумішей некристалічних порошків, одержуваних методами розпилення розплаву, необхідно застосовувати технологічні параметри, конструкції форсунок і пристосування, що забезпечують зменшення розміру частинок порошку. Відзначається [33], що при охолодженні розплавлених частинок сплаву  $Fe_{80}B_{20}$  розміром  $\sim 1$  мкм в азоті при тиску  $10^5$  Па забезпечується їх аморфізація. Одним із способів, що дозволяє отримувати дрібнодисперсні порошки, є ультразвукове розпилення [34]. При використанні пульсуючих газових струменів досягається розмір затверділих частинок порошку 20 мкм при швидкості їх охолодження в газовому середовищі до  $10^6$  °C/с.

Дуже подібним, за технологічними прийомами, до розглянутих вище способів, є метод розпилення струменя розплаву при зіткненні з обертаємим шаром рідини [23]. У порожнину центрифуги вводять гартівну рідину, наприклад, воду, водний розчин NaCl,  $MgCl_2$ ,  $ZnCl_2$ , оливу. При обертанні центрифуги, гартівна рідина розподіляється по стінкам, утворюючи швидко обертовий шар. Через обігрівальний патрубок в кришці центрифуги в її порожнину вводять струмінь розплаву. При зіткненні струменя розплаву з швидко шаром який швидко обертається, відбувається її руйнування і утворення аморфізованих порошків. При підборі технологічних параметрів можливе отримання порошку з розміром частинок менше 50 мкм, що твердіють зі швидкістю  $\sim 10^6$  °C/с. Недоліком цього способу є дискретність процесу отримання порошків з огляду на нагрівання гартівного середовища. Завантаження шихти за один цикл зазвичай не перевищує 0,5 кг [35].

Спосіб відцентрового розпилення заснований на дробленні розплаву за рахунок використання відцентрової сили. Вся система поміщена в герметичному бункері, в який нагнітається інертний газ. При загорянні електричної дуги обертовий електрод частково розплавляється. Краплі розплаву відриваються від стрижня і тверднуть. Різні варіанти припускають нагрівання стрижня плазмовим струменем, променем лазера або електронним пучком. Швидкості охолодження частинок при їх затвердінні в бункері зазвичай перевищують  $10^4$  °C/с.

Удосконалення методу відцентрового розпилення розплаву збільшує швидкість охолодження до  $10^6$  °C/с і вище. При відцентровому розпиленні розплаву в атмосфері гелію [34] розпилювачем є металевий диск, що обертається зі швидкістю  $600$  с<sup>-1</sup>. Під дією відцентрових сил розплавлений метал розтікається у вигляді тонкої плівки, від якої відриваються дрібні краплі. Швидкість охолодження частинок розміром 25...80 мкм в потоці гелію досягає  $10^6$  °C/с. Для підвищення швидкостей охолодження при відцентровому розпиленні розплаву застосовують диск-кристалізатор спеціального профілю. В експериментальних установках досягли швидкості охолодження до  $10^8$  °C/с [35].

Метод електрогідродинамічного розпилення полягає в руйнуванні поверхневого шару розплаву, що подається в капіляр емітера, під дією електромагнітного поля. На виході з емітера, з якого випускається потік заряджених крапель, що тверднуть в газовому середовищі. Розмір частинок змінюється від 0,01 до 100 мкм. Швидкість охолодження досягається  $10^7$  °C/с [36].

Для отримання порошків загартуванням розплаву в валках, вибирають такі режими, при яких швидкість подачі розплаву недостатня для утворення суцільної стрічки. У аморфному стані таким методом отримані порошки сплавів  $Ni_{75}Si_8B_{17}$ ,  $Co_{72.5}Si_{12}B_{15.5}$ ,  $Fe_{75}Si_{10}B_{15}$  [37]. Для інтенсифікації охолодження частинок під валками розміщують резервуар з охолоджувальною рідиною або обертовий диск.

Застосовуються також способи отримання порошків загартуванням розплаву на зубчастий диск [33]. Пристрій складається з пологого обода з зубцями, розплав з тигля подається на обертовий обід. При отриманні порошків застосовується двостороння система охолодження зубчастого диска - внутрішня і зовнішня

(обдування гелієм). За допомогою цього пристрою отримані аморфні порошки системи Cu-Zr. При використанні диска діаметром 200 мм, що обертається з лінійною швидкістю 10...100 м/с, отримані частинки розмірами (0,8...1,5)x(0,3...2,0)x(0,02...0,04) мм зі швидкістю охолодження  $10^5$  °C/с.

Зміною профілю диска в методі екстракції розплаву і зміною технологічних параметрів, домагаються диспергування розплаву і отримання порошоків. Одним з таких конструктивних рішень є установка, яка описана в роботі [37]. На таких установках отримують порошки голчастої і лускатої форми зі швидкістю охолодження  $10^6$  °C/с. Максимальна продуктивність таких установок становить 2,5 кг/хв при швидкості обертання диска  $30$  с<sup>-1</sup>.

Отримані порошки в залежності від технологічного процесу додатково обробляють, сортують. Від їх хімічних властивостей, структурно-фазового складу, умов напilenня залежить структура і властивості покриттів.

### **1.3. Структура і властивості аморфних матеріалів.**

Отримання аморфного або регламентованого метастабільного стану металів з розплаву можна розглядати як певний технологічний прийом, що дозволяє зафіксувати новий структурний стан, а отже, і новий рівень їх фізичних властивостей. Фізико-хімічні фактори утворення аморфної структури - велика різниця в атомних радіусах компонентів і міцність хімічних зв'язків між розчинником і розчиненим елементом. Отримання аморфної структури принципово можливо практично для всіх металів. Однак для зменшення технологічних складностей, в їх склад вводять аморфізатори - В, Р, С Si і ін. Ці елементи сприяють переохолодженню сплаву без зародження центрів кристалізації. В даний час, аморфна структура отримана для 23 металів і напівпровідників, і для 113 типів сплавів і сполук. Великий клас металевого скла представляють сплави на основі легкоплавких елементів і сполук на базі Al, Ge, Pb, Sn, Cu і Ag. Аморфна структура сплавів більш тугоплавких перехідних

елементів - Ni, Pd, Co, Fe, Mn, Zn, Cr, Cu - утворюються при додаванні неметалів і напівметалевих елементів - C, P, Si, B, N, Ge, As [28,29] .

Механічні властивості аморфних матеріалів значно перевищують властивості кристалічних матеріалів: вони мають високу міцність і твердість (табл. 1.1.) [38, 39].

Такі високі властивості міцності аморфних матеріалів обумовлені, очевидно, відсутністю ослаблених областей у вигляді межі зерен, за якими зазвичай відбувається руйнування, і особливим станом структури, при якому пластична деформація зосереджується в вузьких смугах ковзання, поверхня зламу складається з гладких ділянок, що виникають в результаті зсуву .

Із табл. 1.1. бачимо, що твердість HV становить ~ 800-900 при утриманні легуючих елементів  $\leq 15-20\%$ , однак твердість швидко зростає зі збільшенням сумарного вмісту легуючих елементів і досягає HV 1160 для сплаву  $Fe_{42}Cr_{18}Mo_{16}W_6C_{18}$ . Більше половини сплавів з хромом і молібденом мають твердість  $HV \sim 1000$ . Твердість і тимчасовий опір цих аморфних сплавів перевищує відповідні показники для звичайних високоміцних сталей.

*Таблиця 1.1.*

### **Механічні властивості ряду аморфних сплавів на основі заліза**

Сплав	Твердість HV, МПа	Тимчасовий опір $G_B$ , Н/мм <sup>2</sup>	Температура кристалізації, °С	Температура відпалу, °С
$Fe_{70}Mo_{12}C_{18}$	860	3520	487	320
$Fe_{66}Cr_8Mo_8C_{18}$	910	3070	574	Н.св.
$Fe_{66}Mo_2W_4C_{18}$	920	Н.св.	550	290
$Fe_{62}Cr_{12}W_6C_{16}$	980	3680	560	340
$Fe_{62}Cr_8Mo_{12}C_{18}$	960	2960	560	310
$Fe_{62}Mo_{20}C_{18}$	970	3790	587	290
$Fe_{59}Cr_{16}Mo_{10}C_{15}$	1020	3640	583	350
$Fe_{58}Cr_{16}Mo_8C_{18}$	1000	2980	584	Н.св.
$Fe_{55}Cr_{13}Mo_8W_4C_{20}$	980	3230	597	300
$Fe_{54}Cr_{16}Mo_{12}C_{18}$	1030	3780	610	Н.св.

У роботах [38,39] досліджено вплив легуючих елементів на твердість і температуру кристалізації різних високо вуглецевих сплавів. Так, збільшення твердості і температури кристалізації аморфних сплавів при додаванні 1% Cr, Mo, W та C представлено в таблиці 1.2.

Найбільш високими властивостями міцності характеризуються аморфні сплави на основі заліза, хрому, кобальту і деяких інших металів.

Серед сплавів на основі заліза слід виділити сплави типу Fe-C, Fe-Cr-C, Fe-Mo-C, Fe-Cr-Mo-C, Fe-Cr-W-C, Fe-Mo-W-C.

При підвищенні температури кристалізації і твердості аморфних сплавів на основі заліза, легуючі елементи розташовуються за ступенем зменшення впливу в наступному порядку: W, Mo, C, Cr.

В роботі [40] вказується на розробку більш високих властивостей аморфних матеріалів на основі хрому, які характеризуються значеннями твердості до HV 1400 і температурною стабільністю 1030 °C. Сплави на основі хрому типу Cr-Fe-C, Cr-Co-C, Cr-Ni-C, Cr-Mo-C, Cr-Ta-C отримують у вигляді стрічки шириною 1 мм, товщиною 0,03мм з розплаву, охолодженого зі швидкістю  $8,33 \cdot 10^{-2}$  °C/с.

*Таблиця 1.2.*

**Значення твердості і температури кристалізації при легуванні аморфних сплавів на основі заліза**

Сплав	Зростання твердості HV, МПа (в чисельнику) і температури кристалізації $T_{кр}$ °C (в знаменнику)			
	Cr	Mo	W	C
Fe-Cr-C	11/4	-	-	14/8
Fe-Mo-C	-	22/11	-	25/8
Fe-Cr-Mo-C	10/8	18/13	-	10/-
Fe-Cr-W-C	11/5	-	21/20	18/-
Fe-Mo-W-C	-	18/12	23/12	15/-
Середнє значення	11/5	19/12	22/16	16/8



Легуючі елементи за рівнем зменшення їх впливу на твердість і температуру кристалізації аморфних сплавів на основі хрому розподіляються в такому порядку: Та, Мо, Fe, Со, Ні.

Дані про механічні властивості аморфних сплавів, отриманих фірмою "Krupp" представлені в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3.

**Механічні властивості деяких аморфних металевих сплавів "Krupp"**

Сплав	Твердість HV, МПа	Тимчасовий опір $G_b$ , Н/мм <sup>2</sup>	Модуль пружності, кН/мм <sup>2</sup>
Fe <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>14</sub> B <sub>16</sub>	750	1750	125
Fe <sub>80</sub> B <sub>20</sub>	1100	3200	170
Fe <sub>60</sub> Cr <sub>6</sub> Mo <sub>6</sub> B <sub>28</sub>	Н.св.	4800	Н.св.
Fe <sub>77</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>13</sub>	910	2200	85
Cu <sub>57</sub> Zr <sub>43</sub>	540	2000	75
X <sub>2</sub> NiCoMo	600	2000	190

Необхідно відзначити, що можливості практичного застосування аморфних матеріалів обмежуються їх стабільністю, яка визначається температурою переходу в критичний стан і не перевищує половини температури плавлення. Однак в межах температур переходу з аморфного стану в кристалічний, властивості аморфних матеріалів досить стабільні. Охолодження металевих розплавів з різними швидкостями дозволяє в широких межах змінювати їх структуру та властивості, при цьому зменшувати ліквіацію і розмір зерен, збільшувати дисперсність фаз, що утворюються. Результати впливу швидкості охолодження в залежності від методу отримання аморфних матеріалів на їх стан і області техніко-економічного застосування представлені в таблиці 1.4. [41].

**Вплив швидкостей охолодження ( $\geq V_{кр}$ ) на структури матеріалів і області застосування**

$V_{кр}, ^\circ C/с.$	Вплив $V_{кр}$ на структуру і стан в процесі кристалізації	Метод отримання	Вид матеріалу	Галузь застосування
$10^1-10^3$	Наявність ліквідації, кристалітів, невеликі міждендритні відстані	Безперервне розливання, лиття під тиском, розливання в злиток	Злиток	Металургія
$10^4-10^6$	Нерівномірне пересичення, нові фази, аморфний стан	Центрифуга, методи ГТН, обробка лазером	Стрічка, покриття	На стадії розробки, технічного розвитку, апробації в галузях
		Ударна хвиля, плазмотрон, розплавлення лазерним імпульсом	Фольга	Фундаментальні дослідження
$10^8-10^{10}$	Стан, важко досяжний для компактних матеріалів	Вплив лазерним імпульсом	-	Окремі роботи

Тенденція до утворення аморфної структури пов'язується з наявністю на діаграмі стану метал-металоїд евтектики, температура плавлення яких набагато нижче, ніж чистих металів.

Вплив концентрації бору на обчислену Г. Девіс критичну швидкість  $V_{кр}$  охолодження системи Fe-B, необхідну для отримання аморфної структури, і на наведену температуру склування  $T_g/T_m$  ( $T_g$  - температура необхідного для аморфізації переохолодження розплаву,  $T_m$  - температура солідусу), найменша швидкість охолодження і мінімальне переохолодження приблизно відповідають евтектичному складу. Для відомих в даний час аморфних сплавів наведені температури склування  $T_g/T_m$  виявилися  $> 0,5$ .

Характерною особливістю аморфних сплавів є однорідність їх зображення в оптичному і електронному мікроскопах; локалізовані дефекти, еквівалентні межі зерен в кристалічних системах, в аморфних сплавах відсутні. Атомну будову аморфних сплавів вивчено недостатньо; запропоновані моделі засновані на загальному уявленні про відсутність в них далекого топологічного і композиційного порядку. Аморфна структура відрізняється від кристалічної не тільки відсутністю далекого порядку в розташуванні атомів, але і більш широким набором нееквівалентних атомних станів, обумовлених флуктуаціями ближнього порядку, тобто координаційного числа, складом ближнього оточення і порядком координат атомів [29]. Аморфні сплави володіють достатньою для практичного використання стабільністю. Так, вивчення температурно-часової стабільності (часу до початку кристалізації при різних температурах) найбільш перспективних аморфних сплавів дозволило зробити висновок, що найменш стабільний сплав  $Fe_{80}B_{20}$ , проте для нього кристалізація повинна початися через 550 років при  $175^{\circ}C$  або через 25 років при  $200^{\circ}C$ . Кристалізація аморфних металевих сплавів в твердому стані спостерігається при досить високих температурах, наприклад, для сплавів перехідних металів з металоїдами - в інтервалі 0,4-0,6 від температури плавлення. Послідовність реакцій залежить від складу сплаву, проте для сплавів металів групи заліза з кремнієм і бором виявилось можливим дати загальну схему:

1. Виникнення "композиційного ближнього порядку", тобто порядку у відносному розташуванні атомів різного типу при збереженні аморфної структури.

2. Утворення первинної кристалічної метастабільної фази за механізмом гомогенного зародження і зростання. Структура цієї фази збігається зі структурою переважаючого металевого компонента; в сплавах з нікелем і з  $> 25\%$  Fe, в сплавах з кобальтом - починаючи з  $10\%$  Fe (по відношенню до загального вмісту металевих компонентів) з'являється фаза з ОЦК-гратами. Для цієї стадії характерне порівняно повільне зростання частинок і збереження певної кількості аморфної фази зміненого складу.

3. Утворення вторинної метастабільною фази, яка може мати надструктуру. Зародження цієї фази відбувається після утворення першої метастабільної фази, мабуть, в аморфній матриці, але зростання відбувається дуже швидко, на цій стадії може виникнути однорідний стан, але з ускладненою структурою.

4. Утворення стабільної структури (дві та більше фаз в багатокомпонентних системах), що вимагає зазвичай високого нагріву, і при температурах, близьких до температури плавлення, рівноважне фазове зниження, як правило, не досягається.

Аморфні сплави групи заліза з невеликими добавками інших металів і  $15\text{-}20\%$  аморфізуючих елементів (бор, вуглець, кремній, фосфор) поєднують високу міцність з достатньою пластичністю при вигині і стиску. При розтягуванні металеві сплави в аморфному стані поведуться як крихкі матеріали, їх відносне подовження не перевищує  $2\%$ .

При стисненні пластична деформація може досягати  $50\%$  [42]. Межа плинності аморфних сплавів становить приблизно  $0,02$  від модуля пружності  $E$ . Модуль пружності і модуль зсуву в аморфних сплавах на  $20\text{-}30\%$  нижче, ніж в їх кристалічних аналогах. Відношення твердості до межі міцності для більшості аморфних сплавів на основі Fe, Co і Ni знаходиться в межах  $2,5\text{...}3,5$ , що характерно також для багатьох кристалічних сплавів [43].

Серед металевих сплавів в аморфному стані найбільш високу міцність мають сплави на основі заліза і кобальту. Висока міцність, гнучкість і пластичність спостерігаються також для аморфних сплавів типу метал-метал на основі нікелю

(Ni-Ti; Ni-Nb; Ni-Ta). У таблиці 1.5. представлені механічні властивості деяких типових аморфних сплавів.

Найбільший модуль Юнга ( $16,5 \cdot 10^4$  МПа) спостерігається в деяких сплавах на основі заліза, що містять в якості аморфізатора бор [31].

Таблиця 1.5.

**Механічні властивості найбільш типових аморфних сплавів**

Сплав	Твердість HV, МПа	Межа міцності $\sigma_B$ , МПа	Модуль пружності, $E \cdot 10^{-3}$ , МПа
Fe <sub>80</sub> B <sub>20</sub>	11000	3700	169
Fe <sub>80</sub> P <sub>20</sub>	7500	---	133
Fe <sub>80</sub> P <sub>13</sub> C <sub>7</sub>	7600	3100	124
Fe <sub>72</sub> Cr <sub>8</sub> P <sub>13</sub> C <sub>7</sub>	8500	3800	---
Fe <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>14</sub> B <sub>6</sub>	6400	1850	144
Fe <sub>77</sub> Al <sub>2</sub> B <sub>15</sub> C <sub>5</sub> Si <sub>1</sub>	10970	3400	---
Fe <sub>67</sub> Cr <sub>4</sub> Mo <sub>1</sub> B <sub>28</sub>	---	4750	---
Fe <sub>60</sub> Cr <sub>8</sub> Mo <sub>3</sub> B <sub>29</sub>	---	4240	---
Fe <sub>62</sub> Cr <sub>12</sub> W <sub>6</sub> C <sub>20</sub>	9800	3680	---
Fe <sub>42</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>16</sub> W <sub>6</sub> C <sub>18</sub>	11600	---	---
Fe <sub>40</sub> Mo <sub>40</sub> B <sub>20</sub>	19500	---	---
Ni <sub>75</sub> Si <sub>8</sub> B <sub>17</sub>	8600	---	116
Ni <sub>80</sub> P <sub>20</sub>	6100	---	116
Ni <sub>45</sub> Mo <sub>20</sub> Cr <sub>25</sub> B <sub>10</sub>	12000	---	---
Ni <sub>40</sub> Mo <sub>30</sub> Cr <sub>20</sub> B <sub>10</sub>	15300	---	---
Ni <sub>40</sub> Ti <sub>40</sub> Si <sub>20</sub>	10700	3540	---
Ni <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub>	8930	---	---
Co <sub>75</sub> B <sub>7,5</sub> Si <sub>17,5</sub>	8940	---	---
Co <sub>75</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>10</sub>	9100	2940	104
Co <sub>50</sub> Mo <sub>40</sub> B <sub>10</sub>	15600	3600	---
Co <sub>70</sub> W <sub>20</sub> B <sub>10</sub>	15400	3500	---

Для сплавів з переважанням іншого металоїду (наприклад, фосфору) при зміні типу атомів металевої основи величина  $E$  збільшується в такій послідовності:  $Pd \rightarrow Ni \rightarrow Co \rightarrow Fe$  [29].

Твердість і міцність аморфних сплавів зростає зі збільшенням різниці номерів груп або номерів періоду основного металевого компонента і інших елементів сплаву.

У сплавах на основі нікелю ця тенденція спостерігається з підвищенням концентрації  $C$ ,  $Cr$ ,  $Mo$  і  $W$ , досягаючи максимуму в системах  $Ni-Cr-Mo-C$  і  $Ni-Cr-W-C$ . У системах  $Fe_xB_{100-x}$  ( $73 < x < 87$ ) міцність підвищується зі збільшенням вмісту бору до 25% за обсягом, в сплавах на основі  $Fe-Ni$  - зі збільшенням вмісту  $Fe$  і  $B$ .

Металеві сплави в аморфному стані деформуються шляхом утворення сильно локалізованих зрушень. У тих випадках, коли умови деформації запобігають пластичній нестабільності при навантаженні тертям (вигин, прокатка, стиснення, локалізоване вдавнення і протягання), спостерігаються численні смуги зсуву.

Наявність сильної локалізації пластичної течії є апіорним доказом відсутності в аморфних сплавах деформаційного зміцнення [44].

При розтягуванні, аморфні сплави руйнуються, як правило, шляхом утворення надриву. У виготовлених відповідним чином зразках під дією напруги, що розтягують, може спостерігатися плин матеріалу. В тонких дротах руйнування відбувається з проявом зсувної нестабільності, а в аморфних стрічах зсувної нестабільності безпосередньо передує втрата стійкості деформації. Руйнування некристалічних металевих матеріалів настає одночасно з плином [45].

На поверхні зламів аморфних металевих матеріалів переважно присутні дві характерні зони: майже гладкі ділянки і області, що містять систему пересічних каналів, які мають товщину порядку 0,1 мкм і зазвичай характеризуються відношенням висоти до товщини від 2 до 4. При дослідженні методом Оже електронної спектроскопії аморфного стрічкового сплаву  $Fe_{84}B_{16}$  встановлено [33], що на поверхні руйнування утворюється сегрегація елементів втілення, що виявляється в тому, що відносна концентрація атомів  $B$ ,  $C$  або  $O$  у каналі перевищує вміст цих елементів в будь-якому іншому місці на поверхні

руйнування. Збіднена зазначеними елементами зона, а на відстані від неї на 3 мкм вміст бору перестає змінюватися і вміст компонентів сплаву відповідає стехіометричному складу  $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ . Аналогічні сегрегаційні ефекти виявлені в багатокомпонентному сплаві  $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_8\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ , однак вони носять більш складний характер. Зниження температури зменшує величину спостережуваних сегрегаційних ефектів [46].

Наявність сегрегаційних ефектів пояснюють на основі пропозиції про збільшення вільного об'єму при негомогенній пластичній течії аморфних матеріалів. Згідно з поширеною думкою, збільшення вільного об'єму призводить до локального зниження в'язкості і зменшення щільності. Наявність розтягувальної напруги, в умовах зниженої в'язкості, сприяє протіканню процесів дифузії в областях локалізації пластичної деформації [44].

У роботах [45,46] при розгляді температурної залежності механічних властивостей і характеру руйнування аморфних сплавів  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ ,  $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_8\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$  і  $\text{Co}_{60}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  виділено три характеристичні температури, при яких хід цих залежностей і механізм руйнування змінюються. Крім змін, що відбуваються поблизу  $T_{\text{кр}}$ , спостерігали також різке збільшення межі плинності при зниженні температури, які призводять до того, що в ряді аморфних сплавів напруги руйнування  $\sigma_{\text{в}}$  стають рівними умовній межі текучості  $\sigma_{\text{т}}$ , а при подальшому охолодженні - нижче  $\sigma_{\text{в}}$ . Зменшення  $\sigma_{\text{в}}$  супроводжується повним зникненням макроскопічної пластичності ( $\delta=0$ ), температура, при якій спостерігається зміна характеру руйнування аморфних сплавів на більш крихке, з відсутністю ознак локальної пластичної течії в зламі зразків, є температурою ( $T_{\text{х1}}$ ) холодокрихкості [47]. Значення  $T_{\text{х1}}$  залежить від хімічного складу сплаву. Велику схильність до холодокрихкості проявляють аморфні сплави з підвищеним вмістом металоїдів. При  $T > T_{\text{х1}}$  аморфні сплави володіють деякою пластичністю. В цьому випадку  $\delta > 0$ , але вона залишається дуже низькою ( $\delta \approx 0,2\%$ ) аж до  $T \approx T_{\text{кр}}$  і тільки з переходом до гомогенної деформації при  $T > 0,7T_{\text{кр}}$   $\delta$  починає швидко збільшуватися, при цьому також спостерігається збільшення  $\sigma_{\text{т}}$  і зміна характеру руйнування. З огляду на зміни властивостей, температуру  $T \approx T_{\text{кр}}$  розглядають як

другу температуру холодокрихкості аморфних сплавів  $T_x$ . Якщо при співвідношенні  $T_{x1} < T < T_{x2}$  в зламах аморфних сплавів формується каналний візерунок, який є наслідком високого ступеня локалізації пластичної деформації перед руйнуванням, то при  $T > T_{x2}$  злам набуває в'язкий характер, і при  $T \rightarrow T_{кр}$  (в аморфному стані) можна спостерігати ямковий рельєф, характерний для найбільш пластичних матеріалів [48].

Сплави на основі нікелю, паладію і титану мають високу пластичність аж до температури кристалізації. У той же час, аморфні сплави на основі заліза, кобальту, молібдену і хрому схильні до окрихчування.

Висока відпускна крихкість некристалічних сплавів на основі заліза з координаційним числом  $z \approx 12$ , що відповідає щільно упакованим структурам (ГЦК і ГПУ), обумовлена відповідними змінами в структурі ближнього порядку [49]. В результаті відпалу, спостерігаються такі упорядкування в сплавах на основі заліза, що першою при кристалізації виділяється, як правило, ОЦК-фаза. При цьому, виникає внутрішня напруга, яка посилює схильність сплавів до окрихчування.

Встановлено [39], що більш сильною окрихчувальною здатністю в порівнянні з фосфором в сплавах на основі заліза володіє сурма, селен і телур. Дифузійними процесами ці результати пояснити важко, оскільки розмір атомів фосфору менше, ніж Sb, Se і Te. Вважають, що окрихчувальна дія введених в сплав атомів, в даному випадку, визначається здатністю локалізувати електрони з матриці, тобто зменшувати металевий зв'язок.

Поряд з сегрегаційними процесами, на стадії структурної релаксації, протікають також процеси, що супроводжуються анігіляцією надлишкового вільного об'єму. Ймовірно, на механічні властивості істотно впливають також зміни в ближньому порядку, що посилюються зі збільшенням температури відпалу [49].

Механічні властивості ще в більшій мірі залежать від методів отримання аморфних металевих матеріалів. Так, мікротвердість аморфного шару  $Fe_{86}B_{14}$ , отриманого електроіскровим легуванням, становить  $\sim 20000$  МПа, в той час як мікротвердість сплавів, отриманих загартуванням на обертовий диск, становить



1000...13000 МПа. Одним з можливих пояснень таких відмінностей є зміна хімічного складу внаслідок насичення домішками з плазми дугового розряду [39]. При обробці поверхні сплавів  $Fe_{80}B_{20}$  и  $Fe_{77}B_{13}C_{10}$  безперервним лазером, отримували аморфний шар, який також мав значення мікротвердості вище, ніж литої аморфної стрічки аналогічного складу [49]. В даному випадку, підвищення мікротвердості, як і при електроіскровій обробці, сприяє насиченню поверхневих шарів домішками. Так, після опромінення чистого алюмінію (99,9999%) лазерним імпульсом на електроннограмах виявлені дебаєвські кільця від частинок гексагонального нітриду AlN розміром 10 нм [50].

Значення мікротвердості аморфних шарів, отриманих обробкою електронних пучків, в більшості випадків суттєво не відрізняються від мікротвердості литих аморфних сплавів: HV таких шарів зі сплавів  $Fe_{72}Cr_8P_{13}C_7$ ,  $Fe_{40}Cr_{40}P_{13}C_7$  знаходиться на рівні 8000 МПа, зі сплаву  $Ni_{60}Nb_{40}$  - 10000 МПа, що збігається з даними для аморфних стрічок того ж складу [51].

Характеристики міцності металевих матеріалів, що містять аморфні фази, які отримують газотермічним напиленням, відрізняються від стрічкових сплавів аналогічного складу.

Металеві сплави, аморфізовані при газотермічному напиленні, піддаються прокатці. Наприклад, ступінь пластичної деформації, при якій виявляється утворення і поширення тріщин, для плазмових покриттів із сплавів  $Ni_{60}Nb_{40}$ ,  $Fe_{40}Ni_{40}B_{40}$  досягає 30-35%. Наявність незначної кількості дрібнодисперсних кристалічних включень в аморфній матриці покриттів не призводить до істотного зниження їх щільності. Так, сплави  $Ni_{81}P_{19}$  і  $Ni_3B$ , отримані плазмено-дуговим напиленням, які мають аморфно-кристалічну структуру, допускають ступінь пластичної деформації 20-25%.

Значення мікротвердості аморфізованих газотермічних покриттів знаходяться приблизно на одному рівні з мікротвердістю литих аморфних стрічок аналогічного складу. Однак, для покриттів спостерігається більш високий розкид в значеннях мікротвердості, що властиво порошковим матеріалами. Наявність кристалічних включень в аморфній матриці (зокрема, тугоплавких фаз втілення) в

більшості випадків призводить до підвищення мікротвердості. Плазмові покриття зі сплаву  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  мають значення мікротвердості, що збігаються зі значеннями, вимірними для литих аморфних стрічок. Фосфідні  $\text{Ni}_3\text{P}$  виділення в плазмових покриттях зі сплаву  $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$  зміцнюють аморфну матрицю і обумовлюють підвищення мікротвердості приблизно на 20%, в порівнянні з аморфними стрічками того ж складу. Деяке підвищення мікротвердості спостерігається і в разі плазмових покриттів із сплавів  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  і  $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{10}\text{P}_{12}\text{C}_7$  в порівнянні з стрічками.

Слід зазначити, що систематичні дослідження зносостійкості металевих некристалічних матеріалів в літературі відсутні. В роботі [52] відзначається, що при терті об поверхню з великою висотою мікронерівностей і при високих навантаженнях, при дослідженні аморфного сплаву  $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$  на зносостійкість при ковзанні впродовж 150 годин, спостерігали утворення кристалічних областей розміром 10...50 нм, які виникали на поверхні тертя [53]. При дослідженні аморфних сплавів  $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{Mo}_2\text{Si}_{12}\text{B}_8$ ,  $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$  і  $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$  після випробувань спостерігали перерозподіл компонентів (в основному, збагачення поверхневих шарів легкими елементами) [54]. Цей факт пояснюють функціональним розігрівом локальних областей і характерним для умов тертя напруженим станом. Інтенсивність зношування знижується зі збільшенням шляху тертя, а при збільшенні навантаження і швидкості ковзання - зростає [55].

Характерною особливістю некристалічних металевих матеріалів, є підвищений коефіцієнт тертя в умовах тертя без змащення. Наприклад, коефіцієнт тертя  $f$  стрічки аморфного сплаву  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  в парі зі сталлю 45 і титановим сплавом ВТ-14 дорівнює 0,8, сплаву  $\text{Co}_{70,5}\text{Cr}_{21}\text{B}_{2,4}\text{Si}_{1,6}\text{W}_{4,5}$  в парі з цими ж матеріалами - 0,7. Для пари з аморфних сплавів на основі заліза і нікелю  $f = 0,9 \dots 1$ , а для пари тертя аморфний сплав - молібден  $f = 0,6 \dots 0,8$ . Характер сили тертя в умовах ковзання аморфних сплавів свідчить про її стабільність і про відсутність схоплювання. За даними Оже-аналізу поверхонь тертя аморфного сплаву  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  зі сплавом ВТ-14 в області контакту з контртілом, концентрація  $\text{O}_2$ ,

$N_2$  і  $Ti$  після випробувань не змінюється, отже, перенесення матеріалу контртіла не відбувається, і нові оксиди не утворюються [56].

Електронно-мікроскопічні дослідження кристалічних областей, що утворилися на поверхні тертя в процесі випробувань, свідчать про відсутність їх пластичної деформації. Це дає підстави припускати, що пластичній деформації піддається аморфна, а не кристалічна фаза. Напруження, що виникають на міжфазній межі кристалічний об'єм - аморфна матриця, вочевидь сприяють зносу матеріалу. Отже, деформація аморфного сплаву під дією сили тертя може супроводжуватися внутрішнім тертям, при якому в'язкість пластичної течії досягає дуже великих величин, і ускладнена локалізація пластичної деформації в найтонших поверхневих шарах [57,58].

З точки зору практичного застосування у вузлах тертя, аморфні структури найбільш доцільно використовувати при терті в присутності мастила або в умовах обмеженого змащення. При цьому, аморфні покриття мають істотні відмінності, в порівнянні з компактними матеріалами аналогічного фазового складу, в основному за рахунок відмінностей в макроструктурі. Напилені покриття відрізняються більш низькою когезійною міцністю і мають залишкову пористість, що, з одного боку, сприяє руйнуванню робочої поверхні в процесі тертя, з іншого - покращує антифрикційні характеристики за рахунок поглинання порами мастильного матеріалу [35].

Випробування газотермічних покриттів із сплавів  $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ ,  $Fe_{67}Ti_7B_{24}C_2$ ,  $Fe_{69}V_{15}C_{14}Si_2$ ,  $Fe_{76}Si_{14}C_{10}$ ,  $Fe_{71}Cr_{10}P_{12}C_7$ ,  $Ni_{60}Nb_{40}$  і ін., що мають переважно аморфну структуру (60-100% об'ємного вмісту аморфної фази) в умовах граничного тертя з обмеженим змащенням, показали, що по зносостійкості і антифрикційним характеристикам ці матеріали не поступаються, а в ряді випадків перевершують покриття з серійних кристалічних сплавів ВК-25, ПН55Т45, ПГ-СРЗ або з механічної суміші 60% ПГ-СРЗ+40%[( $TiC+Cr_3C_2$ )+32%Ni] по масі [58].

При дослідженні детонаційних покриттів зі сплаву евтектичного складу системи Fe-B-C, що містять близько 70% аморфної складової, також встановлено, що їх зносостійкість близька до характерної для твердого сплаву ВК-15 [27].

Високою зносостійкістю в умовах тертя ковзання також характеризуються газотермічні покриття із сплавів Ni-Mo-B і Ni-Mo-Fe-B, а також кристалічні покриття з серійних сплавів трибалой Т-700, стеліт-6 і оксиду хрому [17].

Оптимальні триботехнічні характеристики досягаються і в умовах аморфно-кристалічної структури. Така будова характерна для ряду газотермічних покриттів із сплавів евтектичного і заевтектичних складу. Результати отримані [25] для покриттів, нанесених при режимах, які забезпечують формування високоміцної і порівняно пластичної аморфної матриці з кристалічними включеннями дрібнодисперсних (менше 0,5 мкм) пересичених твердих розчинів і втіленні тугоплавких фаз. Наявність мікрокристалічних включень в аморфній матриці не приводить до істотного зниження міцності зчеплення напилених покриттів з основою і їх пластичності, підвищуючи в той же час твердість і покращуючи їх триботехнічні властивості.

Таким чином, структура і властивості аморфних матеріалів обумовлюють, як правило, високу міцність і твердість у поєднанні з пластичністю, завдяки якій аморфну стрічку або дріт можна навивати на циліндричну поверхню невеликих діаметрів, прокатувати, штампувати, різати. Підвищена механічна міцність аморфних сплавів, при гарній пластичності, дозволяє використовувати їх в якості композитних конструкційних поверхневих матеріалів. Шляхом нанесення шару аморфних матеріалів на поверхню деталей можна забезпечити підвищення її твердості і зносостійкості. У ряді випадків аморфні сплави мають значно більш високі антикорозійні властивості, ніж сплави, що мають кристалічну структуру. Особливо висока корозійна стійкість хромовмісних аморфних сплавів: вони практично не кородують в розчинах соляної та сірчаної кислот, хлористого натрію і трихлористого заліза. Високі антикорозійні властивості аморфних матеріалів, мабуть, пов'язані з відсутністю у них границь зерен, дислокацій, флуктуацій, складу і інших дефектів, які є місцями зародження корозійних пошкоджень. На поверхні аморфних сплавів утворюється бездефектна пасивуюча плівка, що складається з  $Cr_x(OH)_y$ , з високою корозійною стійкістю. Подібні матеріали доцільно використовувати для нанесення на поверхню деталей, що

працюють в агресивних середовищах [17]. Існуючі нечисленні публікації пов'язані з дослідженнями складу, структури і властивостей аморфних матеріалів, становлять безсумнівний теоретичний і практичний інтерес як при розробці, так і при створенні номенклатури конкурентоспроможних композиційних покриттів триботехнічного призначення.

#### **1.4. Обґрунтування мети і наукові завдання дослідження.**

Технології одержання та нанесення покриттів в даний час визнані як джерело поліпшення якості та величезної потенційної економії коштів. Розвиток фізико-хімічних принципів формування структури речовини, отриманої затвердінням при надвисоких швидкостях охолодження, дає підставу припускати, що одним з перспективних шляхів створення нових матеріалів покриттів є створення метастбільних структур, які утворюються при глибоких переохолодженнях. Це дає можливість зробити висновок про перспективне використання в вузлах тертя аморфно-кристалічних покриттів, що володіють унікальним поєднанням міцності і пластичних властивостей. Підвищений інтерес до цих структур, з одного боку, обумовлений можливістю отримати матеріали, які можуть служити джерелом нових фізичних явищ, а з іншого - визначається розвитком і запитамі сучасної інженерної практики.

Спираючись на результати аналізу літературних джерел і досвід практики, можна стверджувати, що вирішення проблеми аморфних покриттів теоретичними методами, в даний час ускладнено, через відсутність загальноновизнаної теорії тертя і зношування матеріалів в зоні фрикційного контакту. Сказане, в повній мірі, відноситься як до трибології взагалі, так і до проблеми контактної взаємодії і зносостійкості зокрема. Тому, до теперішнього часу, основним способом розробки матеріалів покриттів залишається емпіричний пошук залежностей склад - властивості і кількісне накопичення результатів у якості бази даних. Однак, фізика тертя і зношування перебуває на порозі якісно нового етапу свого розвитку,

пов'язаного з розумінням процесів, що відбуваються на рівні дефектної структури матеріалів.

Зазначене відноситься до аморфно-кристалічних матеріалів покриттів, що мають високий потенційний рівень довіри, які майже не досліджені, емпіричні результати суперечливі, що перешкоджає визначенню областей оптимального застосування аморфно-кристалічних матеріалів покриттів у рухомо поєднаних поверхнях деталей машин, навантажених тертям. Саме тому розробка і вивчення процесів тертя і зношування аморфно-кристалічних покриттів представляє сьогодні значний практичний і науковий інтерес.

Досягнення останніх років підтверджують, що розвиток порошкової металургії аморфних матеріалів дозволить в найближчому майбутньому реалізувати створення конкурентоспроможних аморфно-кристалічних покриттів з високим рівнем експлуатаційних характеристик.

Одним з основних напрямків експериментальних досліджень аморфно-кристалічних покриттів, є з'ясування фізичної суті механізмів опору зносу, з виявленням основних зовнішніх факторів, що діють в процесі тертя. При цьому зміна технологічних розмірів матеріалів при навантаженні тертям, в основному визначається двома групами факторів, а саме:

- умовами навантаження (контактними зусиллями, швидкістю ковзання, температурою), пов'язаними з особливостями конструкції і режимами роботи;
- впливом компонентів зовнішнього середовища в зоні тертя (граничне тертя, відсутність мастила) і властивість поверхневих шарів матеріалу покриттів протистояти зносу (аморфно-кристалічна структура).

Дана робота охоплює дослідження та направлена на встановлення закономірностей тертя і зношування аморфно-кристалічних детонаційних покриттів системи Zr-Al-B і узагальнення результатів їх випробувань із зразками з конструкційних і антифрикційних матеріалів, при відсутності змащення, в широкому навантажувально-швидкісному режимі, наближеному до реальних умов експлуатації.

Для досягнення зазначеної мети дослідження, необхідно вирішити такі завдання:

1. Визначення оптимальних технологічних параметрів детонаційно-газового напилення аморфно-кристалічних покриттів системи Zr-Al-B.

2. Дослідження механізм зношування покриттів і кінетики формування структури поверхневого шару при випробуваннях в умовах відсутності мастильного матеріалу.

3. Встановлення закономірності зношування покриттів в залежності від навантажувально-швидкісних режимів, і їх вплив на процеси структурної пристосованості.

4. Встановлення рівня залишкових напружень та визначення їхнього впливу на зносостійкість покриттів.

### **Висновки до розділу 1.**

1. На підставі аналізу теоретичного та емпіричного характеру показано, що особливий практичний інтерес представляє використання матеріалів з аморфно-кристалічною структурою. Відзначено, що в порівнянні з традиційними металевими матеріалами, аморфно-кристалічні композиції мають підвищені характеристики міцності, зносостійкість, корозійну стійкість.

2. Викладені сучасні вимоги до металевих матеріалів з бором, наведені асортимент і технологія їх виробництва, розглянуті структура та основні властивості аморфних покриттів. При цьому зазначено, що в практиці зміцнення і відновлення зношених деталей, які працюють в умовах тертя, обґрунтовано використання технології детонаційно-газового нанесення зносостійких аморфно-кристалічних покриттів.

3. Зазначена необхідність поглибленого вивчення механізмів формування аморфно-кристалічної структури покриттів залежно від технології їх нанесення.

4. Обґрунтовано наукову мету роботи і сформульовані основні завдання дослідження, необхідні для досягнення поставлених цілей.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ І ЗАСОБИ ВИПРОБУВАНЬ

Узагальнення методологічних досліджень поверхневої міцності і зносостійкості, механізмів руйнування та структурної пристосованості аморфно-кристалічних покриттів стало можливим завдяки застосуванню вибраних методів фізико-хімічного аналізу та розвитку теоретичних і прикладних уявлень про аморфно-кристалічний стан трибоматеріалів при навантаженні тертям.

Для сучасного етапу розвитку методології триботехнічних досліджень характерна комплексність [60]. Отримання достовірних результатів в роботі не обмежується одним яким-небудь методом, а засноване на використанні різних методик, що підтверджують і доповнюють інформацію про досліджувані процеси і явища контактної взаємодії аморфно-кристалічних детонаційних покриттів.

#### **2.1. Обґрунтування методології проведення випробувань.**

Результати науково-методологічних досліджень, що включають як логічну організацію і оцінку застосування детонаційної технології при відновленні ресурсу машин, так і засоби досліджень і тенденції розвитку ремонту, показали, що, незважаючи на досягнуті успіхи в окремих питаннях розробки захисних зносостійких покриттів, практична реалізація отриманих результатів не забезпечує необхідні показники надійності і довговічності відновлених і відремонтованих деталей. Науково-прикладні питання аналізу і синтезу, підвищення їх якості за рахунок розробки та впровадження аморфних і аморфно-кристалічних покриттів, є одним із сучасних стратегічних напрямків в розвитку ремонтного виробництва, а також суміжних областей не тільки авіаційної техніки, а й усього машинобудівного комплексу країни.

Особливості детонаційно-газового напилення, як ефективного методу підвищення зносостійкості і довговічності вузлів тертя, специфіка процесів формування покриттів і суттєві відмінності від традиційних способів напилення



зносоустійких поверхневих шарів, є підставою для розробки сукупності методів обґрунтування напрямку, постановки та проведення комплексних досліджень, сформульованих в роботі.

При лабораторних випробуваннях, які максимально наближені до реальних умов експлуатації, були досліджені фізико-механічні, технологічні та триботехнічні властивості розроблених аморфно-кристалічних покриттів в певному діапазоні швидкостей ковзання, при змінних навантаженнях в умовах відсутності мастильного матеріалу, в парах тертя з авіаційними сталями та антифрикційними матеріалами.

Реалізація комплексних випробувань в поєднанні з аналізом умов експлуатації носить багаторівневий характер, при цьому особливості показників кожного рівня знаходяться в тісному взаємозв'язку [61].

Основу комплексного підходу становить масштабна диференціація процесів і встановлення взаємозв'язку між макроскопічними параметрами (насамперед, силою тертя, коефіцієнтом тертя, зносом) і структурними механізмами, такими як пластична деформація, утворення і руйнування поверхневих сполук, нових фаз і т.п. При цьому, справжнім об'єктом руйнування є плівки вторинних структур, які в значній мірі визначають структуру, фізичні та міцності властивості покриттів [62].

Однією з особливостей комплексного підходу, розкритого в роботі, є вивчення кінетики процесів тертя і поверхневого руйнування.

При цьому, експериментальне вивчення трибофізичних явищ представлено на основі рентгеноструктурного аналізу і теорії дифракції, з позиції яких описані якісні та кількісні структурно-фазові зміни.

Подальшою особливістю комплексного підходу, є взаємозабезпечення і доповнення методів вимірювання локальних і фізико-статистичних параметрів. В процесі випробувань аморфно-кристалічних покриттів, вимірювалися параметри, що мають фізико-статистичну природу і визначають динамічну рівновагу і саморегулювання пов'язаних процесів руйнування і регенерації поверхневих структур.

Комплексний підхід передбачає при отриманні триборезультатів використання просвічуючої електронної мікроскопії та мікро рентгеноспектрального аналізу з розкриттям особливостей і можливостей методів досліджень, як для розподілу елементів у зразку, так і для аналізу тонких поверхневих плівок.

Безсумнівний внесок представляє кількісна Оже-електронна спектроскопія, в якій зібрані і систематизовані методики металографічного аналізу, що проводяться з урахуванням удосконалень, і дають зокрема можливість аналізувати мікроструктури за заданою програмою, при вивченні поверхневих шарів, хімічного аналізу та побудови кривих розподілу елементів.

На підставі даних, отриманих при випробуваннях, були побудовані функціональні залежності триботехнічних параметрів аморфно-кристалічних покриттів від швидкості ковзання, навантаження.

## **2.2. Методика та обладнання для отримання порошків і детонаційно-газового напилення покриттів.**

Основою розробки і отримання порошкового наноконпозиційного аморфно-кристалічного матеріалу, його компактування і обробка є домінуюче положення про визначальну роль мікроструктури і її впливу на механічні і триботехнічні властивості покриттів.

### **Обладнання для отримання порошків.**

Для отримання композиційних аморфізуючих порошкових матеріалів із заданою структурою використовували метод механічного легування, який полягає в обробці вихідних сумішей порошків у високоенергетичних агрегатах головним чином в атриторі [63]. Характерною особливістю механохімічного легування, є досить висока енергія, що підводиться в атритор при виробництві сполук різнорідних компонентів у формі порошку. Продуктом процесу є композиційний порошок, що складається з однорідної гомогенної суміші всіх компонентів.

Атритор це кульовий млин, що складається з стаціонарної охолоджуючої водної вертикальної ємності з герметичною кришкою, який фіксує встановлений по осі ущільнень вал-мішалку, яка приводиться в обертання від електродвигуна. Обертаючись, мішалка перемішує кулі, доводячи їх кінетичну енергію до високого рівня, необхідного для здійснення реакції синтезу, що призводить до утворення нанокмпозиційних продуктів переважно округленої форми з досить рівномірним розподілом дрібнодисперсних компонентів в об'ємі [63, 64].

Механічне легування в атриторі може здійснюватися в широкому діапазоні частот обертання. Однак, занадто низька частота обертання супроводжується надмірним збільшенням часу процесу, а надто висока - хоча і скорочує час обробки - зазвичай призводить до надмірного нагрівання, зменшення кількості виробленого порошку, швидкого стирання ущільнень і, найважливіше, до забруднення порошкової суміші залізом через намол від сталевих подрібнюючих куль.

Результати дослідження залежності часу обробки, необхідного для рівномірного розподілу компонентів (що забезпечує максимальний ефект легування), від частоти обертання атритора, представлені на рис. 2.1. [64]. З графіка простежується можливість зниження ефективності обробки при великих значеннях частоти обертання, що, ймовірно, є наслідком дії відцентрових сил.

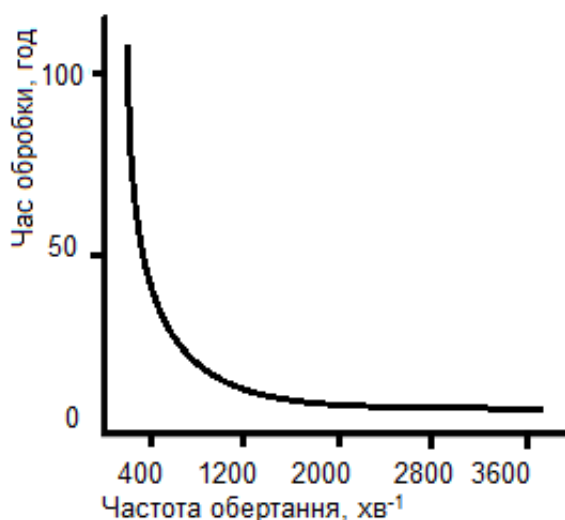


Рис. 2.1. Мінімальний час обробки, що забезпечує ефективне механічне легування сплаву Zr-Al-B, в залежності від частоти обертання мішалки атритора.

Отримані дані були використані для визначення залежності загальної кількості обертів робочого вала мішалки (визначається множенням частоти обертання на відповідний час обробки, необхідний для ефективного легування) від частоти обертання, як представлено на рис. 2.2. Як видно, кількість обертів, необхідних для однорідного легування, спочатку зменшується, а потім монотонно збільшується.

Найменша кількість обертів для однорідного легування, що визначається по мінімуму кривої, відповідає значенню  $330 \text{ хв}^{-1}$ , яке можна прийняти за оптимальну частоту обертання. Із залежності, представленої на рис.2.2. випливає, що час обробки, необхідний для ефективного легування при  $330 \text{ хв}^{-1}$ , становить 34 години. Слід зазначити, що особливе значення для практики, мають відношення маси куль до маси порошку і діаметра куль, які зазвичай становить від 12:1 до 40:1 при розмірі куль від 4 до 10 мм.

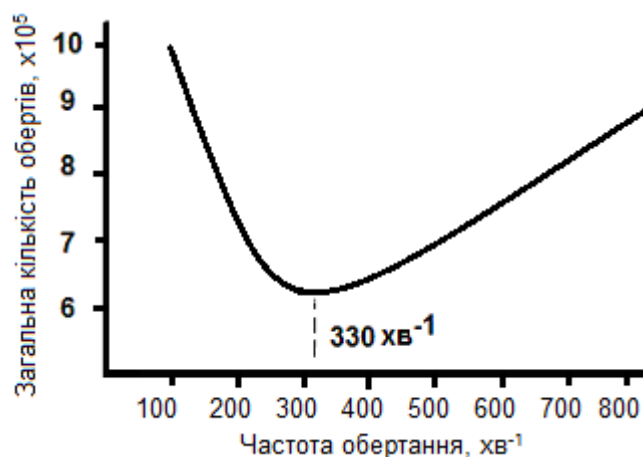


Рис. 2.2. Залежність загальної кількості обертів атритора від частоти обертання.

Лабораторний атритор типу „ИЭС-1-05”, на якому виконувалися дослідження, розроблений і виготовлений в ІЕЗ ім. Є.О.Патона [65]. Атритор складається з вертикального нерухомого водоохолоджуючого барабана і лопастної мішалки (імпелера) виготовлених з нержавіючої сталі Х18Н9Т. У барабан завантажують розмельні кулі  $d=8\text{мм}$  з шарикопідшипникової сталі ШХ-15.

Імпелер приводиться в рух за допомогою електродвигуна потужністю 2,2 кВт за допомогою клинопасової передачі. Наявність дев'ятишвидкісної коробки

швидкостей дозволяє регулювати швидкість обертання імпелера. При обертанні імпелера в рух приводиться вся маса куль, що знаходяться в робочій камері. Безпосередньо імпелер приводить в обертання відносно невелика кількість куль, інші приводяться в рух шляхом естафетної передачі імпульсів від кулі до кулі, доводячи їх кінетичну енергію до високого рівня, достатнього для подрібнення гранул до потрібної фракції. Характеристики установки наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1.

### Характеристики установки „ИЭС-1-05”

Швидкість обертання імпелера, об / хв	63-1300
Об'єм робочої камери, мл	1000
Потужність електродвигуна, кВт	2,2

Загальний вигляд атритора і схематичне зображення руху куль представлені на рис. 2.3.

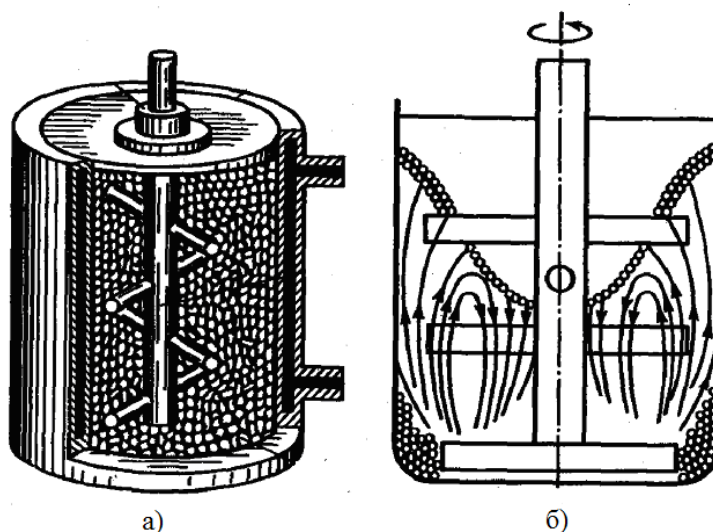


Рис. 2.3. Принципова схема роботи атритора.

### Методика і обладнання для нанесення покриттів.

Напилення досліджуваних композиційних покриттів здійснювалося на детонаційно-газовій установці типу "Дніпро-3", розробленій в ІПМ НАН України, загальний вигляд (а) та принципова схема (б) якої представлені на рис. 2.4. Основною особливістю методу детонаційного напилення є циклічний характер

подачі порошку на поверхню деталі зі швидкістю, перевищуючою швидкість звуку. Циклічний процес наплення отримують за допомогою детонаційної установки, принципова схема якої представлена



*a*



*б*

Рис. 2.4. Загальний вигляд установки для детонаційно-газового наплення (а) і принципова схема (б).

Установка складається зі ствола, в який через електромагнітні клапани подається газова суміш, в якості інгредієнтів якої використовуються ацетилен і кисень, продувний газ - азот. У стовбур вмонтована свічка запалювання. Система, що забезпечує подачу порошку, являє собою бункер з дозуючим пристроєм. Стовбур заповнюється робочими газами з балонів через редуктори, запірні вентилі, регулятори тиску, лічильники води, ротаметри, електромагнітні клапани, змішувач, водяний затвор. Газ який транспортується для подачі порошку в

стовбур установки подається через регулятор тиску, дросель і електромагнітний клапан.

Послідовність спрацювання електромагнітних пристроїв установки забезпечується електронним пультом управління [66]. Технічні характеристики установки наведені в таблиці 2.2.

*Таблиця 2.2.*

**Технічні характеристики установки для детонаційно-газового нанесення покриттів**

Технічні характеристики установки	
Тиск робочого середовища, атм	кисень – 2,0 ацетилен – 2,0 азот, повітря – 3,0
Витрата робочої суміші по кожному з компонентів, м <sup>3</sup> /год	1,25–3,15
Калібр ствола, мм	22
Швидкострільність, цикл/с	3
Дистанція напилення, мм	160–170
Товщина покриття за один цикл, мкм	5–30
Коефіцієнт використання порошку, %	50–70%
Продуктивність по напиленням матеріалу, кг/год	до 38
Габарити установки, мм	2000x1050x400
Маса, кг	90

Установка працює в імпульсно-циклічному режимі, що пов'язано з вибуховим характером поширення детонації. За кожний повний цикл, що складається з порційної циклічної подачі робочих газів і порошку, ініціювання детонації і продувки, утворюються поодинокі плями напилення, суміщення яких за заданою програмою забезпечує створення рівномірного по товщині покриття [71].

**Технологічні особливості детонаційно-газового напилення.**

Для детонаційного методу характерне дискретне напилення покриттів, пов'язане зі згорянням порції горючої газової суміші в режимі детонації.

Швидкість частинок, прискорених потоками продуктів згорання, досягає 600-1000 м/с. У зв'язку з високою кінетичної енергією напилюваних частинок при детонаційному напиленні, формування шару покриття може відбуватися при температурі напилення частинок нижче температури плавлення їх матеріалу. Необхідність використання кисню в складі газової суміші може викликати окислення частинок напилюваного порошку [67].

При детонаційному напиленні покриттів реалізація нанесення покриття здійснюється дискретно при кожному "пострілі" детонаційної установки. Період проходження "пострілів" зазвичай складає 0,2...0,5 с. Дискретність процесу детонаційного напилення покриттів дозволяє систематизувати за тимчасовим принципом і згрупувати чинники, які є вирішальними на різних етапах напилення і які впливають, в кінцевому підсумку, на умови формування покриттів [68].

Можна виділити три основні етапи технології напилення детонаційних покриттів. Перший етап - підготовчий. Він включає в себе операції по заповненню стовбура вибуховою сумішшю і порошком напилюваного матеріалу. У промислових детонаційних установках виконання цих операцій здійснюється за допомогою виконавчих механізмів, пневмоклапанів змішувача і порошкового дозатора. Їх циклічна робота є результатом впливу електричних імпульсів, які прямують з певними часовими інтервалами і надходять від пульта автоматичного керування детонаційною установкою. Підготовчий етап завершується в момент ініціювання вибуху газової суміші. Для цього в іскровому проміжку свічки, введеної в канал ствола, утворюється електричний розряд, що викликає детонацію.

На другому етапі відбувається передача теплової і кінетичної енергії утворених продуктів детонації газової суміші частинкам порошку напилюваного матеріалу, під час їх руху в стовбурі і на ділянці між напиляємою поверхнею і дульним зрізом стовбура. Третій етап - формування детонаційного покриття на підкладці [69].

Визначальним фактором першого етапу є: склад використовуваної вибухової газової суміші, ступінь заповнення нею стовбура, величина порції порошку, його гранулометричний склад, форма частинок, місцезнаходження та концентрація



порошкової хмари в стовбурі в момент вибуху, відстань від зрізу стовбура до підкладки [70].

Вирішальні фактори другого етапу - енергетичні характеристики продуктів детонації і частинок порошку напилюваного матеріалу, тобто, їх температура і швидкість, а також тиск і щільність газу, час знаходження порошку в високотемпературному потоці.

На третьому, основному етапі процесу детонаційного напилення покриттів провідну роль набувають фактори, від яких в кінцевому підсумку залежить число утворюваних зв'язків між взаємодіючими матеріалами в місці їх контакту на межі покриття з підкладкою. Це, зокрема, такі характеристики, як температура і тиск в зоні проходження фізико-механічних процесів між контактуючими матеріалами, тривалість цих процесів [66].

Крім названих факторів, велике значення на всіх етапах детонаційного напилення мають фізичні характеристики матеріалу підкладки.

Взаємозв'язок систематизованих таким чином чинників, дозволяє на практиці сформулювати такі висновки, які застосовані при виборі оптимальних режимів напилення композиційних порошків різного складу [71]:

- підвищення температури порошку напилюваного матеріалу в момент формування покриття, і одночасне зменшення швидкості зіткнення частинок з підкладкою досягається шляхом збільшення до деякої оптимальної величини глибини завантаження порошку в стовбур - відстані між дульним зрізом стовбура і місцем розташування порції напилюваного матеріалу в момент вибуху суміші;

- збільшення відстані між стовбуром і підкладкою веде до падіння швидкості і температури порошку, що взаємодіє з поверхнею напилення і, як результат, до зменшення тиску і температури в місці контакту частинок з підкладкою;

- з підвищенням вмісту кисню у вибуховій суміші зростає температура і швидкість імпульсного металізаційного потоку;

- збільшення порції порошку викликає неоднакове нагрівання частинок, що рухаються в центрі і по периферії металізаційного потоку.

При вирішенні поставлених завдань використовувалася методика комплексного дослідження процесів тертя і зношування [72] відповідно до якої, проводилися дослідження якісних змін стану і властивостей поверхонь тертя, і вивчення кількісних змін, що відбуваються при терті і зношуванні.

На підставі даних, отриманих при випробуваннях, були побудовані залежності інтенсивності зношування і коефіцієнтів тертя від швидкості ковзання, нормальних навантажень. Випробування проводили в повітряному середовищі при граничному змащенні і в умовах відсутності мастила.

Напилені поверхні зразків шліфувалися і доводилися до  $R_a = 0,63-0,32$  мкм. Товщина напиленого шару при цьому становила  $0,20-0,25$  мм.

Перед випробуванням зразки промивали в спирті, висушували і зважували на аналітичних вагах з точністю до  $0,0001$  г.

При випробуваннях визначалися коефіцієнт тертя, критичне навантаження, обчислювалася питома робота руйнування, що характеризує рівень структурної пристосованості, інтенсивність зношування. Шлях тертя при всіх швидкостях ковзання дорівнював  $1000$  м. Після випробувань зразки знову зважувалися.

У роботах [73, 74] рекомендується інтенсивність зношування елемента пари тертя визначати по зміні маси. В даному випадку, так як площа тертя в процесі зношування залишається незмінною, і необхідно враховувати щільність зношеного матеріалу покриття, як критерій оцінки зносу була прийнята величина інтенсивності зношування одиниці об'єму стираємого зразка за  $1000$  м шляху, віднесеного до площі тертя. Таким чином, інтенсивність зношування виражається в  $\text{мм}^3 \cdot \text{см}^{-2}$  на  $1000$  м шляху.

При дослідженні триботехнічних характеристик аморфно-кристалічних детонаційних покриттів для порівняння при таких же умовах випробовувалися зразки з напиленням покриттям з порошку твердого сплаву ВК15, а також відпалені і термічно зміцнені зразки зі сталі 45, 30ХГСА, 38Х2МЮА, 40ХН2СМА, 03Н18К9М5ТР та борована сталь 20, сплави на основі міді типу АМК5, а також бронзи БрАЖН10-4-4 і БрОЦС6-6-3, і підшипникового сплаву АТ-20.

Для проведення випробувань матеріалів покриття системи Cr-Si-B на тертя та зношування, було використано універсальну машину тертя УМТ-1. Методика випробувань на даній машині тертя стандартизована [61]. Моделювання пари тертя проводилось по торцевій схемі кільцевих зразків (рис. 2.5.).

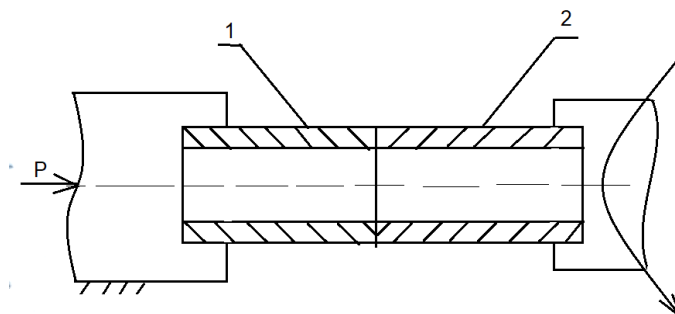


Рис. 2.5. Торцева схема кільцевих зразків: 1 – нерухомий зразок; 2 – рухомий зразок.

Універсальна машина тертя УМТ-1 дозволяє проводити випробування на фрикційну теплостійкість, інтенсивність зношування, температуру. Проведення випробувань по торцевій схемі кільцевих зразків забезпечує  $K_{вз} \approx 1$ ,  $K_{вз} \approx 0,5$ , що дозволяє моделювати роботу матеріалів пар тертя, які працюють в умовах тертя при підвищених швидко-навантажувальних параметрах, в умовах відсутності мастильного матеріалу та при граничному терті.

### **2.3. Методи дослідження структури і властивостей покриттів.**

При розкритті взаємозв'язків між властивостями матеріалів покриттів в умовах тертя, їх структурою, впливом зовнішніх чинників, що визначають надійність і працездатність системи тертя, провідну роль відіграє вибір методів дослідження. Можливості використаних методик і апаратури багато в чому визначають глибину і достовірність уявлень про процеси, що протікають при контактній взаємодії сполучених поверхонь.

При вивченні закономірностей тертя і зношування, які обумовлюють механізми поверхневого руйнування, використовувалися сучасні фізичні методи

дослідження, що включають аналіз поверхневих шарів на макро-, мікро- і субмікроскопічних рівнях.

Макроскопічний аналіз поверхонь тертя здійснювався візуальним оглядом та фотографуванням при малих збільшеннях. Що дозволяло виявити на робочих поверхнях сліди пошкоджень (викришування, подряпини, перенесення матеріалу та ін.), оцінювати ступінь припрацювання, а також дозволяло зробити попередні висновки про процес зносу.

Мікроскопічні дослідження структури поверхневих шарів проводилися на мікроскопі МІМ-8М. Важливим етапом при дослідженні структури покриттів було одержання якісних мікрофотографій. Для цього в спеціальних струбцинах стикувалися, розділені відпаленою мідної прокладкою, дві поверхні перерізу покриття. Надалі металографічні шліфи виготовлялися за загальноприйнятою методикою, викладеної в роботах [75,76].

МікродюрOMETричі дослідження поверхні тертя і перетину поверхневих шарів проводилися на Мікротвердомірі ПМТ-3. Дослідження мікрорельєфу поверхонь тертя проводилися за допомогою профілографа-профілометра мод. 201 завод „Калібр”.

Фазовий склад покриттів та розподіл градієнта хімічної однорідності по товщині шарів багато в чому зумовлюють властивості детонаційних покриттів, їх експлуатаційні якості.

Рентгенофазовий аналіз досліджуваних покриттів здійснювався за допомогою дифрактометра Дрон-УМ1. Зйомка проводилася в широкому кутовому діапазоні в Со-випромінюванні. На початку прописувалась дифрактограма зі швидкістю  $1/2^\circ$  хв. Обертання зразків та пізніше виявлені піки детально прописувалися зі швидкістю  $1/8^\circ$  хв. та  $1/6^\circ$  хв. Напруга 25 кВт, струм - 15мА.

Дослідження хімічної мікронеоднорідності проводилися на мікроаналізаторах фірми „Камеко” моделі MS-46. Вимірювання інтенсивності рентгенівського випромінювання проводилися в ідентичних ділянках мікроструктури. Були отримані знімки, зняті в поглинених електронах і рентгенівських променях.

Електронні мікрофотографії для вивчення поверхонь тертя досліджуваних покриттів були отримані при зйомці в трансмісивному режимі на мікроскопі JEM-100CXII за допомогою двоступеневих вуглецевих реплік, які виготовлялися напиленням у вакуумі. Прискорювальна напруга 80 кВ.

Рентгенографічне випромінювання тонкої структури здійснювали на установці УРС-50И з іонізаційним записом в Fe-випромінюванні. Для визначення фізичного розширення ліній, обумовленого диспергуванням кристалітів і викривленнями кристалічної решітки, з метою виявлення закономірностей, що зв'язують структуру і властивості покриттів, використовували метод апроксимацій з подальшим введенням поправок. Розміри блоків мозаїки підраховували методом екстинкції [77].

Як відомо, в поверхневих шарах (порядку декількох мікрметрів і більше) протікають деформаційні процеси, що розвиваються за класичними механізмами негомогенної в мікрооб'ємах пластичної деформації, а в найтонших шарах покриттів фіксується специфічний дрібнодисперсний шар [78]. Внаслідок малої глибини цей шар не може бити досліджений звичайними рентгенівськими дифракційними методами. Так як рентгенівський аналіз не дає інформації про стан матеріалу безпосередньо на поверхні тертя, тому що навіть м'які рентгенівські промені проникають на глибину близько 6-10 мкм, то для дослідження найтоншого поверхневого шару (продуктів зношування) використовувався метод дифракції електронів. Електронографічні дослідження проводилися на установці ЕМР-100 в режимі дифракції на відображення з поверхні тертя при прискорюваній напрузі 100 кВ.

Інформацію про якісний і кількісний склад, хімічний стан елементів, наявність дефектів і функціональних груп в приповерхневих шарах отримували за допомогою методу Оже-електронної спектроскопії на установці „Jamp-10S” за методикою фірми „JEOL”. Оже-спектри реєстрували при струмі  $5 \cdot 10^{-8}$  А, прискорюючій напрузі 10 кВ, вакуумі  $2 \cdot 10^{-7}$  Па, діаметрі зонда 30 мкм.

Застосування зазначених методів оптичної металографії, рентгенівського аналізу і електронної мікроскопії дозволили здійснити кількісний та якісний

фазовий аналіз покриттів і продуктів зносу, вивчити тонку кристалічну структуру напиленого шару, розкрити механізми і закономірності процесів тертя і зношування досліджуваних детонаційних покриттів. І таким чином забезпечити отримання комплексу необхідної інформації для вирішення поставлених в роботі завдань.

#### **2.4. Математичне моделювання процесу формування детонаційних покриттів.**

Експерименти проведені за планом повного факторного експерименту  $5^1 \times 9^1 // 45$ . Побудова лінійної за параметрами регресійної моделі виконана за допомогою програмного засобу ПРІАМ (планування, регресія і аналіз моделей) з автоматичним формуванням структури моделі. Модель формувалась на основі поліномів Чебишева для забезпечення структурної і обчислювальної стійкості (таблиці 2.3. - 2.5) [79 – 83, 103].

*Таблиця 2.3.*

#### **Фактори та їх рівні варіювання**

Фактор	Назва фактору	Умовне позначення і одиниці вимірювання	Мінімальне значення	Максимальне значення	Крок зміни
X <sub>1</sub>	Витрата композиційної суміші	G, мг/в	175	195	5
X <sub>2</sub>	Гранулометричний склад	S, мкм	25	45	5

$$I_n = 4,35623 + 1,82121x_2 + 1,079352z_2 + 0,962x_1 + 0,593467z_1 - 0,793x_1x_2 - 0,57x_1z_2 - 0,562301z_1z_2 - 0,278674u_2 + 0,347x_1u_2 \quad (2.1.)$$

$$x_1 = 0,0145863*(X_1 - 242); z_1 = 1,71537*(x_1^2 - 0,428544);$$

$$x_2 = 0,04*(X_2 - 45); z_2 = 2*(x_2^2 - 0,5); u_2 = 3,78463*(x_2^3 - 0,84*x_2).$$

де  $x_1, x_2$  - ортогональний контраст першого порядку незалежних змінних в кодованих значеннях;

$z_1, z_2$  - ортогональний контраст другого порядку незалежних змінних в кодованих значеннях;

$u_2$  - ортогональний контраст третього порядку незалежних змінних в кодованих значеннях.

Шляхом проведення серії експериментів дано оцінку адекватного впливу технологічних факторів на формування аморфно-кристалічних покриттів та визначено найбільш значимі фактори та їх рівні варіювання, які прийняті після формалізації.

Статистична перевірка отриманих залежностей показала адекватність і інформативність моделі, відтворюваність результатів, значимість їх коефіцієнтів.

*Таблиця 2.4.*

#### Аналіз інформативності моделі

Характеристика	Позначення	Значення
Множинний коефіцієнт кореляції	R	0,972538
Скорегований множинний коефіцієнт кореляції	R <sub>кор</sub>	0,98322
Розрахункове значення критерію Фішера для R	F <sub>R</sub>	312,147
Критичне значення для критерію Фішера	F <sub>α,ν<sub>1</sub>,ν<sub>2</sub></sub>	2,34145
Рівень значущості	α	0,05
Ступіні свободи	ν <sub>1</sub>	9
	ν <sub>2</sub>	35
Частка розсіювання, що пояснена моделлю	R <sup>2</sup>	0,973245
Критерій Бокса і Веца	γ	10
Гіпотеза про значущість коефіцієнта множинної кореляції	приймається	
Інформативність моделі	інформативність дуже висока	

## Аналіз адекватності моделі

Характеристика	Позначення	Значення
Дисперсія залишкова	$S_{\text{зал}}^2$	0,0463742
Степені свободи	$\nu_1$	9
	$\nu_2$	35
Розрахункове значення критерію Фішера	$F_{\text{ад}}$	61,8375
Критичне значення для критерію Фішера (при відсутності повторних дослідів)	$F_{\alpha, \nu_1, \nu_2}$	1,21823
Рівень значущості	$\alpha$	0,05
Гіпотеза про адекватність	приймається	

Рівень значущості для t-критерію 0,05 для ступеня свободи  $\nu = 45$

Табличні значення t-критерію 2,0141

**Стійкість обчислювальна**

Число обумовленості COND=1

**Точність опису**

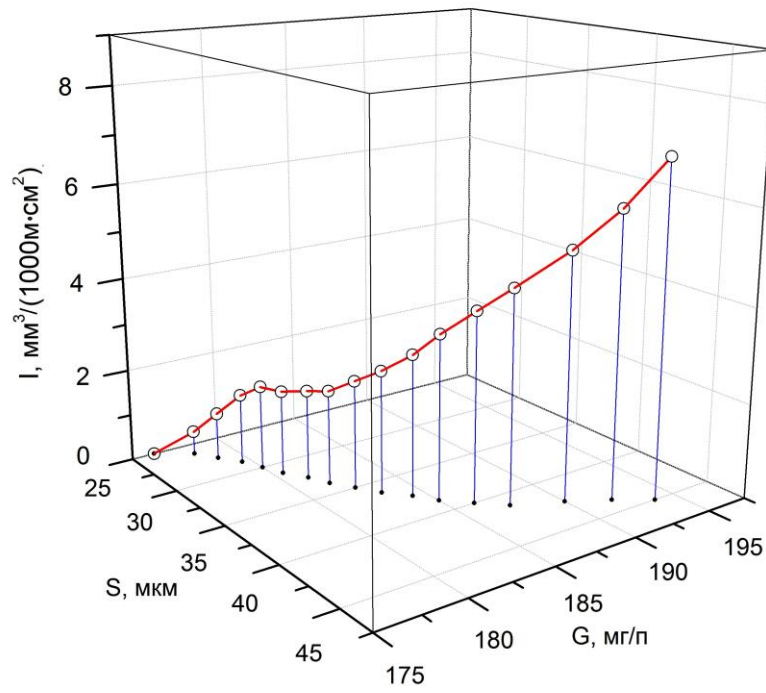
Середня абсолютна похибка апроксимації – 0,163752

Середня похибка апроксимації – 3.60%

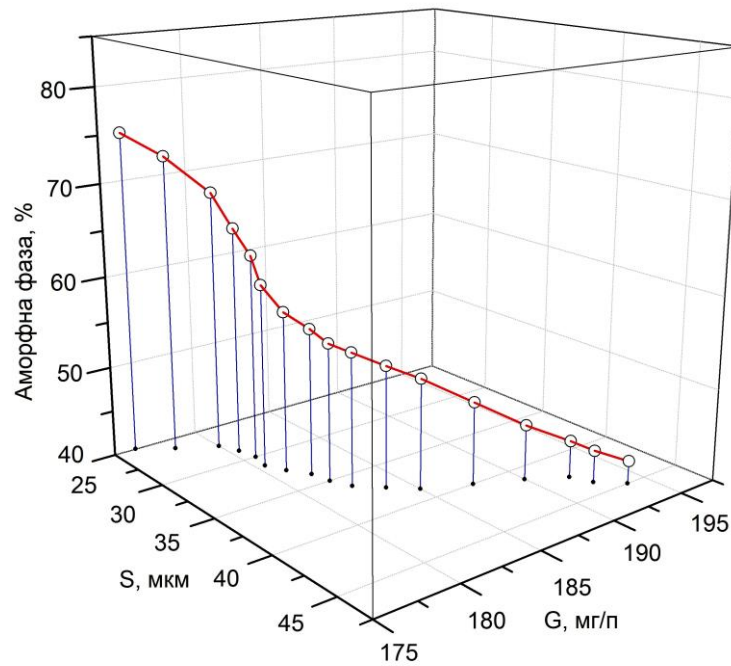
Статистична перевірка отриманих залежностей показала значимість їх коефіцієнтів, адекватність і інформаційність моделі, відтворюваність результатів.

Для аналізу впливу кожного із регульованих факторів на досліджувану функцію побудовано площину відгуку (рис. 2.5.). Встановлено, що формування аморфно-кристалічних покриттів в більшій мірі залежить від гранулометричного складу (S) та витрати композиційної суміші (G).





*a*



*б*

Рис. 2.5. Залежність інтенсивності зношування (а) та відсотку аморфної фази (б) покриттів Zr-Al-B від гранулометричного складу та витрати композиційної суміші.

Таким чином, мінімальними показниками інтенсивності зношування володіють аморфно-кристалічні покриття, нанесені при витраті композиційної суміші 175 мг/п і гранулометричному складі 25 мкм.

## **Висновки до розділу 2.**

1. З єдиних методологічних позицій запропоновано основні положення дослідження трибологічних процесів, постановки та проведення комплексного вивчення закономірностей їх зношування в різних умовах тертя.

2. Представлені конструктивні особливості комплексу випробувального обладнання як для отримання дрібнодисперсних композиційних порошків, так і для детонаційно-газового наплення, і для дослідження процесів тертя і зношування покриттів при випробуваннях в широких діапазонах навантажувально-швидкісних режимів.

3. Застосовувані методи досліджень багато в чому визначають повноту і достовірність отриманих результатів, в роботі використані сучасні макро-, мікро- і субмікроскопічні методи аналізу поверхонь тертя. При цьому зазначено, що висока інформативність застосовуваних методик в поєднанні з сучасними приладами і установками забезпечили отримання необхідного комплексу інформації для вирішення поставлених завдань.

4. Розгляд закономірностей тертя і зношування детонаційних покриттів пов'язано зі значною кількістю як керованих, так і неконтрольованих факторів, багато з яких мають складні кореляційні залежності, імовірнісний, так і детермінований характер, що обумовлює застосування методів математичної статистики, моделювання та обробки статистичних даних багатofакторних експериментів. Використання багатofакторного планування експерименту і математичної обробки статистичних даних дозволило ефективно вирішити задачу оптимізації властивостей детонаційних покриттів.

### РОЗДІЛ 3

## ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ АМОΡФНИХ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ Zr-Al-B

Основною умовою і загальним принципом створення і існування ідеального аморфного матеріалу є повне локальне насичення валентних зв'язків [84]. Однак матеріал, в якому цей принцип задовольняється, так зване ідеальне скло, отримати так само важко, як і ідеальний (бездефектний) кристал.

Певні досягнення в створенні матеріалів покриттів з аморфно-кристалічною структурою і з високими триботехнічними властивостями залежать від всебічних досліджень, які розкривають їх експериментальні закономірності визначення технологічних параметрів, при яких вони формуються.

Характерною особливістю газотермічного напилення при формуванні аморфно-кристалічної структури, є розплавлення аморфізуючого сплаву не на напилюваній поверхні (підкладці), а в об'ємі впливаючого високотемпературного газового потоку. Напилення є складно залежним багатofакторним процесом і представляє три основних інтегральних складових: нагрівання і розплавлення об'ємів матеріалу; кінетичне прискорення крапель розплаву; деформація і охолодження на теплопровідній підкладці [85,86].

В роботах [86-88] теоретично обґрунтована і практично доведена можливість формування покриттів товщиною до 1,0 мм і більше при напиленні порошкових матеріалів на основі заліза і нікелю, таких як Fe-Ni-B, Fe-Si-C, Fe-BC -Si. Fe-Ti-B-C, Ni-P, Ni-Nb і деяких інших. В аналізованих роботах в якості робочих газів використовували аргон або його суміші з азотом, а покриття наносили у відкритій атмосфері з використанням як примусового охолодження підкладки, так і без нього. При цьому встановлена задовільна зносостійкість, корозійна стійкість отриманих покриттів, вивчені їх електрофізичні та магнітні властивості, підтверджена перспективність їх використання в різних областях техніки.

Авторами [89,92] обґрунтована можливість отримання аморфних покриттів товщиною до 2 мм і більше з порошкових матеріалів системи Fe-Cr-P-C, Fe-P-C,

Fe-B-C при детонаційному-газовому напиленні ацетилен-кисневою сумішшю без додаткового охолодження.

Напилення [86,89], засноване на використанні імпульсного плазмового потоку, який утворюється при розряді ємнісного накопичувача, також є ефективною технологією формування покриттів з аморфною структурою. Даним технологічним методом наносять аморфізовані покриття товщиною до 2...3 мм з широкого спектру порошкових матеріалів систем Fe-Ni-P, Fe-P, Ni-Ti, Ni-Fe-Cr-B-Si, Co-Fe-B-Si і інших. Високі швидкості частинок напилюваних матеріалів (до  $10^3$  м/с і вище) забезпечують максимальні ступені деформації і обумовлюють отримання аморфізованих покриттів.

Таким чином, як показує досвід формування якісних покриттів з високим рівнем аморфізації, необхідна розрахункова обробка технічних параметрів напилення і, перш за все, з урахуванням хімічного і фракційного складу порошкових матеріалів.

### **3.1. Вибір і обґрунтування компонентів зносостійкого аморфно-кристалічного покриття Zr-Al-B.**

На базі розрахунково-теоретичних методик прогнозування структурного стану газотермічних покриттів [84] і, зокрема, детонаційно-газових, які засновані на аналізі діаграм стану в єдиному температурно-часовому полі, визначені основні технологічні чинники напилення покриттів з аморфною структурою. На нашу думку, це перш за все:

- хімічний склад матеріалу, який обумовлює  $V_{кр}^{охл} < 10$  К/с і його сталість в процесі напилення;
- товщина напилюваних частинок  $\delta_p$ , або товщина шару, що наноситься за один імпульс  $\delta_{p\text{ імпл}} (\delta_p, \delta_{p\text{ імпл}} = f(D, W_p, \eta) < 10\text{-}30$  мкм);
- рівень нагріву покриття і основи в процесі напилення  $T_{осн}^{кр} < 420\text{-}600$  К;

- питома продуктивність напилення  $g_n$ ,  $g_{\text{імп}}$ , ( $g_n = \frac{G_H (\varepsilon \cdot \kappa / \eta)}{B(\text{мм})} < 0,3$ ,  $g_{\text{імп}} < 2 \cdot 10^{-5}$

кг/імп витрата напилюваного матеріалу за 1 імпульс);

- ступінь перегріву напилюваного матеріалу ( $T < 1,7T_m$ ,  $T < T_{\text{суб}}$ );

- теплоємність металевої основи ( $\lambda_{\text{осн}} \rightarrow \text{max}$ ).

Детальний розгляд впливу зазначених технологічних факторів на об'ємний вміст аморфної фази в напилюваних покриттях дозволяє запропонувати відповідні технологічні режими і сформулювати вимоги до процесу напилення аморфізованих покриттів.

Одним з визначальних чинників отримання аморфізованих покриттів їх склад.

Дослідженню складу і властивостей аморфно-кристалічних матеріалів присвячена велика кількість публікацій, результати яких проаналізовані та узагальнені в ряді видань і довідників [87,88,89, 90]. Однак, до теперішнього часу відсутні критерії вибору компонентів аморфізованих сплавів, що володіють комплексом необхідних експлуатаційних властивостей. Створення аморфізованих сплавів на тих чи інших основах, матеріалах легуючих компонентів не означає лише просте підвищення або поліпшення експлуатаційних характеристик, а обумовлює формування принципово нового композиційного матеріалу, що володіє якісно іншими вельми високими властивостями. Проблемне значення має вибіркоче утворення певних фаз у сформованій поверхні. Хоча можливі фази, виходячи з основних положень триботехнічного матеріалознавства і термодинаміки нерівноважних систем, добре відомі, що в загальному випадку полегшує своєрідне «прогнозування» складу одержуваних поверхневих шарів і вибір формуючих їх компонентів, проте утворення саме необхідних фаз часто робить рішення таких задач нелегким.

Внесок конкретних складових у формування триботехнічних властивостей аморфізованих покриттів не має чітких меж і залежностей. Хоча, як видно з таблиці 3.1, отриманої за експериментальними даними, заміна в сплаві хрому молібденом обумовлює збільшення твердості і тимчасового опору.

**Твердість і міцність ряду аморфних матеріалів**

№	Сплав	Твердість, HV	Тимчасовий опір, $\sigma_B$ , Н/мм <sup>2</sup>
1	Fe <sub>60</sub> -Mo <sub>20</sub> -C <sub>20</sub>	980	3820
2	Fe <sub>40</sub> -Mo <sub>20</sub> -Cr <sub>20</sub> -C <sub>20</sub>	1200	3930
3	Co <sub>50</sub> -Cr <sub>30</sub> -C <sub>20</sub>	880	3230
4	Co <sub>40</sub> -Mo <sub>38</sub> -C <sub>22</sub>	1220	3820
5	Co <sub>30</sub> -Cr <sub>32</sub> -Mo <sub>23</sub> -C <sub>15</sub>	1380	4050

При вмісті легуючих компонентів  $\approx 30\%$  твердість HV становить  $\approx 900$ , однак твердість швидко зростає зі збільшенням сумарного вмісту легуючих елементів і досягає HV 1400 для сплаву Co<sub>30</sub>-Cr<sub>32</sub>-Mo<sub>23</sub>-C<sub>15</sub>. Твердість і тимчасовий опір цих аморфних сплавів перевищує відповідні показники для звичайних високоміцних сталей [88]. Таким чином, введення до складу тугоплавких складових обумовлює тенденцію підвищення поверхневої міцності аморфних матеріалів.

Як було відзначено, важливим фактором в отриманні аморфного стану є хімічний склад. Проте, механізм впливу хімічного складу на параметри аморфного стану складний і, як зазначається в роботі [89], поки не піддається повному опису.

Підхід до вибору складу компонентів матеріалу для напилення аморфних покриттів зносостійкої системи Zr-Al-V здійснюється, з одного боку, на основі критеріїв аморфізації сплавів при надшвидкому охолодженні [89], і з іншого боку, на базі фізико-хімічних положень з урахуванням оцінки розрахунково-теоретичної методики формування аморфних матеріалів, викладених в роботі [90].

Як встановлено [90], можливість отримання аморфізованої структури тим вище, чим більше температура аморфізації і нижче температура плавлення. З цих позицій можна пояснити, наприклад той факт, що найбільшою схильністю до утворення аморфного стану мають матеріали, близькі до евтектичного складу, вони, як відомо, мають найменші значення температури плавлення.

Обґрунтування вибору компонентів, ґрунтувалося на можливості утворення заданої структури з дотриманням фактора, при якому отримання аморфного стану системи полегшується для елементів, у яких відмінність атомних радіусів знаходиться в межах 15-30%. У нашому варіанті, вибір компонентів покриття, трибологічні властивості якого досліджені в даній роботі, близькі до евтектичного складу, а відмінності їх атомних радіусів відповідають зазначеним початковим обмеженням [91] та є рівними 13-29%. Бору, який визначає функції аморфізатора і алюмінію, що виконує роль модифікатора в покритті, властивий той же валентний стан, і при цьому бор є акцептором у сполуках з металами, утворюючи міцні і тугоплавкі сполуки ( $AlB_2$ ,  $ZrB_2$  і ін.) [92].

Крім того, як зазначено в роботі [93] до аморфізації схильні системи, у яких сполуки плавляться конгруентно і мають вузьку область гомогенності. З діаграми стану Al-B встановлено наявність бориду алюмінію  $AlB_{12}$ , властивості якого близькі до властивостей елементарного бору, тобто висока температура плавлення, мала щільність, висока твердість і хімічна стійкість. Поряд з  $AlB_{12}$  (область гомогенності від  $AlB_{12}$  до  $AlB_{15,5}$ ) присутня фаза  $AlB_x$  з областю гомогенності від  $x=24$  до  $x=40$ . Система Zr-B має дві боридні фази:  $ZrB_2$  і  $ZrB_{12}$ . Область гомогенності диборида цирконію знаходиться в межах від 19,1 до 20,1 [92].

Вплив бору в покриттях на основі цирконію, схильних до аморфізації, а також добавок такого елемента як алюміній, є одним з істотних факторів, що впливають на об'ємний вміст аморфної фази. У зв'язку з цим необхідно встановити закономірності зміни структури і фазового складу напилюваних покриттів від вмісту бору в початкових порошкових матеріалах і легуючої добавки.

Вміст цирконію з бором при концентрації бору 6-8 (мас.%) призводить до зменшення параметра  $a$  кристалічної решітки, така зміна пов'язана з утворенням твердого розчину змішаного втілено-заміщеного типу [94]. При цьому, зменшення параметра  $a$  елементарної комірки обумовлено заміщенням атомів цирконію, що мають великий атомний радіус ( $r_{Zn} = 0,170\text{нм}$ ), на атоми бору з меншим атомним радіусом ( $r_B = 0,080\text{нм}$ ). Реєстроване зменшення об'єму елементарної комірки в

міру підвищення вмісту бору вказує на те, що все більша частина бору заміщає атоми цирконію і в свою чергу призводить до суттєвого зростання мікротвердості (5300МПа).

Кристалічна решітка покриття при вмісті бору 6-8% сильно викривляється, що призводить до збільшення фізичного розширення  $\beta$  рентгенівських дифракційних ліній (рис. 3.1).

Оскільки  $\beta \sim \text{tg}\theta$ , то це свідчить про присутність полів атомних зсувів [87], пов'язаних як з дефектами кристалічної решітки, так і з деформаціями, зумовленими розмірною невідповідністю атомів Zr та В.

Подальше збільшення концентрації бору в покритті до 10 мас.% призводить до втрати дальнього порядку в розташуванні атомів і утворення перехідної аморфно-кристалічної структури. При цьому, на рентгенівських дифрактограмах реєструються окремі розмиті дифракційні лінії малої інтенсивності, а в області малих кутів розсіювання формується потужний розмитий дифракційний максимум. Мікротвердість покриття досягає рівня  $H_{0,98} = 7800\text{МПа}$ . Вміст бору  $\geq 14,0$  мас.%, призводить до утворення напилюваних шарів з аморфною структурою, і на рентгенівських дифрактограмах реєструються розмиті максимуми-гало, характерні для дифракції від аморфних матеріалів (рис.3.2.) [91].

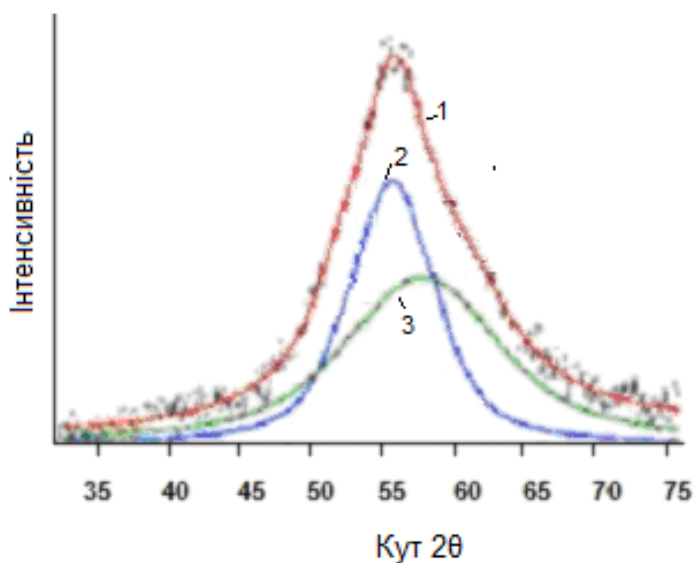


Рис. 3.1. Залежність фізичного розширення  $\beta$  рентгенівських дифракційних ліній від вмісту В в покриттях Zr-B: 1 – 11-14%, 2 – 8-10%, 3 – 6-8%.



Проведені відповідно до вираження Еренфеста, викладеного в роботі [95], розрахункові оцінки величини середньої міжатомної відстані  $R_1$  для аморфних покриттів Zr-8B і Zr-10B становить 0,274 нм, а покриття, що містять 13 і 15% B, характеризуються величиною  $R_1$ , яка монотонно зменшується і становить, відповідно, 0,271 і 0,270 нм. Таким чином, можна відзначити, що зі збільшенням вмісту бору в аморфному покритті величина середньої міжатомної відстані знижується. Зазначена залежність може бути пов'язана із заповненням атомами бору в хаотично щільно упакованій структурі Бернала і виникненням хімічних зв'язків між атомами металу і металоїду [96,97]. При цьому, розмірна відмінність між атомами металу і металоїду уможливорює існування більш щільних хаотично упакованих структур, ніж в разі хаотичної упаковки атомів одного розміру. Відповідно до [98,99], в аморфних сплавах метал-металоїд внаслідок композиційного впорядкування атомів різного сорту і високої щільності упаковки при концентрації металоїду близько 15% формується структура, стабільна відносно флуктуацій, необхідних для початку процесу кристалізації. Таким чином, при збільшенні вмісту атомів бору в покритті Zr-B структурна стабільність аморфного стану повинна зростати.

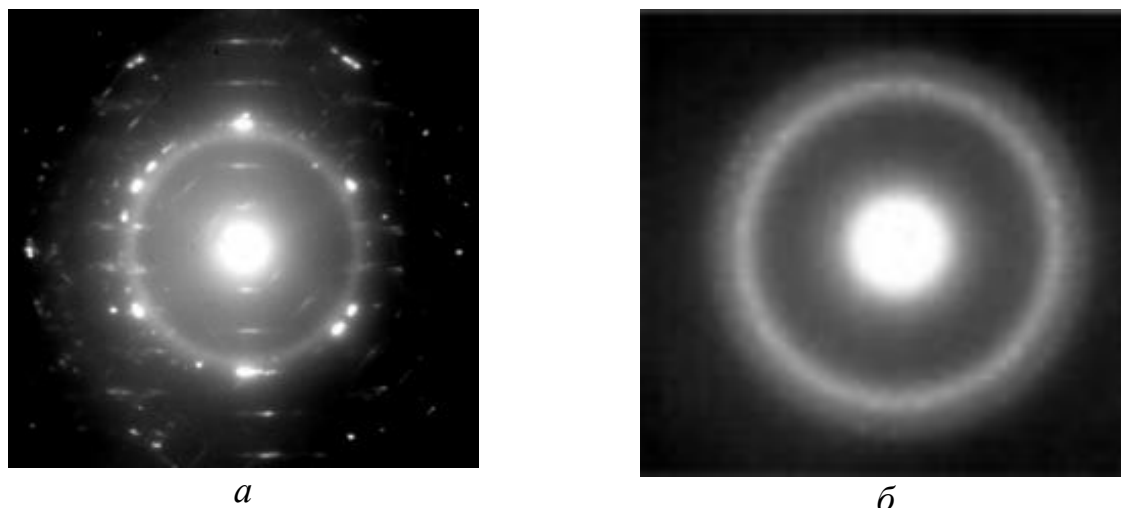


Рис. 3.2. Електроннограми поверхні покриттів Zr-B, вміст B: а – 10%, б – 14%.

Залежно від вмісту бору в початкових порошках для напилення, змінюється і склад кристалічних фаз. Характерним є фазове розшарування, а також поява фази  $ZrB_{12}$  і зменшення інтенсивності ліній фази  $\alpha$ -Fe. Підвищення механічних

властивостей покриття за рахунок його аморфізації в покриттях досягається при добавці в вихідний матеріал, який застосовується для напилення, модифікаторів. Для покриттів, модифікаторами, що утворюють тугоплавкі частинки домішок, є титан, алюміній, ванадій, які також сприяють диспергуванню структури, зменшенню концентраційної неоднорідності. Зокрема, при цьому зменшується розмір утворень надлишкових фаз на основі аморфізаторів. Це в свою чергу, призводить до збільшення вмісту аморфної фази в напилюваних покриттях (на 10...25%). Причому, як було встановлено, ефект поліпшення аморфізації в даних умовах в більшій мірі проявляється для евтектичних складів. Це можна пояснити тим, що матеріали евтектичного складу відрізняються меншою структурною неоднорідністю і дрібнодисперсною структурою. Крім того, їх додавання сприяє додатковій гомогенізації складу розпиленої краплі і відповідному збільшенню вмісту аморфної фази.

Легування покриття Zr-B таким елементом як Al, і дослідження характеристик з покриттями на основі заліза, легуваних B, Ni, Cr, Mo покращує їх аморфізацію. При цьому, максимальним вмістом аморфної фази в порівнянні з покриттями з матеріалів Fe-Mo-B, Fe-Mo-Cr-Ni-B, характеризуються детонаційні покриття системи Zr-Al-B. Слід зазначити, що разом з часткою аморфної фази, при легуванні покриття алюмінієм, змінюється в них і вміст кристалічних фаз. Так, крім аморфної фази основними кристалічними фазами є тверді розчини на основі боридів цирконію  $(ZrAl)_2B$ ,  $(AlZr)_5B$ , а також  $\gamma$ -Zr і  $Zr_x Al_{27-x} B_{14}$ .

Для покриття системи  $Zr_{60}Al_{26}B_{14}$  при вмісті аморфної фази  $Zr_{АФ}=75\%$  при дослідженні структури на рентгенівському мікроаналізаторі у вторинних електронах було встановлено, що ультрадисперсні кристалічні утворення в аморфній матриці збагачені бором, при їх середніх розмірах 0,5...1,0 мкм. При цьому, форма ультрадисперсних утворень в певній мірі успадковує будову евтектичних колоній вихідного порошку.

Аналіз мікроструктур і рентгенограм вихідних порошків покриттів на основі заліза, таких як  $Fe_{60}B_{40}$ ,  $Fe_{61}B_{37}C_2$ ,  $Fe_{66} B_{27}Ti_7$ ,  $Fe_{67}B_{24}Ti_7C_2$  і порівняння їх можливостей з досліджуваними покриттями системи  $Zr_{60}Al_{26}B_{14}$  показали, що в

процесі напилення в покриттях на основі заліза мають місце суттєві зміни. Так, порошок  $Fe_{61}B_{37}C_2$  отриманий з розплаву, складається в основному з  $FeB$  і  $Fe_2B$ , присутні також  $\alpha-Fe$  і  $Fe_3B$ . Напилені покриття зі сплаву  $Fe_{61}B_{37}C_2$  мають аморфно-кристалічну структуру. Кристалічними включеннями є  $FeB$  і  $Fe_2B$ . Введення в сплав  $Fe_{61}B_{37}C_2$  титану перешкоджає утворенню боридів заліза. На рентгенограмах порошку  $Fe_{67}B_{24}Ti_7C_2$  найбільшу інтенсивність мають лінії  $\alpha-Fe$ . Однак, помітні при цьому і набори дифракційних відображень  $FeB$  і  $\gamma-Fe$ . У порівнянні з покриттями системи  $Fe_{61}B_{37}C_2$  дифузійні максимуми від аморфної фази в покриттях  $Fe_{67}B_{24}Ti_7C_2$  мають велику інтенсивність, що свідчить про збільшення об'ємного вмісту аморфної фази до 65%. У покритті  $Zr_{60}Al_{26}B_{14}$  вміст аморфної фази становить понад 75%.

Результати вивчення закономірностей впливу широкого кола технологічних параметрів детонаційного напилення на аморфізацію покриттів  $Zr-Al-B$  відображають зміни характеристик покриттів в залежності від впливу режимів напилення (рис. 3.2.):

- перехід від першого режиму до другого 1→2 відповідає зміні складу детонуючої суміші (об'ємних витрат пального і окислювача в детонуючій суміші);
- 1→5→6 зміни розмірів частинок напилюваного матеріалу;
- 1→3 зміни співвідношення між об'ємом детонуючої суміші і кількістю напилюваного матеріалу;
- 4→5 зміни співвідношення між тепловим ефектом детонуючої суміші і кількістю напилюваного матеріалу.

Таблиця 3.2.

**Вплив режимів детонаційного напилення на характеристики і об'ємний вміст аморфної фази в покриттях системи  $Zr_{58}Al_{28}B_{14}$**

№ технологічного варіанта	Розмір часток порошку, мкм	Співвідношення витрат детонуючих газів			Пористість, %	Вміст газів		Об'ємний вміст аморфної фази, %
		$C_2H_2$	$O_2$	$N_2$		$[O_2]$ , %	$[N_2]$ , %	

1	5...40	0,5	0,5	0,5	2,0	0,27	0,55	70
2	5...40	0,5	1,5	0,5	1,5	1,6	3,6	40
3	5...40	1,0	1,0	1,0	1,0	0,15	0,33	80
4	50...63	1,0	1,0	0,5	3,0	0,21	0,41	70
5	50...63	0,5	0,5	0,5	2,5	0,29	0,78	65
6	100...160	0,5	0,5	0,5	5,5	0,59	1,20	40

При зниженні ступеня хімічної активності детонуючої суміші і зростанні швидкісного напору продуктів детонації, незмінно збільшується частка аморфної фази в покритті, і знижується вміст в ньому газів. На це вказує той факт, що з підвищенням частки вільного кисню в детонуючій суміші, збільшується вміст оксидних включень і, відповідно, масові частки розчинених газів, зокрема кисню та азоту (варіанти 1 і 2).

В результаті дослідження покриттів, отриманих при технологічних варіантах 1 і 3, встановлено, що збільшення об'єму детонуючої суміші, в разі фіксованої витрати напилюваного матеріалу, відповідає зменшенню пористості. Дані газового аналізу свідчать про те, що при однаковому співвідношенні детонуючих газів в разі дворазового збільшення їх обсягу, масовий вміст розчинених газів в покритті знижується приблизно в 20 разів. Очевидно, це обумовлено посиленням швидкісного напору продуктів детонації і відповідним зменшенням тривалості взаємодії частинок напилюваного порошку з хімічно активними продуктами детонації.

Зазначені фактори, як встановлено, в сукупності сприяють підвищенню частки аморфної фази в покритті. Підтвердженням наведених вище результатів служать характеристики покриттів, нанесених по технологічним варіантам 4 і 5. При пропорційному зниженні кількості газів в детонуючій суміші зменшується швидкісний напір продуктів детонації, збільшується тривалість взаємодії хімічно активних сполук продуктів детонації з напиленим матеріалом, зменшується кількість тепла, що виділяється детонуючим середовищем. В результаті, спостерігається зменшення об'ємного вмісту фази.

По мірі збільшення розмірів частинок напилюваного порошку від 5 ... 40 до 100...160 мкм в покритті зростає кількість нерозплавлених сферичних часток зі спадковою кристалічною структурою, суттєво підвищується товщина напилюваних одиничних шарів, зростає пористість покриття. В результаті, знижується частка аморфної фази в покритті, підвищується вміст газів в покриттях (режими 1,5,6).

У даній роботі показана можливість отримання аморфізованих покриттів при напиленні з використанням детонуючої суміші «пропан-бутан + кисень». У цьому випадку також основним фактором, що впливає на рівень аморфної фази, є співвідношення витрат горючих газів, відношення об'єму суміші до кількості напилюваного порошку і т.п. З точки зору аморфізації покриттів застосування пропан-бутан-кисневої детонуючої суміші ефективно для порошоків з розміром частинок до 40 мкм. На рис. 3.3 для випадку напилення при стехіометричних співвідношеннях двох типів детонуючих сумішей показано вплив розмірів частинок порошку на величину аморфної фази. Результати досліджень впливу технологічних режимів напилення на характеристики детонаційних покриттів Zr-Al-B зведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3.

**Вплив технологічних режимів на характеристики покриттів**

№ режиму напилення	Кількість аморфної фази, %	Кількість розчинених газів		Твердість HV, МПа	Міцність зчеплення з основою, МПа
		O <sub>2</sub> , %	N <sub>2</sub> , %		
1	70	0,25	0,55	760	78
2	57	1,50	3,50	670	64
3	82	0,30	0,80	895	87
4	75	0,80	1,50	810	81
5	67	0,20	0,40	785	66
6	52	0,15	0,35	655	31

Аналіз отриманих експериментальних результатів вказує на складний характер впливу технологічних режимів на формування структури і властивостей аморфно-кристалічних покриттів в умовах детонаційного напилення. При цьому, представляється можливим визначення оптимальних умов розробки технологічних режимів отримання аморфних покриттів, а також покриттів з заданим співвідношенням аморфної і кристалічної фаз при детонаційному напиленні [99,101].

Підвищення швидкісного напору продуктів детонації сприяє загальному поліпшенню якості покриттів, зокрема пористості, мікротвердості, зростання кількості аморфної фази. Режими детонаційного напилення, що забезпечують мінімізацію вмісту розчинених газів в покритті, також відповідають підвищенню кількості аморфної фази [93].

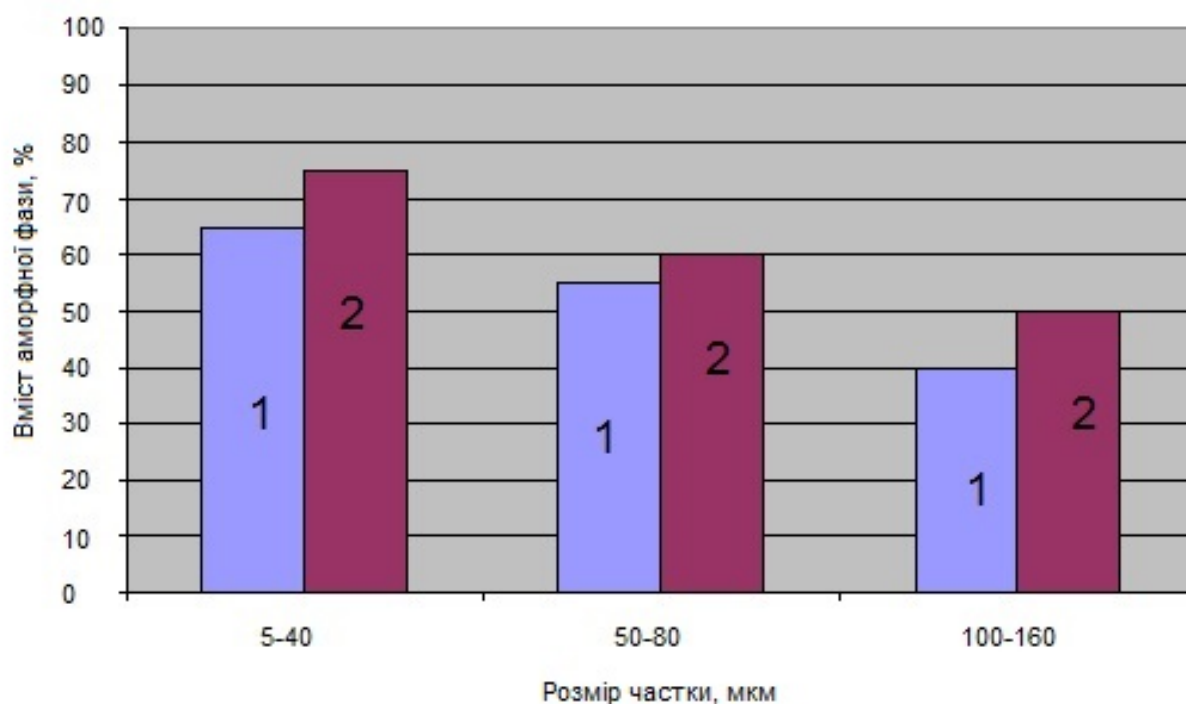


Рис. 3.3. Вплив розміру частинок порошку покриття Zr-Al-V на вміст аморфної фази при детонаційно-газовому напиленні сумішами: 1 – «пропан-бутан + кисень»; 2 – «ацетилен + кисень».

Зниження ступеня хімічної активності детонуючого середовища досягається шляхом введення в суміш нейтральних газових компонентів і підвищення вмісту

пального в суміші. Введення нейтральних газових добавок знижує концентрацію хімічно активних сполук на одиницю об'єму продуктів детонації. Підвищення пального в суміші забезпечує більш ефективну нейтралізацію окисної складової детонації.

Підвищення швидкісного напору продуктів детонації досягається шляхом збільшення об'єму детонуючої суміші (або ступеня заповнення стовбура детонаційної установки), що в момент детонації відповідає зниженню питомого об'єму детонуючої суміші (або ступеня заповнення стовбура детонаційної установки), що в момент детонації відповідає зниженню питомого об'єму продуктів детонації і підвищенню їх швидкості. В результаті зміни технологічних параметрів, має місце формування покриттів з різним співвідношенням аморфної і кристалічної складових (табл. 3.4).

Таблиця 3.4.

#### Структурно-фазовий склад покриттів

Режими напилення	Фазовий склад, %				Домішки %	Вміст газів, %	
	аморфні	Zr <sub>2</sub> Al	Zr <sub>35</sub> Al <sub>15</sub> B <sub>5</sub>	α- Zr		O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> +1:1,0	70	13,2	7,3	9,5	8,9	0,5	1,0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> +1:1,4	82	10,4	4,8	2,8	3	0,35	0,55
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> +1:1,6	50	7,4	3,8	38,8	8	1,55	3,50

В результаті проведених експериментів встановлено, що легування бінарної основи Zr-B алюмінієм в оптимальних співвідношеннях призводить до суттєвого підвищення об'ємного вмісту аморфної фази і якості покриттів. При цьому, змінюється фазовий склад кристалічних фаз, які утворюються в аморфній матриці.

Таким чином, на основі аналізу умов формування покриттів системи Zr-Al-B, визначені технологічні режими відповідальні за отримання аморфізованих покриттів. Шляхом зміни співвідношення горючого газу й окислювача в детонаційної суміші, кількість добавок нейтрального газу, розміру часток напилюваного порошку, скорострільності і довжини стовбура, вдалося реанімувати співвідношення між аморфною і кристалічною складовими в

покритті. Для покриття системи Zr-Al-B обґрунтовано кількість аморфної складової в межах 70...80%. Технологічні умови детонаційного напилення, що забезпечують мінімізацію вмісту розчинених газів в покритті, відповідають підвищенню кількості аморфної фази, при цьому максимальна міцність зчеплення покриття відповідає режимам, при яких забезпечується максимальний його вміст.

Як відомо, широко використовуваним в практиці напилення є емпіричне визначення технологічних параметрів формування покриттів. Однак нами узагальнені можливості теоретичного аналізу умов отримання детонаційних зносостійких покриттів, при цьому встановлені основні технологічні чинники формування аморфізованих шарів при детонаційно-газовому напиленні.

### **3.2. Вплив природи легуючих елементів на властивості покриттів на основі цирконію.**

Сучасне матеріалознавство свідчить про наявність двох факторів, що впливають на механічні властивості і стабільність сплавів при легуванні. Перший - це хімічна природа легуючого елемента, під якою в першу чергу слід розуміти особливості його електронної будови і атомний об'єм. Другий - реальна структура матеріалу, багато в чому обумовлена технологією його отримання і включає фазовий склад сплаву, його зерен і дислокаційну структуру. Взаємодія цих факторів не дозволяє досить надійно виявити внесок кожного з них у зміну властивостей сплавів, що відбувається при його легуванні. У зв'язку з цим становить інтерес можливість оцінки впливу хімічного фактора на властивості і стабільність аморфних матеріалів.

Слід зазначити, що металеві аморфні сплави знаходять все більш широке застосування в техніці і науковий інтерес до таких матеріалів безперервно зростає. Однак фізична сутність процесів, що протікають в цих сплавах, ще недостатньо вивчена.

Досить повно досліджені характеристики подвійних і потрійних, схильних до аморфізації сплавів, на основі заліза [92,105-108]. У науковій літературі є



відомості про експериментальні результати впливу легуючих елементів на їх термічну стабільність і механічні властивості.

Значне підвищення температури кристалізації ( $T_{кр}$ ) і твердості досягається в сплавах на основі заліза з добавками перехідних металів, що стоять на початку періодів таблиці Менделєєва. Передбачалося, що  $T_{кр}$  в першу чергу визначається хімічним зв'язком між атомами металу і металоїду, що утворюється в результаті переходу d-заряду на p-рівень металоїду. Згідно з результатами розрахунків [93,106,109], найбільш ефективно збільшують енергію зв'язку металоїду елементи, які стоять на початку періодів і володіють широкою валентною зоною, що розташована вище d-зони заліза. Експериментальних підтверджень наведеної гіпотези в літературі немає, крім того, в роботі [106] не розглядається можливість переносу заряду між атомами перехідних металів.

При дослідженні подвійних аморфних сплавів перехідних металів була виявлена кореляція між становищем максимуму щільності станів у валентній зоні, екзотермічним теплом утворення сплавів і їх здатністю до склоутворення. Дослідження проводили на подвійних аморфних сплавах на основі цирконію: 65% Zr-35% M, де M - Si, Cu, Mn, Al.

Структуру зразків досліджували за допомогою рентгеноструктурного аналізу, проведеного на дефрактOMETRІ ДРОН-3М. Термічну стабільність сплавів оцінювали за результатами калориметричних досліджень, проведених на установці „Setaram”. Швидкість нагріву 10 °C/хв.

Мікротвердість сплавів вимірювали на приладі ПМТ-3 при навантаженні 1Н.

Особливості електронної структури перехідних металів в сплавах досліджували на підставі аналізу даних Оже-спектроскопії. Режим запису спектрів наступний: розширення енергоаналізатора 0,6%, амплітуда модуляції 2В, ток первинного пучка  $I_{п}=0,5A$ , енергія електронів  $E_{п}=3keB$ . Перед зйомкою поверхню зразків очищали травленням іонами аргону з енергією 4кеВ.

Результати калориметричних досліджень сплавів на основі цирконію представлені на рис.3.4. Температуру кристалізації оцінювали по максимуму екзопіку, при використанні в якості легуючих елементів Si, Cu, Mn, Al. При

дослідженні подвійних аморфних сплавів на основі цирконію також встановлено, що їх температура кристалізації значно залежить від природи легуючого елемента. Для сплавів 70% Zr-30% Mn максимум екзопіку спостерігається при 387°C, а при легуванні його алюмінієм найбільш значне тепловиділення відбувається при 411°C. Введення в сплав атомів елементів з великим числом 3d-електронів призводить до зменшення термічної стабільності аморфного стану. Так, для сплавів що містять кремній і мідь, максимальне теплоутворення спостерігається при 354 і 355°C відповідно. Слід зазначити, що в сплаві 65% Zr-35% Cu при температурах вище 330°C (температура склування) відбувається структурна перебудова. Це проявляється в зафіксованих при цих температурах, помітних відхиленнях калориметричної кривої, від рівня базової лінії. Таким чином, аморфні сплави, що містять мідь, мають найбільш низьку термічну стабільність.

Твердість сплавів на основі цирконію також значно залежить від природи легуючих елементів: вона становить 366HV, 393HV, 433HV і 457HV при легуванні Cu, Mn, Si і Al відповідно.

При зіставленні HV і  $T_{кр}$  з атомними радіусами легуючих елементів не вдається виявити кореляції.

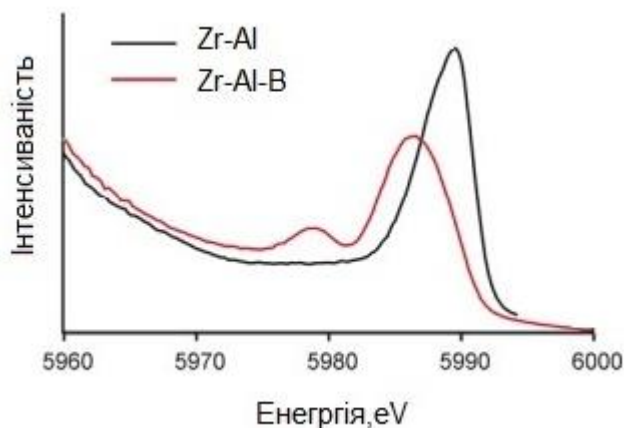


Рис.3.4. Результати калориметричних досліджень аморфних сплавів на основі цирконію

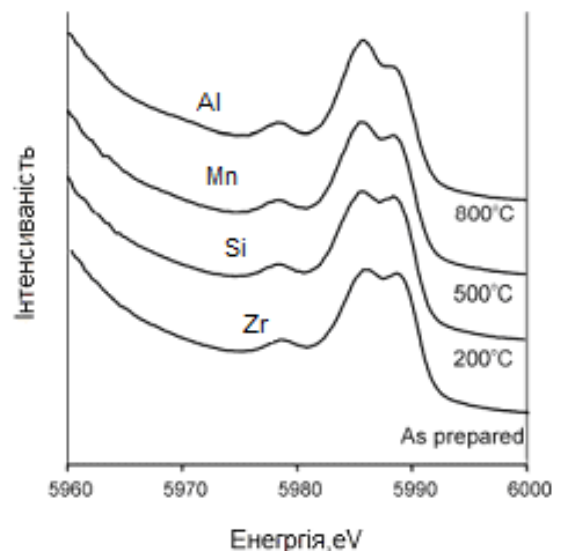


Рис. 3.5. Спектри сплавів цирконію легованих Al, Si, Mn, і в чистому Zr.

Дослідження електронної структури аморфних сплавів на основі цирконію, проведені методом Оже-спектроскопії, свідчать про значне перенесення заряду. Для сплаву, легованого алюмінієм напівширина спектра максимальна, що в свою чергу дозволяє використовувати його в якості легуючої добавки і позитивно впливає на властивості аморфізованих покриттів на основі Zr.

Аналіз отриманих даних показує, що між ступенем переносу заряду, твердістю і термічною стабільністю аморфних сплавів на основі цирконію є кореляція.

Таким чином, для аморфних сплавів на основі цирконію існує зв'язок між їх механічними властивостями, термічною стабільністю і особливостями хімічної природи легуючих елементів.

Крім того, були вивчені особливості властивостей покриттів на основі цирконію при їх легуванні бором. Використання бору (поряд з ванадієм, титаном і т.д.) відкриває широкі можливості для отримання економно легованих покриттів, експлуатаційні властивості яких у багатьох випадках не тільки не поступаються, але і перевершують рівень характеристик боровмісних матеріалів, одержуваних з застосуванням традиційних систем легування.

Хоча властивості бору в якості легуючого елемента відомі давно і багато способів поліпшення якості матеріалів добавками бору знаходять застосування впродовж тривалого часу, взаємодія цирконію з бором представляє великий клас матеріалів в тому числі і аморфних, які володіють унікальним комплексом фізичних, фізико-технічних і хімічних властивостей. Склад, структура і властивості боридів узагальнені в роботі.

Однак для матеріалів, схильних до аморфізації наявність в складі бору і його безпосередній вплив на експлуатаційні властивості, такі як, наприклад, твердість, кількість аморфної фази і інші залишається надбанням лише експерименту.

Вплив бору в покриттях на основі цирконію, схильних до аморфізації, а також добавка таких елементів, як Co, Ni, Cr, Si, Al, Mo є одним з істотних факторів, що впливають на об'ємний вміст аморфної фази, і отже, на властивості

матеріалів. У зв'язку з цим необхідно встановити закономірності зміни структури і фазового складу покриттів від вмісту бору в початкових порошках сплавів Zr-B і добавок легуючих елементів.

Аналіз рентгенограм покриттів із сплавів Zr-B з різним вмістом бору вказує на аморфізацію при напilenні всіх обраних сполук з вмістом бору 5,5...10,3% (рис. 3.6.), що підтверджується наявністю розмитого дифузійного максимуму (гало) від аморфної фази (АФ). Разом з тим видно, що ступінь аморфізації покриттів з вмістом бору 5,5 і 10,3 мас.% незначна. Найбільш оптимальним в системі Zr-B для аморфізації в обраних умовах технології є сплав з вмістом бору 8,6 мас.%. При утриманні бору в інтервалах 5...15 об.% спостерігається максимум об'ємного вмісту аморфної фази на кривій  $Zr_{AF}=f(B, \text{об.}\%)$  (Рис.3.7).

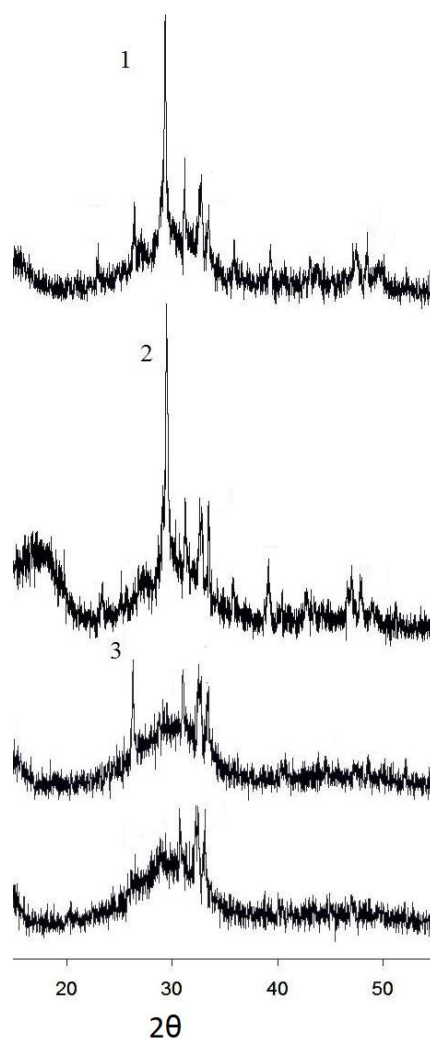


Рис.3.6. Фрагменти рентгенівських дифрактограм від поверхневих шарів покриттів Zr-B з різним вмістом бору (мас.%): 1-5,5; 2-6,7; 3-8,6; 4-9,5.

Отже, максимальна аморфізація досягається при ГТН сплавів Zr-B заевтектичних складів з вмістом бору до 10...15об.%.  
Залежно від вмісту бору в початкових порошках для напилення, змінюється склад кристалічних фаз. Характерним є фазове розшарування, а також поява фаз ZrB, ZrB<sub>2</sub> і зменшення інтенсивності лінії фази  $\alpha$ -Zr зі збільшенням вмісту бору.

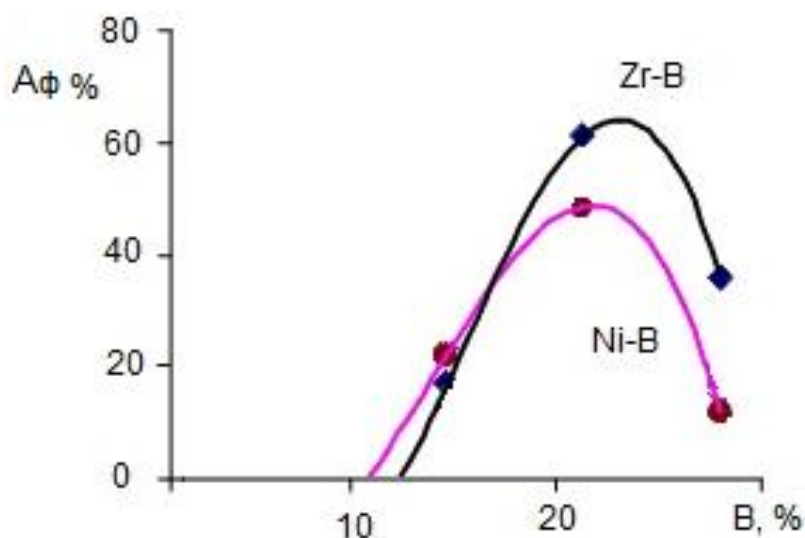


Рис. 3.7. Вплив кількості бору у покриттях Zr-B і Ni-B на вміст аморфної фази.

Підвищення об'ємного вмісту аморфної фази даного типу змінюється при добавці у вихідний матеріал, який застосовується для напилення, рідкоземельних матеріалів (РЗМ). Так, наприклад, введення у вихідний розплав при отриманні порошків Zr-B (20...25% La, 50...55% Се і 10% інших РЗМ), яке забезпечує утримання в них РЗМ 0,2...0,8 об.%, сприяє диспергуванню структури цих порошків і зменшенню концентраційної неоднорідності. Зокрема, при цьому зменшується розмір утворень надлишкових боридних фаз. Це, в свою чергу, призводить до збільшення вмісту аморфної фази в напилених покриттях (на 5 ... 15%). Причому ефект поліпшення аморфізації при добавці РЗМ у вихідний сплав для напилення в більшій мірі проявляється для заевтектичних сполук. Це можна пояснити тим, що сплави заевтектичного складу відрізняються більшою структурною неоднорідністю і велико-дисперсною структурою, отже, для них є істотним вплив РЗМ.

Ще більший ефект на аморфізацію газотермічних покриттів спостерігається при введенні РЗМ в порошковий дріт. В цьому випадку сплав з компонентів порошкового дроту утворюється безпосередньо при нагріванні в високотемпературному струмені. Отже, такий прийом сприяє додатковій гомогенізації складу розпилюваної краплі і відповідному збільшенню вмісту аморфної фази в покритті.

В роботі [89] показана ефективність добавок РЗМ в порошковому матеріалі на основі Fe-B в (4,4...4,8 мас.% B) на аморфізацію електродугових покриттів (EM-14M). В даному випадку в шихту порошкового дроту додавали в кількості до 2 мас. % Лігатуру АКЦЕ, що містить РЗМ (Ce, Pr, La) - 30 мас. %, Si - 25 мас. %, Ca - 20 мас. %, інше - Ni. Видно, що ці покриття, нанесені з ПП без добавок лігатури РЗМ, характеризуються повністю кристалічною структурою, високим вмістом кисню та азоту (3,5...11 мас.%, відповідно). Введення цієї лігатури в порошковий матеріал сприяє частковій аморфізації електродугових покриттів ( $Z_{AF}=15...25\%$ ) при дворазовому зниженні кількості кисню та азоту.

Як показано в роботі [107,110] легування сплавів Fe-B такими елементами як Ni, Cr, Mo покращує аморфізацію досліджуваних покриттів. Максимальним вмістом АФ в порівнянні з покриттями зі сплавів Fe-Cr-B, Fe-Mo-B, Fe-Mo-Cr-Ni-B характеризуються покриття Fe-Ni-B.

Також відзначено, що разом з часткою аморфної фази при легуванні покриттів на основі Fe-B, Ni, Mo, Cr і їх комбінаціями змінюється в них і вміст кристалічних фаз. Так в покриттях із сплаву Fe-Ni-B крім аморфної фази основними кристалічними фазами є тверді розчини на основі боридів нікелю (Fe, Ni)<sub>2</sub>B, (Ni, Fe)<sub>3</sub>B, а також  $\gamma$ -Fe і Fe<sub>x</sub>Ni<sub>23-x</sub>B<sub>6</sub>. Бориди заліза і  $\alpha$ -Fe в покриттях Fe-Ni-B на відміну від покриттів Fe-B, відсутні.

На прикладі плазмового покриття зі сплаву Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub>( $Z_{AF}=75\%$ ) при дослідженні структури на рентгенівському мікроаналізаторі у вторинних електронах показано, що кристалічні виділення в аморфній матриці збагачені бором, при їх середньому розмірі 0,5...1 мкм. Форма цих виділень не буде наслідувати будову евтектичних колоній вихідного порошку.

Аналіз мікроструктур і рентгенограм вихідних порошків евтектичних сплавів  $\text{Fe}_{60}\text{V}_{40}$ ,  $\text{Fe}_{61}\text{V}_{37}\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_{66}\text{Ti}_7\text{V}_{27}$ ,  $\text{Fe}_{67}\text{V}_{24}$ ,  $\text{Ti}_7\text{C}_2$  і порівняння їх з такими для плазових покриттів показали, що в процесі напилення в сплавах відбуваються істотні зміни. Порошок  $\text{Fe}_{61}\text{V}_{37}\text{C}_2$ , отриманий з розплаву, складається, в основному з  $\text{FeV}$  і  $\text{Fe}_2\text{V}$ . Присутні також  $\alpha\text{-Fe}$  і  $\text{Fe}_3\text{V}$ . Напилені покриття зі сплаву  $\text{Fe}_{61}\text{V}_{37}\text{C}_2$  мають аморфно-кристалічну структуру. Кристалічними включеннями є  $\text{Fe}_2\text{V}$  і  $\text{FeV}$ . Введення в сплав  $\text{Fe}_{61}\text{V}_{37}\text{C}_2$  титану сприяє утворенню боридів заліза. На рентгенограмах порошку зі сплаву  $\text{Fe}_{67}\text{Ti}_7\text{V}_{27}\text{C}_2$  найбільшу інтенсивність мають лінії  $\alpha\text{-Fe}$ . При цьому помітні набори дифракційних відображень, відповідних  $\gamma\text{-Fe}$ . У порівнянні з покриттями зі сплаву  $\text{Fe}_{61}\text{V}_{37}\text{C}_2$  дифузні максимуми від аморфної фази в покриттях зі сплаву  $\text{Fe}_{67}\text{Ti}_7\text{V}_{27}\text{C}_2$  мають велику інтенсивність, що свідчить про збільшення об'ємного вмісту аморфної фази.

Введення алюмінію до складу системи  $\text{Zr-V}$  з 8,6мас.%  $\text{V}$  покращує аморфізацію при напиленні крім того, сприяє появі  $\alpha\text{-Zr}$  в напилюваному покритті.

Додавання молібдену в покриття в кількості 24,2 мас.% ( $\text{Zr-Mo-V}$ ) призводить до появи в покритті інтерметаллідної фази  $\text{ZrMo}$ . Збільшення частки аморфної фази в покритті при цьому не спостерігається. Подальше почергове додавання  $\text{Cr}$  і  $\text{Ni}$  покращує аморфізацію покриттів на основі цирконію, а також призводить до зміни в співвідношеннях інтенсивностей кристалічних фаз.

Плазові покриття із сплавів, які містять молібден, по мікроструктурі характеризуються деякими відмінностями в порівнянні як з покриттями з сплавів  $\text{Fe-Ni-V}$ ,  $\text{Fe-Cr-V}$ ? так і сплавів  $\text{Zr-V}$ . По-перше, для сплавів  $\text{Zr-Mo-V}$  і  $\text{Fe-Cr-Ni-V}$  спостерігається межа між напиленими частинками сірого кольору. Більша кількість оксидних включень спостерігається в покриттях із сплаву  $\text{Fe-Mo-V}$ . Разом з тим, необхідно відзначити, що оксидні фази при рентгенографічному аналізі не зафіксовано. По-друге, особливістю покриттів, які містять молібден ( $\text{Fe-Mo-V}$ ,  $\text{Fe-Mo-Cr-Ni-V}$ ,  $\text{Fe-Mo-Cr-VB}$ ,  $\text{Fe-Mo-Cr-Cu-V}$ ), присутні в межах ламелеподібних деформованих частинок певної кількості порівняно велико-дисперсних (до 30 мкм) включень боридів  $(\text{Fe, Cr, Mo})_2\text{V}$ ,  $(\text{Mo, Cr, Fe, V})\text{V}_2$ , які можна віднести до боридів молібдену. Такі виділення спостерігаються не тільки в

порошках, отриманих подрібненням, а й в розпорошених порошках, які використовували для напилення. Ймовірно, що ці виділення утворилися ще в розплаві Fe-Mo-Cr-Ni-B перед розпиленням порошку. В процесі напилення, внаслідок великої різниці температури плавлення боридів і матриці (відповідно, 2370...2420 K і 1410...1430 K), значна частина їх зберігається у вигляді включень в об'ємі розплавленої частки порошку. Подібні боридні і карбідні включення також зустрічаються в газотермічних покриттях з порошку Fe-Ti-B-C.

В результаті проведених експериментів встановлено, що легування системи Zr-B, що використовували для детонаційно-газового напилення, алюмінієм, призводить до суттєвого підвищення об'ємного вмісту аморфної фази в покриттях у порівнянні з нелеговано напиленими сплавами.

При введенні в структуру Zr-B добавки алюмінію (~23%) різко зменшуються розміри включень боридних фаз, що позитивно впливає на мікроструктуру покриттів, а саме: зменшується їх пористість, знижується кількість оксидних прошарків, збільшується адгезійна міцність, стають менш помітними міжчасткові границі. При цьому на 10...15% підвищується кількість аморфної фази і істотно знижується розкид в значеннях мікротвердості, тобто структура стає більш однорідною.

### **3.3. Вплив технологічних параметрів детонаційного напилення на формування детонаційних аморфно-кристалічних покриттів.**

Розроблено технологічний процес детонаційного напилення аморфно-кристалічних покриттів і досліджено вплив технологічних параметрів напилення та їх фізико-механічні властивості.

Одним з основних технологічних параметрів, що визначає якість детонаційних покриттів, як було зазначено, є глибина завантаження і її вплив на особливості нагріву напилюваних порошкових матеріалів.

В процесі експерименту, після впливу на порошок продуктів детонації, частки збиралися в приймач з водою, який поміщали на відстань 100-150 мм від



кінця стовбура. Критерієм оцінки ступеня нагріву служила форма частинок (сфероїдизація їх свідчила про нагрівання до температури плавлення). Вивчення форми частинок проводилося на мікроскопі.

У табл.3.5. наведено зміни гранулометричного складу порошків в залежності від глибини завантаження в канал ствола.

З аналізу даних таблиці, очевидно, що зміни часу перебування частинок в продуктах детонації, яке визначається місцем введення порошку в канал ствола, можна домогтися сфероїдизації, а отже, і необхідного нагріву металевих частинок. Зі збільшенням глибини завантаження і зменшенням розміру частинок їх нагрівання інтенсифікується. Оскільки частки при цьому знаходяться в потоці газу, що має високу швидкість (до 1300 м/сек), розплавлений поверхневий шар частки здувається потоком у вигляді дрібних крапель, що застигають у формі сферичних частинок відповідних розмірів, що фіксувалося по зміні гранулометричного складу порошку після розпилення: відсотковий вміст дрібних частинок, відсутніх у вихідному порошку, збільшувався.

При глибинах завантаження нижче лінії відбувається зміна гранулометричного складу.

Результати досліджень були враховані при розробці технології детонаційного напилення покриттів, що містять композиції на основі цирконію, алюмінію і бору.

До одного з важливих факторів, що робить вирішальний вплив на аморфізацію покриттів, відносять швидкість частинок при напиленні [66,67,73,104].

Змінюючи технологічні параметри напилення, можна впливати на швидкість частинок, проте цей вплив неоднозначний [68,71,114].

Для визначення прискорення напилюваних матеріалів продуктами вибуху і впливу швидкості частинок на міцність зв'язку покриття з підкладкою, були здійснені експериментальні дослідження. Як відомо [74,111,115], швидкість продуктів детонації в трубі лінійно зменшується з віддаленням від фронту детонації.

**Зміна гранулометричного складу розпилюваного матеріалу в залежності від глибини завантаження в канал ствола**

Порошок	Гранулометричний склад розпилюваного порошку (%)							
	при фракції вихідного, мкм							
	10-40			40 -56			56 -80	
	10-20 мкм	20-40 мкм	10-30 мкм	30-40 мкм	40-60 мкм	40-60 мкм	60-80 мкм	80-100 мкм
Вихідний	13	87	0	24	76	15	80	5
Після детонаційного розпилення при глибині завантаження, мм								
100	13	87	0	24	76	15	80	5
300	13	87	0	24	76	15	80	5
500	21	79	0	24	76	15	80	5
700	30	70	0	26	74	15	80	5
900	53	47	2	25	73	17	78	5
1100	41	59	21	29	50	22	73	5

Якщо відстань від фронту дорівнює половині дистанції між фронтом детонації і точкою її ініціювання, швидкість газів-продуктів детонації щодо стінок труби дорівнює нулю. У міру прискорення, частинки порошку будуть відставати від прискорюваного газу, і потрапляти в потік все більш повільного газу. Внаслідок цього прискорювальне зусилля зменшиться. В деякий момент часу (або на певній відстані від місця завантаження) буде спостерігатися максимальна швидкість частинок, після чого почнеться їх уповільнення, так як тепер швидкість газового потоку, супутнього порошку, стане менше швидкості частинок. Якщо помістити напилювану деталь або прилад для вимірювання швидкості в точку, де швидкість максимальна, то можна вважати, що таким чином зафіксована оптимальна для даного стовбура глибина завантаження порошку і дистанція напилювання (це положення позначено індексом „1” на рис.3.8 Якщо завантажити

порошок на глибину менше оптимальної (індекс „2” на рис.3.8), то падіння швидкості газу, супутнього порошку, буде менш інтенсивним, так як в цьому випадку половина відстані від фронту детонації до місця ініціювання більше, ніж у випадку „1”.

Однак до напиленої деталі порошок в цьому випадку підходить, не набравши потенційно можливої швидкості (показано пунктиром) і при швидкості трохи менше, ніж в положенні „1”.

У разі, якщо порошок завантажений в стовбур на глибину, що перевищує оптимальну (положення „3”, рис.3.8.), То його швидкість в точці напилення повинна різко впасти, так як і падіння швидкості супутнього газу в цьому випадку відбувається більш інтенсивно і швидкість максимальна всередині стовбура, і там же відбувається гальмування порошку.

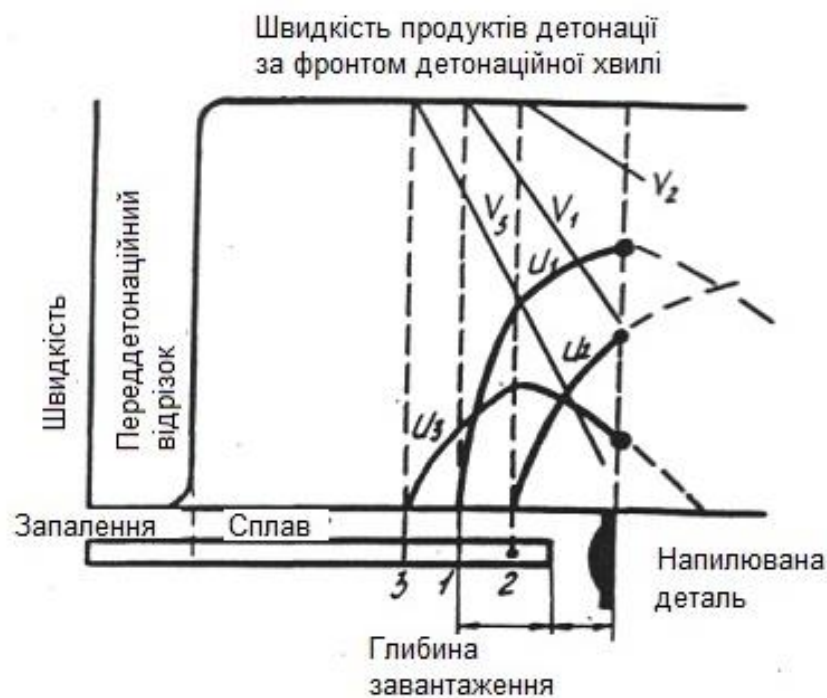


Рис.3.8. Схема прискорення напилюваних часток:  $V$ - швидкість газу (м/с), супутнього порошку;  $U$  – швидкість частинок порошку (м/с).

Характер експериментальних кривих добре узгоджується з розвиненими уявленнями. Очевидно, подовження стовбура дозволять отримувати менш різке падіння швидкості газу, супутнього порошку, а отже, - збільшити швидкість

напилюваного порошку, що досягає аморфно-кристалічного стану при охолодженні.

Міцність зчеплення, що є однією з основних характеристик напилюваного покриття, змінюється в залежності від швидкості частинок. Однак ступінь впливу швидкості виявилася різною при різному ступені нагріву напилюваного порошку. На рис.3.9. представлена залежність міцності зчеплення покриття з цирконію зі сталлю 45 від швидкості при нагріванні до сфероїдизації напилюваних часток. В області швидкостей вище 800 м/с. ступінь нагріву практично не впливає на міцність зчеплення. Спостерігається пряма кореляція між швидкістю частинок і міцністю їх зв'язку з основою. В області швидкостей часток 800 м/с. міцність зчеплення для технологічних режимів, що забезпечують наявність в металізаційному потоці 75% сферичних часток, істотно підвищується в порівнянні з режимами, що забезпечують меншу ступінь нагріву. Слід відзначити, що міцність зчеплення покриття, сформованого з добре прогрітих частинок з малою швидкістю, практично збігається з міцністю зчеплення плазмових покриттів того ж складу.

Аналогічна величина критичної швидкості частинок (800 м/с.) Була отримана при енергетичному аналізі рівняння топохімічної реакції, видозміненої з урахуванням умов детонаційного напилення [75]. Вочевидь, при нанесенні покриттів методом напилення порошків при швидкості менше критичної, інтенсифікувати взаємодію покриття і основи можна тільки за рахунок підігріву самої підкладки (плазмового напилення). У цьому випадку, як неодноразово і зазначалося в літературі [63,113], зміна швидкості частинок практично не впливає на міцність зчеплення. При швидкостях вище критичної, для даного матеріалу (детонаційне напилення) взаємодія покриття з основою визначається головним чином швидкістю частинок. В цьому випадку, збільшення швидкості призводить до інтенсивного зростання кількості зв'язків між напиленим шаром і підкладкою, з утворенням аморфно-кристалічних покриттів.

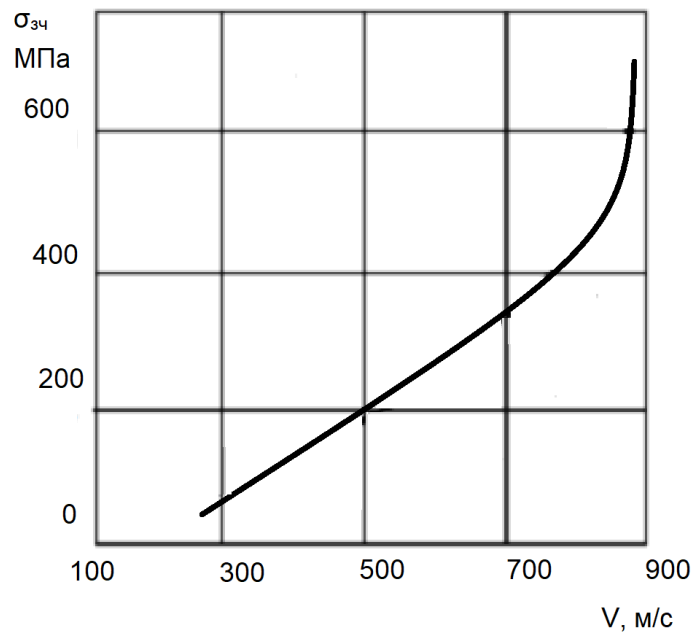


Рис.3.9. Вплив швидкості частинок цирконію при напиленні на міцність зчеплення.

Ймовірно, що внаслідок короткочасності взаємодії, в цьому випадку настає пластична деформація тонкого контактного шару не за звичайним механізмом руху і розмноженню дислокацій, а за механізмом одночасного зсуву атомів по Френкелю [109,112]. У цьому випадку, з'являється можливість пояснення фізичної природи критичної швидкості (а вірніше - кінетичної енергії) частинок. Це явище пов'язане з досягненням контактного тиску, що перевищує дійсну міцність на зрушення решітки одного з взаємодіючих металів.

При детонаційному напиленні порошків, як і при використанні будь-якого іншого методу високотемпературного напилення, нагрів напилюваних частинок пов'язаний головним чином з передачею тепла конвекцією і випромінюванням від гарячих газів (в даному випадку - продуктів детонації) до частинок через їх поверхню. Подальший нагрів частинок теплопередачею по їх об'єму - повільніший процес. Внаслідок цього, настає зазвичай перегрів поверхні частинок при інтенсифікації нагрівання напилюваного порошку.

Аналіз результатів досліджень прискорення напилюваного порошку продуктами вибуху дозволив оптимізувати технологічний процес отримання

покриттів, а саме: конкретизувати дистанцію напилання і визначити зону ствола, в яку необхідно подавати порошок перед ініціюванням вибуху.

Крім того, була проведена серія експериментів по визначенню впливу співвідношення робочих газів і ступеня заповнення стовбура газовою сумішшю на експлуатаційні характеристики покриттів.

На рис.3.10. приведена залежність інтенсивності зношування від ступеня заповнення стовбура газовою сумішшю на основі ацетилен-кисню. Як бачимо, напилання легованого порошку цирконію, при витратах робочих газів у співвідношенні для ацетилен-кисню 20/25 забезпечує найбільшу зносостійкість, яка однозначно корелюється з міцністю зв'язку покриття і формуванням аморфізованої структури (рис.3.11.).



Рис.3.10. Залежність інтенсивності зносу покриттів Zr-Al-V від витрати газової суміші при напиланні.

При малих витратах газів формування покриття при напиланні супроводжується зменшенням енергетичних параметрів і, як наслідок, зниженням міцності зчеплення з підкладкою, збільшенням пористості, що в свою чергу, обумовлює повну кристалізацію покриття і схильність до зношування.

Підвищення інтенсивності зношування покриттів, які наносилися при підвищених витратах газів, відбувається в результаті підвищення в напиленому шарі рівня залишкових напружень, а також, як показав рентгеноструктурний аналіз, обумовлено випаровуванням металевої зв'язки покриття. Поява продуктів зносу в зоні тертя також інтенсифікує процеси зношування. Отже, витрата газової суміші ацетилен-кисень, відповідний діапазону 20/25-23/28, був обраний при напиленні досліджуваних аморфізованих покриттів в якості оптимального.

Таким чином, зміна технологічних режимів напилення приводить до зміни властивостей детонаційних покриттів. Для отримання якісного аморфно-кристалічного покриття при детонаційному нанесенні потрібна ретельна обробка технологічних параметрів напилення залежно від хімічного і фракційного складу напилюваних порошків.

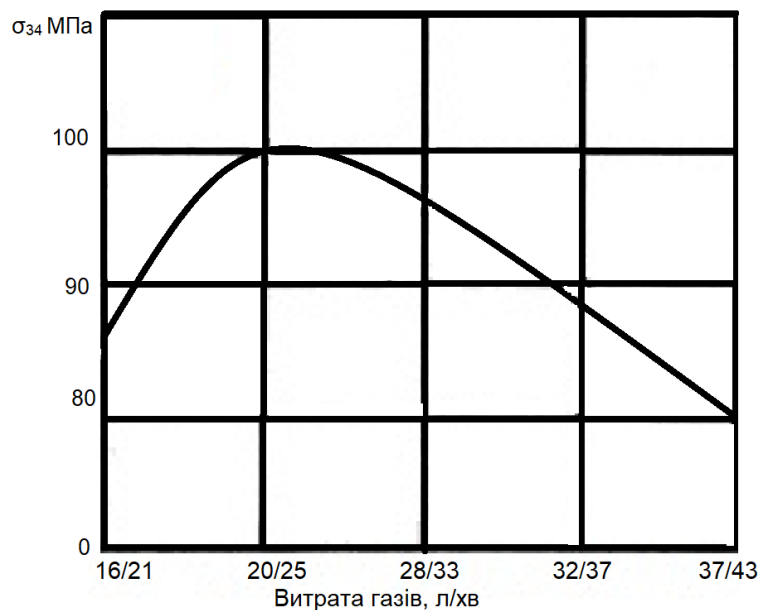


Рис.3.11. Залежність міцності зв'язки покриття від витрати газової суміші при напиленні.

### Висновки по розділу 3.

1. На основі встановлення зв'язку між тепловими режимами в системі частка-покриття-підкладка з умовами утворення і зростання кристалічних фаз показано, що основними технологічними розрахунковими чинниками, що визначають об'ємний вміст аморфної фази в напиленому покритті, є температура і

швидкість розплавлених часток, температура підкладки, ступінь досконалості їх контакту і товщина покриття за один цикл.

2. Відзначено, що матеріал покриття характеризується головним чином беззерною структурою, яка виключає недосконалості кристалічної будови. Однак, встановлено, що є певні локальні ділянки, особливістю яких є тонка мікрокристалічна будова. На рентгенограмах від них реєструються окремі лінії, відповідно  $\alpha$ -Zr, крім того, помітні зони, збагачені бором, що відповідають ультрадисперсним боридним фазам.

3. Режими детонаційного напилення, що забезпечують мінімізацію вмісту розчинених газів в покритті на основі цирконію, відповідають підвищенню кількості аморфної фази, при цьому максимальна міцність зчеплення покриття з підкладкою відповідає режимам, при яких забезпечується максимальна її вміст.

4. Встановлено закономірності зміни структури і фазового складу покриттів від вмісту алюмінію, показано, що при його концентрації 25% реєструється зниження коефіцієнту тертя і помітне збільшення зносостійкості; відзначено вплив бору на утримання аморфної фази і доведено, що максимальна аморфізація досягається при вмісті бору~12%, при цьому структура покриттів має максимально можливу в даних умовах випробувань зносостійкість.



## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРТЯ ТА ЗНОШУВАННЯ АМОРФНО-КРИСТАЛІЧНИХ ПОКРИТТІВ ПРИ ВІДСУТНОСТІ МАСТИЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ

Розвиток триботехнічного матеріалознавства і фізики металів характеризується в останні десятиліття, особливо за кордоном, всебічним вивченням будови аморфізованих матеріалів, їх природи, механізму, кінетики фазових перетворень і встановленням численних зв'язків між структурою і властивостями, що визначають їх експлуатаційний рівень. Це обумовлює можливість використання досягнень теоретичного металознавства не тільки для пояснення природи формування експлуатаційних властивостей, але і для їх цілеспрямованого використання в процесі розробки конструкційних матеріалів і функціональних покриттів.

Хоча на рівні сучасних знань ще неможливо повністю «розрахувати» (спроєкувати) композицію з необхідними експлуатаційними властивостями, використання емпіричних взаємозалежностей склад-структура-властивості зумовлює засоби для вибору і визначення правильного пошуку.

#### **4.1. Зносостійкість аморфно-кристалічних покриттів при терті з апробованими покриттями.**

Фундаментальні дослідження в області тертя і зносу, виконані вітчизняними та зарубіжними вченими, розкрили складні причинно-наслідкові залежності, обумовлені не тільки надзвичайною складністю фізичних процесів, що розвиваються в зоні фрикційного контакту, але і безліччю взаємообумовлених факторів, що впливають на їх перебіг. Основними з таких факторів прийнято вважати тиск в контакті, швидкість ковзання, фізико-механічні характеристики матеріалу пар тертя, їх макро- і мікрогеометрію, температуру, властивості зовнішнього середовища, умови та вид тертя.

Сучасні уявлення про закономірності механізмів тертя і зношування матеріалів покриттів за відсутності мастила не мають достатньо повного і закінченого фізичного обґрунтування.

Актуальними залишаються прикладні завдання використання аморфно-кристалічних покриттів для підвищення експлуатаційних властивостей деталей, що працюють в умовах тертя при відсутності мастильних матеріалів в широких навантажувально-швидкісних режимах.

У роботах [59] в рамках структурно-енергетичної теорії доведено, що еволюція процесів механохімічної адаптації матеріалу покриттів при навантаженні тертям в загальному випадку зумовлює утворення на поверхнях тертя вторинних структур і їх формування здійснюється при кооперативному впливі деформації, нагрівання і дифузії. На підставі даних [56] і з урахуванням роботи [61] можна вважати достовірним, що процес зношування супроводжується диспергуванням структури поверхневого шару і утворенням часток зносу в результаті ущільнення і спікання захисних плівок, що полегшують зсувний опір. Кінетика розвитку пластичної деформації при терті монолітних матеріалів викладена в роботах [44, 46, 48, 110]. У поверхневому шарі в залежності від умов тертя змінюється щільність недосконалостей, що виникають при пластичній деформації, а також проходять процеси розчинення і утворення зміцнюючих структур, що досліджувалися в ряді робіт [61-63]. Структурний і хімічний склад шарів, які взаємодіють у процесі тертя - один з найважливіших аспектів фізики поверхневих явищ в теорії тертя і зносу, проте до теперішнього часу проведено нечисленні і несистематичні дослідження в цьому напрямку, що робить вкрай складним використання отриманих результатів для аналізу еволюції структур поверхневих шарів.

В цілому можна констатувати, що вплив легуючих елементів і структури аморфно-кристалічних матеріалів пар тертя на фазовий склад і властивості поверхневих плівок практично не вивчено, хоча дослідниками останніх років переконливо доведено, що триботехнічні характеристики матеріалів визначаються захисними плівками, які формуються на поверхнях тертя [64]. Характерною

особливістю контактної взаємодії в умовах тертя є концентрація механохімічних і деформаційних процесів в тонких поверхневих шарах, що становлять близько  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$  см і менше, вивчення структурних станів, яких дозволяє розкрити як загальні закономірності зносу, так і специфічні процеси, обумовлені особливостями аморфно-кристалічних покриттів і умовами їх експлуатації, крім того, такі дослідження дають можливість намітити шляхи оптимізації вихідної структури, стабілізації її триботехнічних властивостей.

При розкритті взаємозв'язків між властивостями матеріалів в умовах тертя, їх структурою, впливом зовнішніх чинників, що визначають надійність і працездатність системи тертя, провідну роль відіграє вибір методів дослідження. Можливості використовуваних методик і апаратури багато в чому визначають глибину і достовірність уявлень про процеси, що протікають при контактній взаємодії.

Фактами, що надають основний вплив на характеристики досліджуваних покриттів, є, по-перше, структура і фазовий склад поверхневого шару і, по-друге, стан поверхневих плівок, що утворюються при терті, отже, вивчення їх будови і властивостей є необхідним сучасним аспектом фізичної трибології і представляє важливе прикладне та наукове значення для забезпечення сталого прояву нормальних механохімічних процесів.

У таблиці 4.1. представлені результати досліджень фізико-механічних властивостей детонаційних покриттів на основі цирконію, легovanого алюмінієм і бором.

Аналіз наведених даних показує, що варіювання вмісту компонентів покриття обумовлює зміни фізико-механічних властивостей поверхневої зони і оптимальний вміст компонентів відповідне максимальним значенням показників поверхневої міцності при терті, відповідає співвідношенню (мас.%) Цирконій - 60%, алюміній - 25%, бор - 12%.

При цьому розраховані для випробовуваних покриттів значення межі текучості ( $\sigma_T$ ), модуля Юнга (E) і ступеня деформаційного зміцнення (m)

перевершують граничні значення для аморфних сплавів ( $E=180000 \text{ Н/мм}^2$  і  $m=2,5$ ), що підтверджує присутність в структурі матеріалу нанокристалічних фаз.

Таблиця 4.1.

### Механічні властивості покриттів Zr-Al-B

Вміст компонентів, %				E, Н/мм	$\sigma_t$ , Н/мм	m	HV, МПа
Zr	Al	B	Домішки				
80	10	5	5	173900	4070	2,21	1350
70	15	8	7	181800	4250	2,27	1410
60	25	12	13	195300	4950	3,10	1620

Дані випробувань, що визначають функціональну залежність інтенсивності зношування покриттів від швидкості ковзання представлені на рис.4.2.

При дослідженні характеру і закономірностей структурних змін, які обумовлюють опір зношуванню покриттів системи Zr-Al-B (крива 3) вивчено розподіл елементів по товщині напилюваного шару. Аналіз проводили при діаметрі зонду 2 і 10 мкм, отримані за допомогою прямих методів результати показали наявність дифузійної зони близько 25 мкм і змінну по перетину концентрацію елементів, що входять до складу покриття. При цьому зіставлення відбитків, знятих в поглинених електронах і рентгенівських променях, дозволило однозначно ототожнити отриману наноконпозиційну структуру, яка характеризується локальною неоднорідністю розподілу хімічних елементів по глибині поверхневого шару. Отримані розбіжності в хімічному складі, підтверджують наявність нерівноважної ультрадисперсної структури, що збігається з сучасними уявленнями про природу аморфних і аморфно-кристалічних композитів. Кількість аморфної фази в покритті становить до 82%.

За даними рентгенівського аналізу склад покриттів відрізняється від складу напилюваного порошку за рахунок структурних і фазових перетворень при взаємодії компонентів в умовах надшвидкого охолодження. При визначенні мікроструктури покриття застосовували стандартний травник, що представляє суміш азотної і плавикової кислот. Матеріал покриття має беззеренну структуру,

яка виключає недосконалості кристалічної будови (границі зерен, дислокації, дефекти упаковки), проте є деякі локальні ділянки, що характеризуються мікрокристалічною будовою. На рентгенограмах від них утворюються окремі лінії, відповідні решітці  $\alpha$ -Zr, крім того, в аморфній матриці помітні зони з усередненими значеннями до 0,5-1,5 мкм які збагачені бором і є ультрадисперсними включеннями фаз типу  $ZrB_2$ ,  $AlB_2$ .

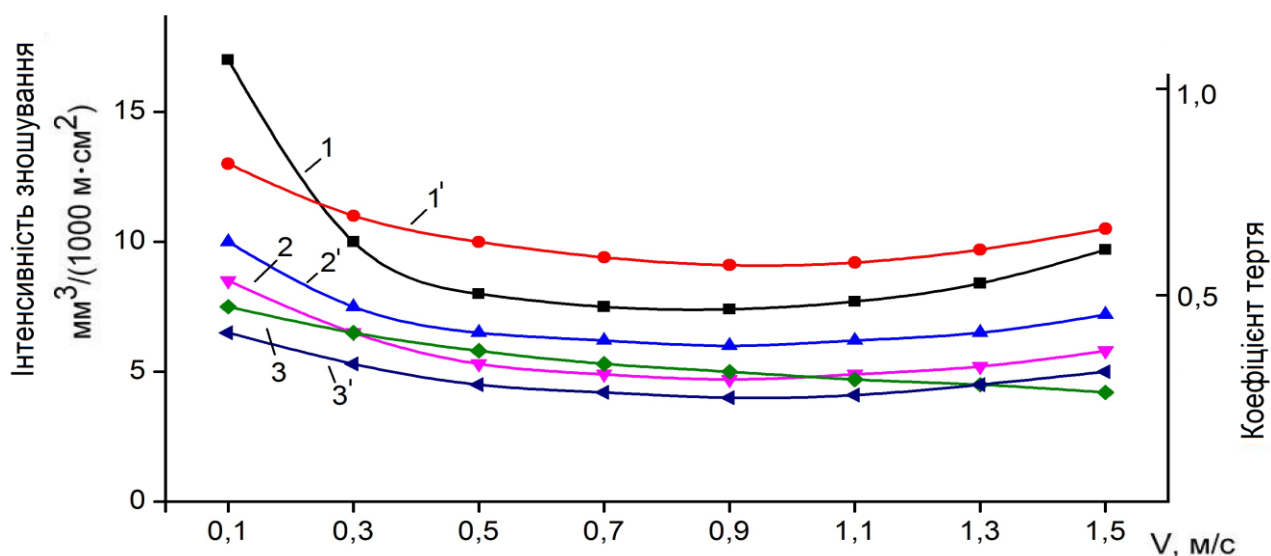


Рис. 4.2. Залежність інтенсивності зношування (1,2,3) і коефіцієнта тертя (1', 2', 3') від швидкості ковзання покриттів: 1, 1' - на основі Ni (Ni-Cr-Al-B); 2, 2' - типу ВК15; 3, 3' - аморфно-кристалічної системи Zr-Al-B.

В роботі [91,94,95] досліджено триботехнічні властивості аморфізованих сплавів на основі кобальту і відзначено, що наявність бору від 8 до 15%, що приводить до формування в покриттях аморфних структур, обумовлює значне зниження зносостійкості і коефіцієнта тертя. Однак збільшення вмісту бору в аморфних покриттях до 20% знову призводить до істотного збільшення їх зносостійкості, що пов'язано з утворенням нанокристалічних тугоплавких сполук типу  $CoV_2$ ,  $CoB$ .

При дослідженні аморфно-кристалічних покриттів Zr-Al-B також визначено наявність призматичних інтерметалідних нанофазних структур типу  $Zr_2Al$ , когерентно пов'язаних з матрицею. На думку автора, наявність включень ультракристалічних структур обумовлено як граничними значеннями швидкостей

охолодження, або подальшим їх утворенням з аморфної фази в результаті локального теплового удару газового потоку, так і впливом напилюваного детонаційного пятна розплавлених частинок. На рис.4.3. представлені результати електронно-мікроскопічного аналізу поверхневого шару. Видно, що навантаження тертям при швидкості ковзання до 1,3 м/с, обумовлює помітні зміни структурного стану приповерхневого шару, які характеризуються утворенням неоднорідностей, що мають розміри порядку 15-35 нм (рис. 4.3 б).

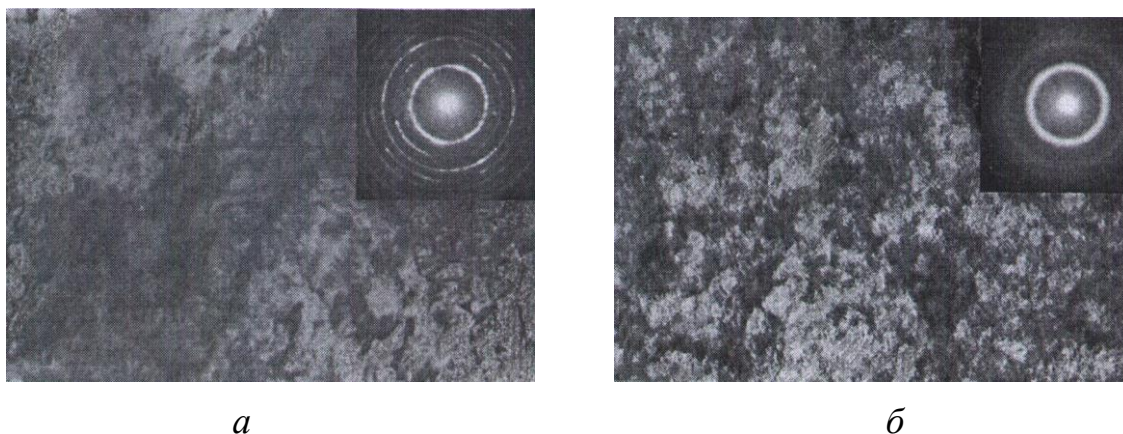


Рис.4.3. Електронні мікрофотографії поверхонь покриття Zr-Al-B: а - вихідний стан (x100000); б - після випробування  $V=1,3$  м/с (x100000).

Порівняння мікроелектронограмм, отриманих від вихідної структури і від поверхневого шару після тертя, показує наявність в першому випадку помітно меншої ширини першого галло (рис.4.10.а). Характер зміни дифракційної картини в результаті тертя, свідчить про отримання в досліджуваних покриттях в основному аморфного стану.

Припускаємо, що при підвищенні швидкості ковзання, відбувається поступове розчинення локальних мікрокристалічних включень і повну мікродифракційну модель формує тільки аморфна матриця. З енергетичної точки зору дану трансформацію можна розглядати як адекватний механізм самоорганізації і саморегулювання процесів руйнування і регенерації поверхневих структур в процесі пристосованості. На думку автора, в даних умовах, значення коефіцієнта тертя є не стільки функцією нормального навантаження, скільки функцією трибофізичних процесів, що виникають в

результаті адетивності поєднання навантаження, швидкості ковзання, температури і узагальненого вектора параметрів тертя (матеріалів, середовища, умов і т.п.).

Таким чином, поверхневий шар сприяє зменшенню адгезійної складової сили тертя, а його пластичне деформування при цьому не пов'язано зі значними тепловими витратами і сприяє мінімальному об'єму енергетичних втрат. Характер залежності коефіцієнта тертя від швидкості випробування узгоджується з характерною закономірністю зношування, що визначається властивостями поверхневих структур, а його стабільність свідчить про високу працездатність покриттів.

На рис. 4.4 представлено ділянку поверхні покриття з цифровою картою розподілу хімічних сполук.



Рис. 4.4. Ділянка площі поверхні тертя Zr-Al-B з картою розподілу оксидних сполук (x450).

Згідно з результатами мікрорентгеноспектрального аналізу, основу надповерхневого шару покриття складають як прості оксиди типу  $Al_2O_3$ ,  $ZrO$  так і складні типу  $Zr_2AlO_4$ , а також борний ангідрид  $B_2O_3$ , який утворює в'язку щільну „глазур” на основі метаборату цирконію  $Zr(BO_2)_2$ . Як відомо, цього типу оксидні структури, виконуючи функції твердого змащення на поверхні контакту, сприяють мінімізації параметрів тертя.

Згідно структурно-енергетичного положення тертя, викладеного в роботах [59,61], одержана внаслідок структурної пристосованості поверхнева плівка, представляє орієнтовану метастабільну структуру, для якої характерний унікальний прояв високої пластичності і міцності в широкому і стійкому структурно-часовому діапазоні. Можна стверджувати, якщо структура поверхневого шару може адаптуватися в даних умовах тертя, блокуючи адгезійну взаємодію, то це обов'язково станеться, точніше, якщо існує будь-який розподіл мікроповерхневих структур, що відповідає стану пристосованості, то система пристосується, і параметри тертя будуть мінімальні.

На рис.4.5. представлені поверхні тертя покриттів, випробуваних при швидкостях ковзання відповідно 0,5 м/с і 1,3 м/с. Робочі поверхні покриттів відрізняються розвиненим субмікрорельєфом при відсутності тріщин і задирів, що характерно для теоретично неминучого і практично допустимого механохімічного зношування.

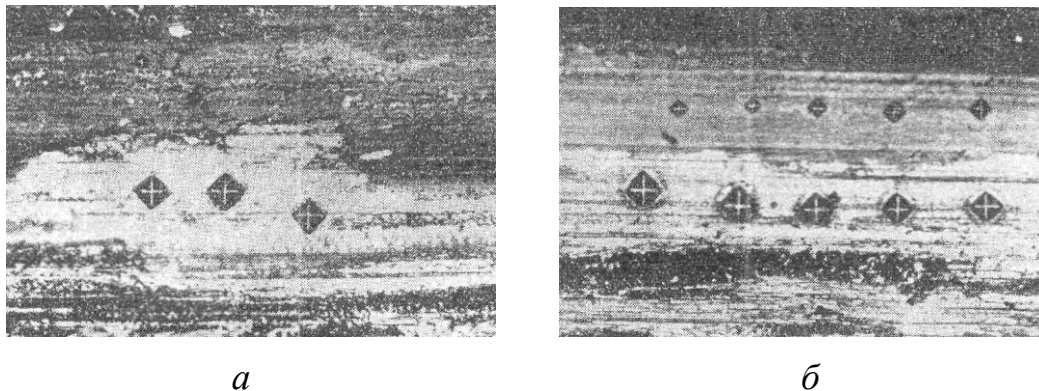


Рис. 4.5 Поверхні тертя покриття Zr-Al-B, випробувані при: а- $V=0,5$  м/с; б- $V=1,3$  м/с (x240)

Параметри субмікрорельєфу якісно визначені електронною фотографією (рис.4.6). Як можна відзначити, при підвищенні швидкості ковзання має місце вигладжування робочої поверхні, яке в основному відбувається за рахунок видалення виступів, і сприяє утворенню суцільних поверхневих структур.

Профілограми поверхонь тертя при підвищенні швидкості ковзання (рис.4.7) свідчать про зміну мікрорельєфу поверхні і формуванні рівноважної шорсткості в порівнянні з вихідною. Таким чином, стаціонарний процес зношування



характеризується рівноважною шорсткістю, що узгоджується з результатами та висновками [94,95].

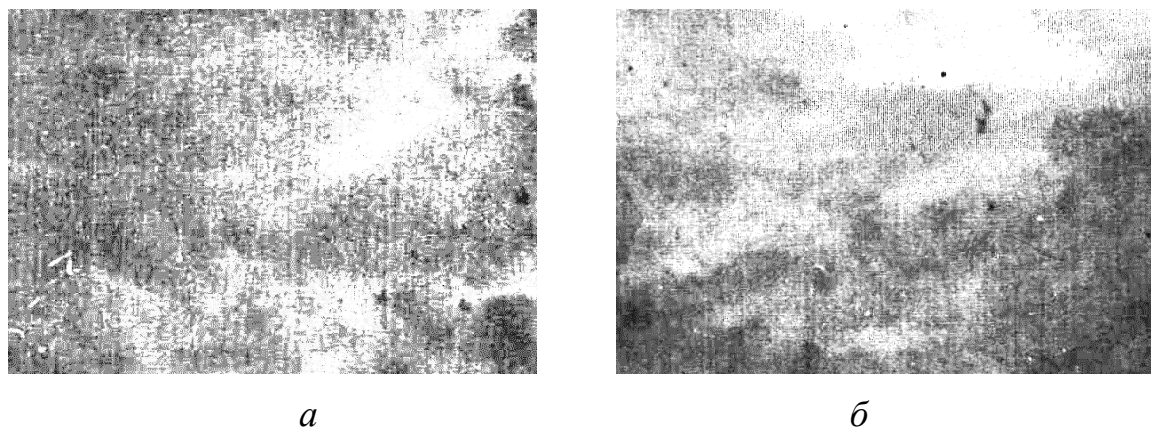


Рис. 4.6 Електронні мікрофотографії поверхонь тертя покриттів Zr-Al-B, випробуваних при: а- $V=0,5\text{ м/с}$  ( $\times 30000$ ); б-  $V=1,3\text{ м/с}$  ( $\times 30000$ ).

Слід зазначити, що утворення метастабільних вторинних структур, що екранують основний матеріал, відбувається в умовах динамічної рівноваги процесів активації і пасивації [60].

При подальшому підвищенні швидкості ковзання і навантаження для випробовуваних боровмісних покриттів на основі цирконію з аморфно-кристалічною структурою, динамічна рівновага порушується і зсувається в бік підвищення енергії активації, і вид ведучого процесу зношування якісно змінюється.

Присутність оксидів, як було зазначено, пов'язане з окисленням тонких поверхневих шарів покриттів в процесі їх пластичного деформування при навантаженні тертям у відсутності мастильного матеріалу, а також додатковим окисленням сформованих частинок при механохімічному розмолі в умовах підвищення питомої роботи руйнування, зумовленої інтенсивним контактним навантаженням. При цьому внаслідок відмінності питомих атомних обсягів оксидів і матричної фази, тонкі оксидні шари розтріскуються і переходять в продукти зносу [112].

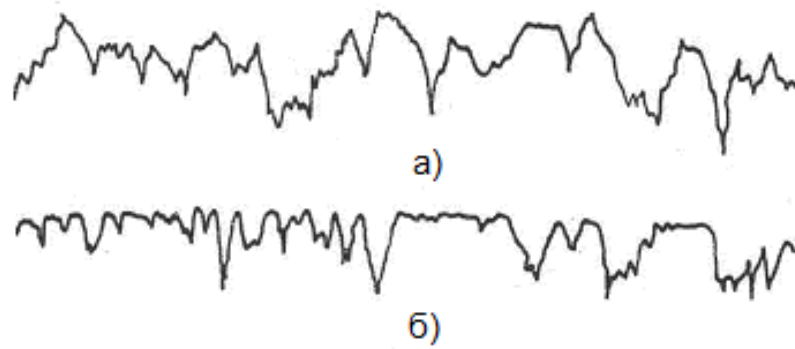


Рис.4.7 Профілограми поверхонь тертя покриттів Zr-Al-V випробуваних при:  
а- $V=0,5$  м/с; б-  $V=1,3$  м/с (ВУх1000, ГУх40).

При дослідженні продуктів зношування, наявність частинок зносу з аморфною структурою виявлено не було. Оскільки продукти зносу аморфно-кристалічних покриттів є кристалічні частинки, то для розуміння механізму їх утворення слід розглянути особливості умов їх формування. Зокрема відомо, що кристалізація аморфних матеріалів може протікати як при їх нагріванні, так і в умовах їх інтенсивного пластичного деформування в результаті трибомеханічних процесів. Оскільки на контактних поверхнях при терті без мастильного матеріалу виникають коливальні знакозмінні напруги і теплові спалахи, викликані динамічною взаємодією мікроступів контактних матеріалів, можна вважати, що в областях фактичного контакту, при інтенсивній механохімічній і тепловій взаємодії на дискретних ділянках аморфного поверхневого шару створюються умови для утворення кристалічних структур. При цьому, на межі між утвореними в результаті фазових переходів локальними кристалічними структурами і аморфною поверхнею матеріалу виникають внаслідок відмінності питомих атомних об'ємів аморфних і кристалічних фаз значні за величиною розтягувальні напруги.

Відомо [111], що для щільно упакованих кристалічних структур, якими для покриття Zr-Al-V є, наприклад Zr, ZrB<sub>2</sub> ZrAl, коефіцієнт заповнення атомами об'єму елементарної комірки складають  $K^{cri}=0,74$ . У разі аморфних структур коефіцієнт заповнення атомами простору становить  $K^{am}=0,64-0,67$ . Отже, однакову кількість атомів при неврегульованому хаотичному їх розташуванні в

просторі займає на ~10% більший об'єм, у порівнянні з випадково впорядкованим розташуванням цих атомів, по типу щільноупакованих кристалічних решіток і на ~1,5% більший об'єм, ніж в разі кристалічних решіток зниженої щільності. Вважаючи, що  $K^{am} = (N_{at}V_{at})/V^{am} = 0.67$  і  $K^{cri} = (N_{at}V_{at})/V^{cri} = 0.74$  (де  $N_{at}$  - число атомів в одиниці об'єму;  $V_{at}$  - об'єм одного атома;  $V^{am}$  - об'єм займаний N атомами в разі аморфної структури матеріалу;  $V^{cri}$  - об'єм займаний N атомами в разі щільно упакованої кристалічної структури). Тоді, при  $V^{am} = 1,1045V^{cri}$  и  $\Delta V/V = (V^{cri} - V^{am})/V^{am} = -0.0946$ . Величина фактора об'ємної невідповідності  $\Delta V/V$  для шару кристалів зі зниженою щільністю упаковки складе  $\Delta V/V = -0,0147$ . Звідси відносна деформація тонкого кристалічного шару на аморфній підкладці для щільноупакованих кристалів складе:

$$\varepsilon = \Delta l/l = (l^{cr} - l^{am})/l^{am} = \left( (V^{cri})^{1/3} - 1.0337(V^{cri})^{1/3} \right) / 1.0337(V^{cri})^{1/3} = -0.0326$$

і розтягувальні напруги для покриттів Zr-Al-B будуть дорівнювати  $\sigma \sim 650$  МПа [112]. Отже, формування на поверхні аморфних тіл при терті щільноупакованих кристалічних ділянок буде призводити до утворення значних розтягувальних напруг, що в свою чергу, сприяє їх розтріскуванню, інтенсивному руйнуванню в процесі фрикційної взаємодії і обумовлює утворення продуктів зносу, що характеризуються кристалічною структурою. Таким чином, аморфізовані покриття, що мають знижену структурну стабільність, матимуть і знижену зносостійкість. І навпаки, підвищення деформаційно-термічної стабільності псевдоаморфної структури матеріалів повинно супроводжуватися зменшенням товщини і об'єму кристалізованих в процесі фрикційної взаємодії поверхневих ділянок і загальним підвищенням зносостійкості матеріалу. При управлінні технологічним процесом формування аморфно-кристалічних детонаційно-газових покриттів системи  $Zr_{60}Al_{25}B_{15}$  вдалося реалізувати не тільки бажану хімічну будову, а й отримати при напиленні прогнозований склад з підвищеною

структурною стабільністю і, таким чином, забезпечити збільшення його зносостійкості.

#### **4.2. Дослідження зносостійкості аморфно-кристалічних покриттів з авіаційними сталями.**

Одним з основних факторів, що визначають довговічність деталей авіаційних механізмів є зносостійкість матеріалів, з яких вони виготовлені. В свою чергу зносостійкість залежить від багатьох внутрішніх і зовнішніх факторів, серед яких важливу роль відіграє сумісність матеріалів пар тертя.

В сучасному літальному апаратів нараховується в середньому до декількох тисяч трибосполучень, працюючих в самих різних умовах навантаження, температур, швидкостей. Так, вузли шасі сприймають великі питомі навантаження особливо в умовах просядок. Тому в їх конструкціях застосовують високоміцні авіаційні середньолеговані сталі мартенситного класу типу 30ХГСНА, 40ХН2СМА. Деталі виконані з цих сплавів, сприймають великі питомі навантаження і працюють при незначних швидкостях ковзання. Вузли тертя, наприклад, агрегатів паливної і гідравлічної системи поряд з великими навантаженнями мають вплив значних швидкостей ковзання, в яких, як правило, застосовують високолеговані мартенситостаріючі сталі типу 03Н18К9М5ТР

Результати досліджень, отримані при випробуваннях на сумісність покриттів Zr-Al-B в парах тертя з авіаційними сталями, представлені на рис. 4.8. Металографічний аналіз і профілографіювання показують, що поверхні тертя характеризуються відсутністю візуальних пошкоджень (рис. 4.9.), окремі осередки схоплювання, що виникають в даних умовах випробувань, локалізуються в тонких поверхневих шарах. Утворені тонкоплівкові структури механохімічної природи [109], виконуючи роль твердого змащення, перешкоджають адгезійно-молекулярній взаємодії робочих поверхонь, оберігаючи їх від безпосереднього контакту і руйнування.

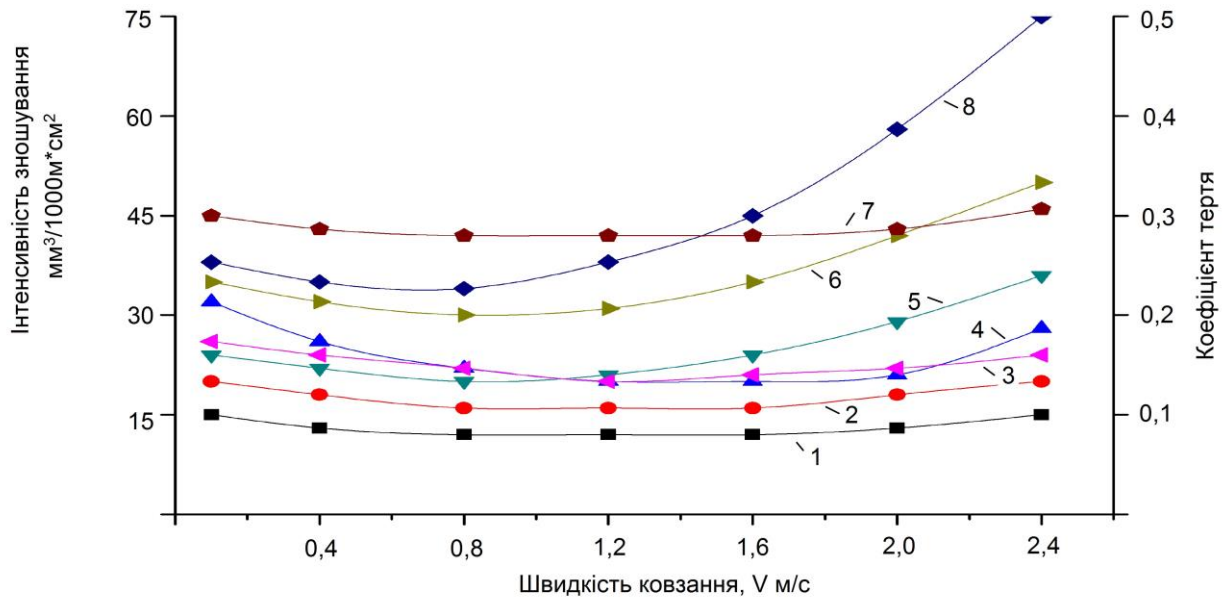
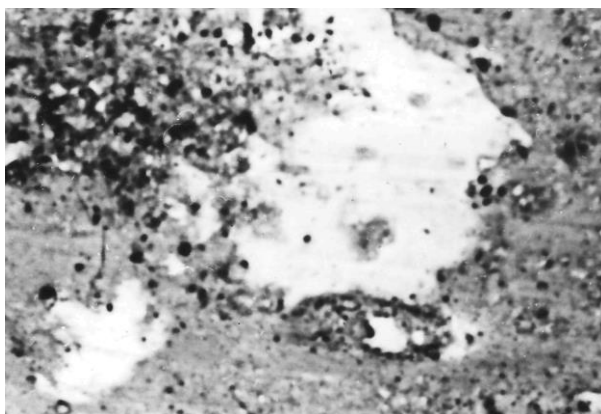
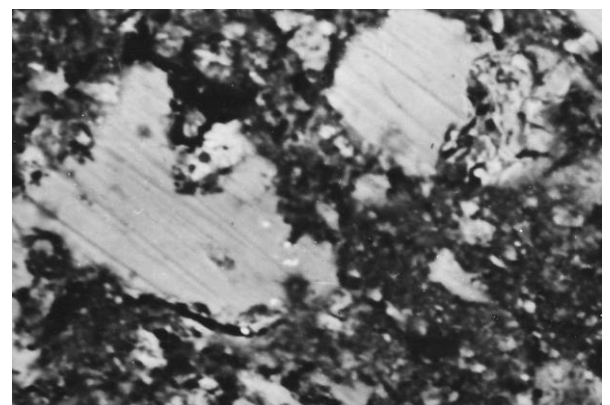


Рис. 4.8. Вплив швидкості ковзання на: інтенсивність зношування (1,3,5,7) та коефіцієнт тертя (2,4,6,8) досліджуваних покриттів у парах тертя зі сталлями 30ХГСНА, 38Х2МЮА, 40ХН2СМА та 03Н18К9М5ТР.

Характер зміни коефіцієнтів тертя, величина яких визначає ступінь втрати енергії у вузлах тертя, узгоджується з встановленою закономірністю зношування і знаходиться в межах 0,23-0,36.



а)



б)

Рис. 4.9. Поверхні тертя покриттів Zr-Al-B, випробуваних із зразками зі сталлі 30ХГСНА при: а) - 0,1 м/с; б) - 1,5 м/с, (x320).

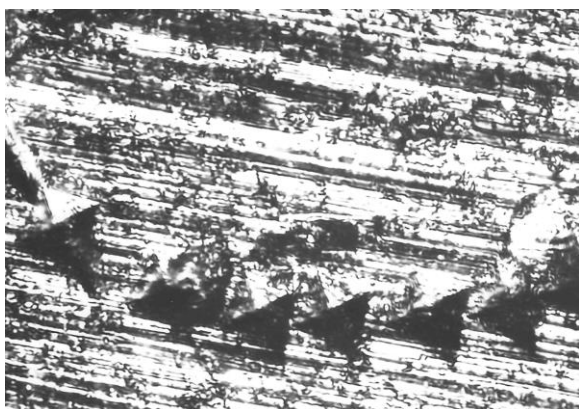
Поверхнева міцність покриттів при терті, в певному розумінні обумовлює їх експлуатаційні можливості, є адитивною функцією комплексу чинників, в тому

числі факторів як першого ярусу, що відображає макроструктурний рівень, так і другого ярусу, що характеризують особливості структури на мікрорівні.

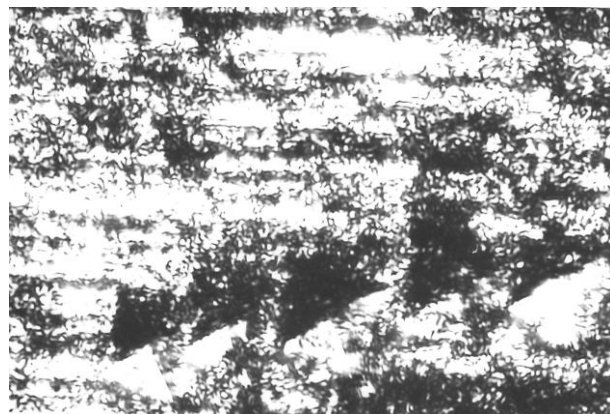
За даними досліджень дотичні напруження, що виникають в приповерхневих шарах покриттів, досягають максимальних значень на деякій глибині і інтенсивність зношування багато в чому визначається процесами, що протікають в цих шарах.

Стійкість профілю кривої  $In=f(V)$  практично у всьому діапазоні випробувань свідчить про прояв структурної пристосованості матеріалів пар тертя і, як наслідок, нормальне допустиме зношування.

У даних умовах випробувань (рис. 4.10.) структури приповерхневого шару спільно з тонкоплівковими вторинними структурами механохімічного походження відповідають поєднанню високої міцності з достатнім запасом пластичності, іншими словами володіють стійким проявом структурної пристосованості, що забезпечує здатність чинити опір розвитку крихких тріщин і обумовлює мінімізацію параметрів тертя.



а)



б)

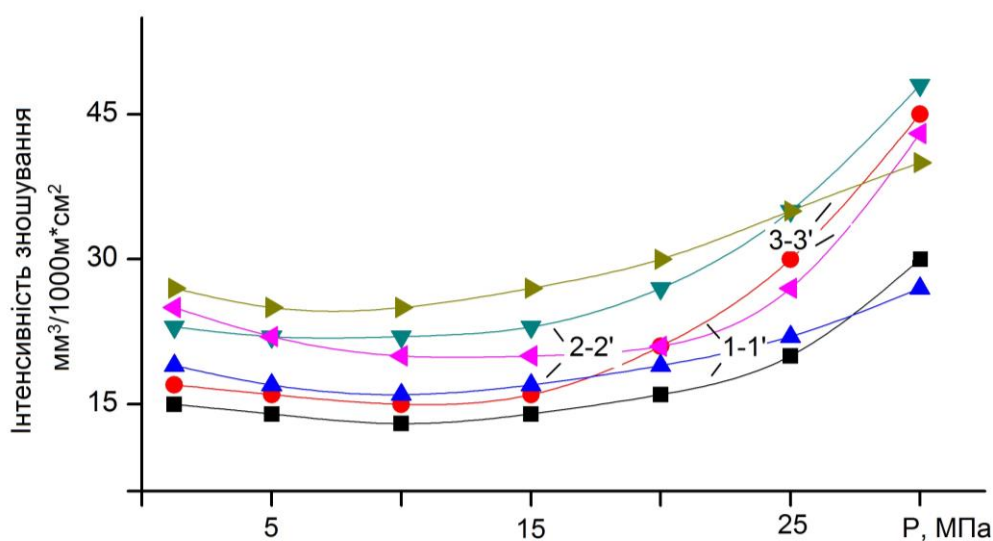
Рис. 4.10 Поверхні тертя покриття Zr-Al-B, випробувані зі зразками з азотованої сталі 30X2МЮА при: а) - 0,4 м/с; б) - 1,6 м/с, (x320).

Однак для кривої 3 (рис. 4.8.) з підвищенням швидкості ковзання інтенсивність зношування дещо зростає, що обумовлено, абразивною дією викришувальних частинок за рахунок підвищення температури в зоні тертя

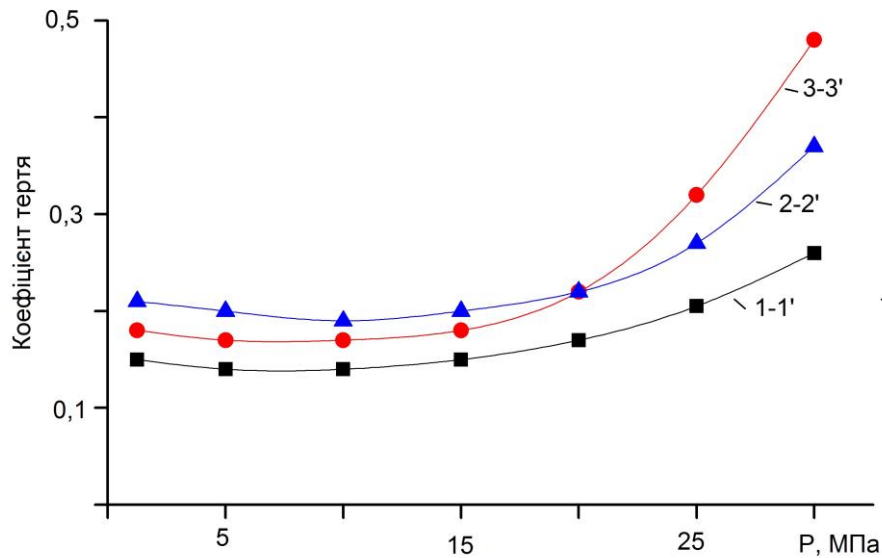
азотованої сталі 38Х2МЮА, так як працездатність азотованого шару обмежена температурою азотування.

Експериментальний результат по сумісності детонаційного покриття отримано з загартованої сталі 45 (HRC 55), (рис. 4.11., Криві 1-1'). При роботі даної пари тертя спостерігається зниження інтенсивності зношування з взятою для порівняння з парою тертя покриття БрАЖН10-4-4 (криві 2-2'), при цьому діапазон нормального зношування не зменшується. Покриття та загартована сталь 45 мають майже однакову твердість (HRC 55-57), це позитивно позначається на взаємному зміцненні поверхонь тертя покриття і сталі в процесі тертя за рахунок пластичної деформації, в результаті активації і пасивації поверхні матеріалів при терті відбувається утворення твердих і міцних вторинних структур на поверхнях тертя, які оберігають основний матеріал від зношування і пошкоджень. Крім того високі протизносні властивості цієї пари можна також пояснити утворенням змішаного типу захисних вторинних структур другого та першого типу.

На рис. 4.11. (криві 3-3') представлений результат по зміні інтенсивності зношування і коефіцієнта тертя пари Zr-Al-B в поєднанні з борованою сталлю 20, дана пара має ще більш низьке значення інтенсивності зношування, ніж розглянуті вище. Однак при високих питомих навантаженнях спостерігаються сліди викришування на твердому боридному покритті.



а)



б)

Рис. 4.11. Зміна інтенсивності зношування (а) і коефіцієнта тертя (б) в залежності від навантаження ( $V = 0,8$  м/с): 1-1' - покриття Zr-Al-V + сталь 45; 2-2' - покриття Zr-Al-V + БрАЖН10-4-4; 3-3' - покриття Zr-Al-V + борована сталь 20.

На рис. 4.12. представлені результати зміни інтенсивності зношування і коефіцієнта тертя в залежності від зміни швидкості ковзання при постійному навантаженні, рівному 10 МПа. Як випливає з наведених кривих, зміна швидкості ковзання, також як і на парах тертя в поєднанні з антифрикційними матеріалами, в меншій мірі позначається на зміні задиростійкості сполучених матеріалів, тому вплив навантаження при вивченні сумісності матеріалів дуже істотний, тому що від питомого навантаження залежать ступінь пластичної деформації і площа фактичного контакту поверхонь, що труться, а також інтенсивність руйнування вторинних структур.

З аналізу результатів по дослідженню сумісності розробленого детонаційного покриття при роботі в парі зі сталями випливає, що при поєднанні покриття зі сталлю аустенітного класу вже при незначних навантаженнях втрачається працездатність пари і настає задир, що свідчить про несумісність покриття зі сталями даного класу. Високими показниками сумісності володіє покриття на основі Zr-Al-V в парі з загартованою сталлю 45 (HRC 55), а також з



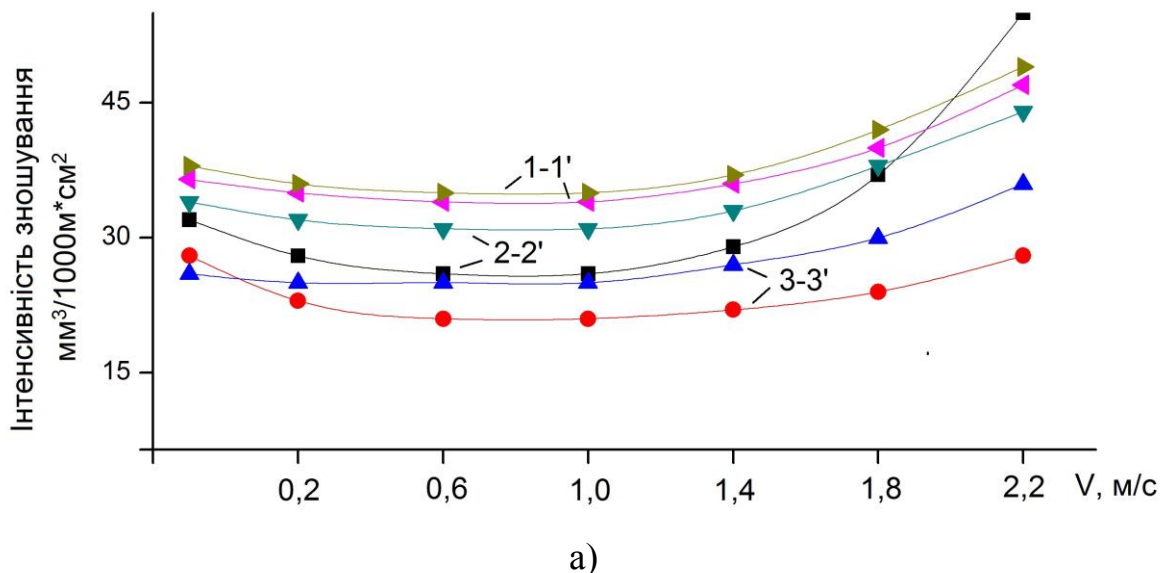
низьковуглецевою сталлю з дифузійним боридним покриттям, забезпечуючи хороші протизносні і протизадирні властивості.

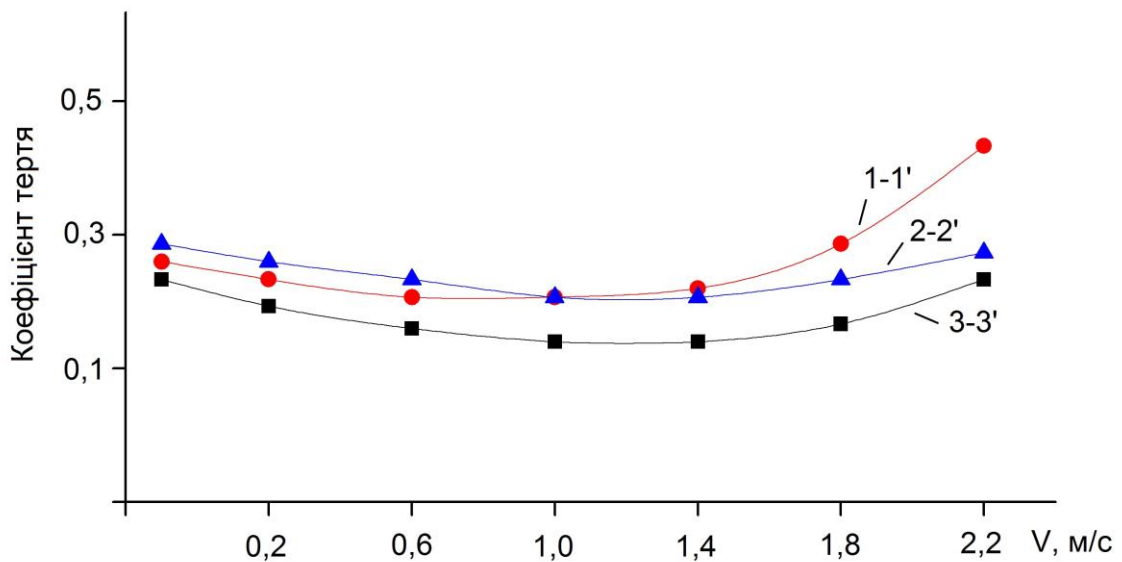
Як показали проведені експериментальні дослідження, найбільш сумісним матеріалом для контртіла до детонаційного покриття є середньовуглецеві сталі. Тому виникла необхідність визначення оптимальної твердості сталевого контртіла, при якій реалізуються мінімальні значення інтенсивності зношування, коефіцієнта тертя і висока задиростійкість.

Для визначення оптимальної твердості сталевого контртіла були проведені експериментальні дослідження, по визначенню інтенсивності зношування і коефіцієнта тертя наступних пар тертя: покриття Zr-Al-B в поєднанні зі сталлю 45 (HRC 42-45); покриття Zr-Al-B в поєднанні зі сталлю 45 (HRC 22-25).

З результатів досліджень можна зробити висновок, що твердість контртіла значно впливає на інтенсивність зношування і коефіцієнт тертя трибосполучень. При зменшенні твердості контртіла відбувається перехід від нормального зношування до пошкоджуваності.

На рис. 4.13. а) представлені мікрофотографії поверхонь тертя контртіло зі сталі 45, випробуваних при питомому навантаженні 10 МПа і швидкості ковзання 0,8 м/с. При твердості контртіла HRC 42 і вище реалізується стійка робота пари тертя без слідів пошкоджуваності на поверхні тертя. При зменшенні твердості контртіла спостерігається значне збільшення інтенсивності зношування і коефіцієнта тертя.





б)

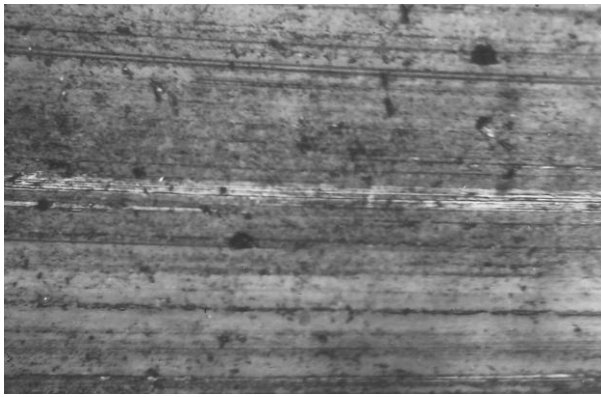
Рис. 4.12. Зміна інтенсивності зношування (а) і коефіцієнта тертя (б) в залежності від швидкості ковзання ( $P = 10$  МПа): 1-1' - покриття Zr-Al-V + БрАЖН10-4-4; 2-2' - покриття Zr-Al-V + сталь 45; 3-3' - покриття Zr-Al-V + сталь 20 (борір.).

На малюнку 4.13. б) представлена мікрофотографія поверхні тертя сталевого контртіла твердістю HRC 22. Як впливає з мікрофотографії, на поверхні тертя сталевого контртіла помітні сліди пошкодженості.

При подальшому зменшенні твердості відбувається задир зразків, який характеризується глибинним вириванням матеріалу з м'якого сталевого контртіла і перенесенням його на тверду поверхню покриття.

Як показали проведені дослідження, оптимальна твердість сталевого контртіла при роботі в парі з аморфно-кристалічним покриттям повинна бути не менше HRC 42.

У діапазоні твердості HRC 42-55 реалізується стійка робота пари тертя з мінімальними значеннями інтенсивності зношування і коефіцієнта тертя. Це надає можливість застосовувати пари тертя, а саме, аморфно-кристалічні покриття Zr-Al-V в поєднанні з загартованою сталлю, замінивши традиційні матеріали на основі міді та алюмінію.



а)



б)

Рис. 4.13. Мікрофотографії поверхонь тертя контртіла зі сталі 45 (x200): а) - сталь 45 (HRC 42); б) - сталь 45 (HRC 22).

### **4.3. Закономірності зношування аморфно-кристалічних покриттів з антифрикційними матеріалами**

Взаємодія аморфно-кристалічних покриттів з антифрикційними матеріалами підпорядковується загальним закономірностям контактної взаємодії твердих тіл. Критерієм оцінки антифрикційних матеріалів є умова їх роботи. Практично жодний авіаційний механізм не обходиться без вузлів ковзання. Розробка поєднань антифрикційних матеріалів і конструкцій на їх основі, а також оптимізація їх триботехнічних показників, підвищуючи експлуатаційні характеристики деталей та вузлів ковзання, заливається важливою експериментальною задачею.

На рис. 4.14. представлені залежності інтенсивності зношування детонаційних покриттів Zr-Al-B від швидкості ковзання і антифрикційних матеріалів контртіл, в якості яких використані спечені сплави на основі міді типу АМК5, а також бронзи БрАЖН10-4-4 і БрОЦС6-6-3.

Поєднання покриттів в парах тертя з алюмінієвої бронзою, як видно з графіка, володіє високим опором зносу і добре протистоїть поверхневому руйнуванню і захопленню. Реалізація структурної пристосованості матеріалів контактних поверхонь в даних умовах випробувань обумовлена як властивостями вторинних структур, так і характеристиками поверхонь тертя. Важливою умовою сумісності

випробовуваних матеріалів є і те, що для бронзи температура рекристалізації зберігається нижче середньої температури поверхні тертя.

Для залежностей пари тертя покриття Zr-Al-V зі зразками з олов'яної бронзи характерно, перш за все, тим, що вони супроводжуються як зниженням інтенсивності зношування, так і коефіцієнта тертя при підвищенні швидкості ковзання. За даними металографічного аналізу мінімальний знос і оптимальне тертя випробовуваних пар обумовлені процесом екструзії свинцю, тобто при збільшенні температури в поле діючих напружень внаслідок поверхневої деформації і відмінності коефіцієнтів лінійного розширення, має місце видавлювання свинцю зі структури (рис. 4.15.). В результаті чого поверхня тертя покривається найтоншим шаром свинцевої плівки, яка виконує роль мастила, що перешкоджає схоплюванню і забезпечує в даних умовах стійкий прояв процесу структурної пристосованості.

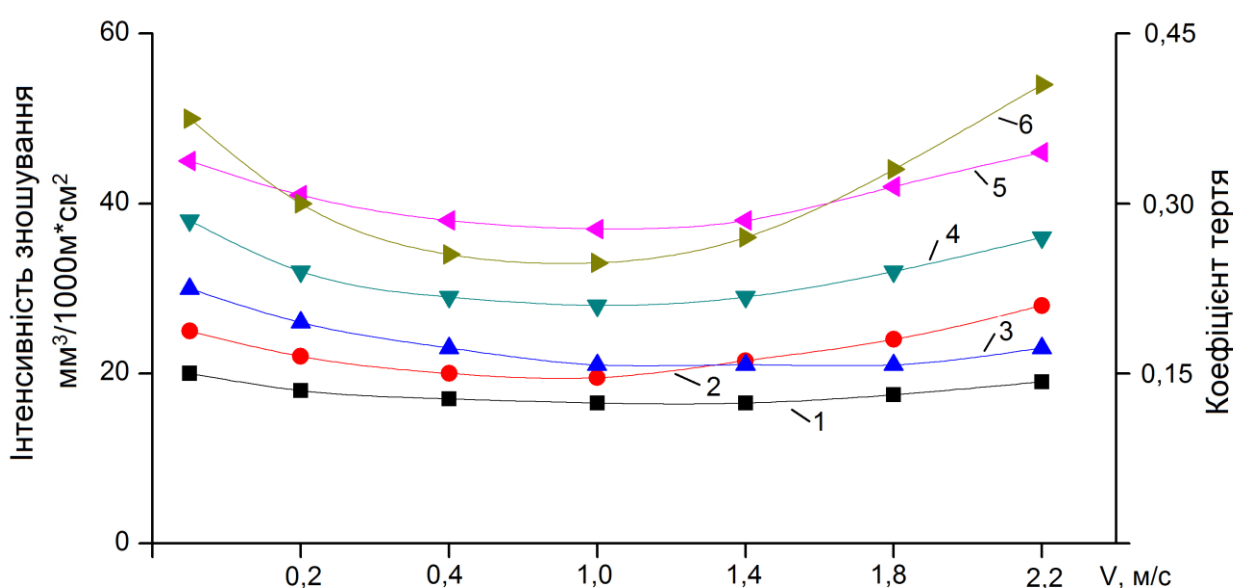
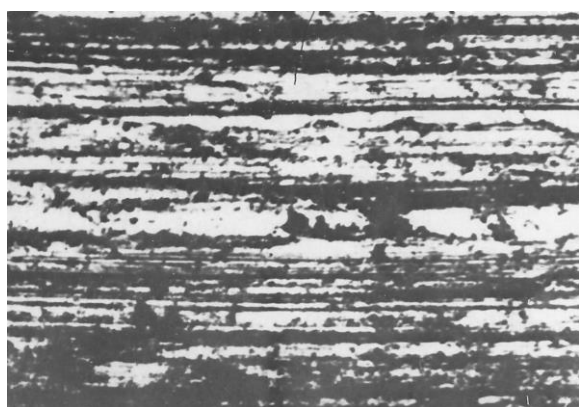


Рис. 4.14. Залежність інтенсивності зношування (2,4,6) і коефіцієнту тертя (1,3,5) від швидкості ковзання покриттів: 1,2 – АМК5; 3,4 – БрАЖН10-4-4; 5,6 – БрОЦС6-6-3.

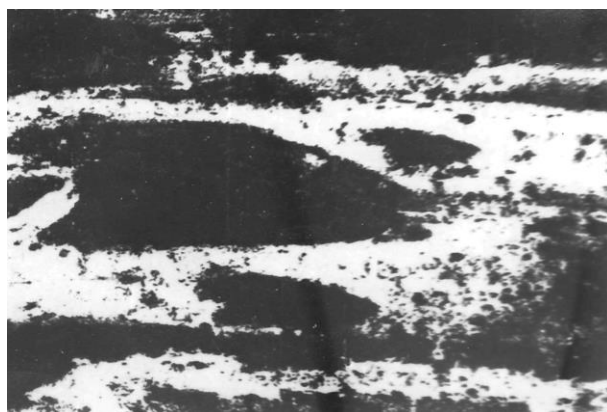
Високими зносостійкими властивостями в парах з аморфно-кристалічними покриттями володіє спечений сплав на сонові міді типу АМК5, розроблений для сполучення пар при їх експлуатації до 600 °С. Висока пористість і жаростійкість

даного сплаву дозволяє використовувати його у вузлах тертя компресора, цапфах поворотних лопаток, підшипниках ковзання системи відбору повітря та ін..

Значна кількість деталей які визначають високий експлуатаційний рівень авіаційної техніки, виконані з антифрикційних матеріалів і, в першу чергу, таких як оловянисті бронзи типу БрОЦК6-6-3 (втулки, шестерні, корпуси і кришки насосів, крильчатки, направляючі). Також широко застосовуються алюмінієві бронзи, додатково леговані нікелем типу БрАЖН10-4-4 або марганцем БрАЖМц10-3-1,5. Ці матеріали застосовуються в авіабудуванні для виготовлення деталей, що вимагають високої міцності при низьких і високих температурах, а також значної корозійної стійкості і малої окислюваності при високих температурах (жаростійкості), а також володіють комплексом механічних властивостей, що обумовлюють здатність протистояти зносу в умовах тертя.



а)



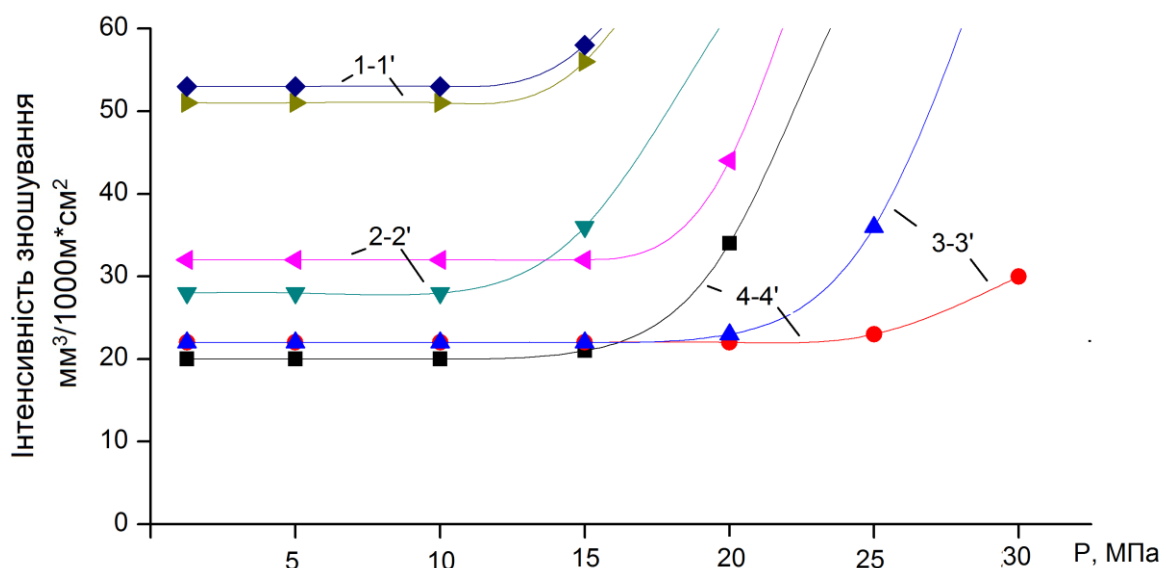
б)

Рис. 4.15. Мікрофотографії поверхонь тертя покриттів Zr-Al-V зі зразками з бронзи БрОЦС6-6-3 після випробувань: а) - 0,2 м / с; б) - 0,6 м / с.

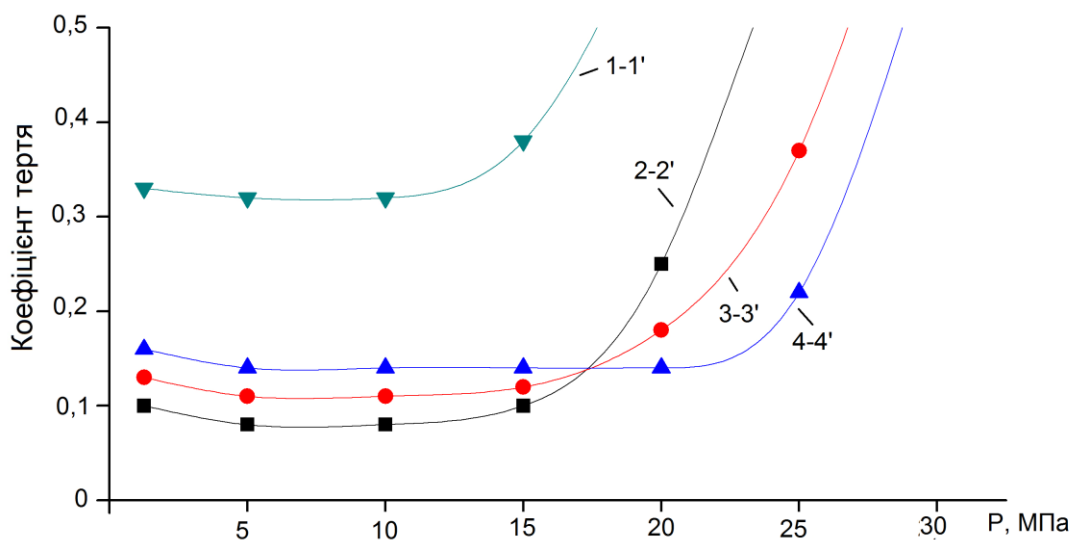
Залежність зміни інтенсивності зношування і коефіцієнта тертя при зміні питомого навантаження при роботі покриття з антифрикційними матеріалами - бронзою БрАЖН10-4-4 і алюмінієвим сплавом АТ-20 представлені на рис.4.16.

Для порівняння були проведені випробування на зносостійкість пар тертя, що складаються з матеріалів: загартована сталь 30ХГСНА+БрАЖН10-4-4 (криві 1-1') і азотована сталь 30ХМЮА+БрАЖН10-4-4 (криві 2-2'), які застосовуються в важко навантажених вузлах. Як впливає з представлених залежностей,

мінімальні інтенсивність зношування та коефіцієнт тертя мають пари тертя: покриття Zr-Al-V + БрАЖН10-4-4 (криві 3-3') і покриття Zr-Al-V + АТ-20 (криві 4-4')



а)



б)

Рис. 4.16. Зміна інтенсивності зношування (а) і коефіцієнта тертя (б) в залежності від навантаження при  $V = 0,8$  м/с: 1-1' - 30ХГСНА + БрАЖН10-4-4; 2-2' - 39ХМЮА + БрАЖН10-4-4; 3-3' - Zr-Al-V + БрАЖН10-4-4; 4-4' - Zr-Al-V + АТ-20.

При цьому необхідно зазначити, що при одночасному зниженні інтенсивності зношування і коефіцієнта тертя збільшується задиристійкість поєднаних матеріалів. В значній мірі це виявляється на парі тертя покриття Zr-Al-V - БрАЖН10-4-4, де процес нормального зношування спостерігається майже у всьому діапазоні зміни питомого навантаження і в меншій мірі це виявляється при терті покриття Zr-Al-V по АТ-20. Це пояснюється, в першу чергу, тим, що алюмінієві антифрикційні сплави, до яких відноситься АТ-20, мають істотний недолік - низьку задиристійкість. Тому пара тертя покриття Zr-Al-V + АТ-20 поступається по задиристійкості парі покриття Zr-Al-V + БрАЖН10-4-4.

На рис. 4.17. представлені мікрофотографії поверхні тертя зразка з покриттям Zr-Al-V (а) і контртіла з бронзи БрАЖН10-4-4 (б), відповідних режиму тертя: навантаження 15 МПа і швидкість ковзання 0,8 м/с. Як видно з фотографій, в даному режимі протікає процес нормального зношування без слідів пошкоджуваності.

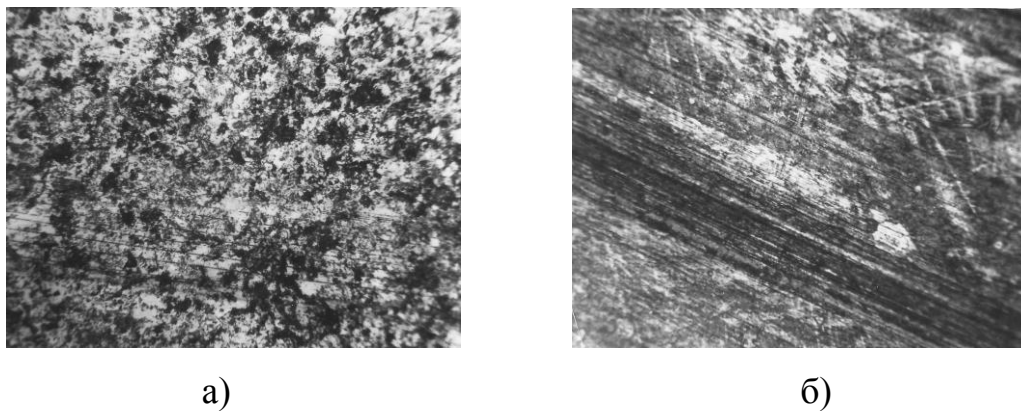


Рис. 4.17. Мікрофотографії поверхонь тертя покриття Zr-Al-V (а) і бронзи БрАЖН10-4-4 (б) ( $P = 15$  МПа,  $V = 0,8$  м / с,  $\times 220$ ).

Проведені дослідження контртіла з бронзи показали, що при збільшенні питомого навантаження і швидкості ковзання в результаті пластичної деформації мікротвердість зміцнених ділянок бронзи стає порівнянною з мікротвердістю покриття. Можливо основною причиною цього є відносно висока ступінь зміцнення бронзи при терті, при цьому матеріал покриття починає зміцнюватися

за рахунок пластичного деформування його поверхневих шарів. При подальшому підвищенні навантаження відбувається взаємне зміцнення обох контактуючих матеріалів і зміна їх шорсткості до того моменту, поки величина діючих напружень при терті не зменшиться за рахунок збільшення фактичної площі контакту і не порівняється з межею плинності матеріалів пари тертя, що підвищуються при терті. В результаті настає період сталого зношування, що характеризується відтворенням рівноважної шорсткості і стабілізацією структури, при цьому поверхня тертя бронзи збагачується міддю. При більш високих значеннях навантаження мікротвердість бронзового зразка не підвищується і стає нижче мікротвердості покриття, спостерігається посилений знос бронзи (крива 3) в порівнянні зі зносом покриття.

#### **Висновки по розділу 4.**

1. Проведено комплекс триботехнічних випробувань, при цьому визначено, що аморфно-кристалічні покриття відзначаються значною сумісністю з широко застосовуваними покриттями на основі карбїду вольфраму та нікелю, що робить їх конкурентноспроможними в вузлах тертя сучасних технічних систем .

2. Встановлено, що оптимальна твердість сталевого контртіла при роботі в парі з аморфно-кристалічним покриттям повинна бути не менше HRC 42, при цьому реалізується стійка робота пари тертя з мінімальними значеннями інтенсивності зношування і коефіцієнта тертя. Це надає можливість застосовувати пари тертя, а саме, аморфно-кристалічні покриття Zr-Al-B в поєднанні з загартованою сталлю, замінивши традиційні матеріали на основі міді та алюмінію.

3. Експлуатаційна надійність значною мірою залежить від стану матеріалів в парі тертя, від конструкції вузла і від зовнішніх умов. Тому кожен матеріал повинен мати чітко встановлену область його застосування, оскільки в залежності від властивостей матеріалів і середовища змінюється тільки діапазон і рівень мінімального тертя та зношування. Цей діапазон структурної пристосованості обумовлений виникненням стійкої дисипативної структури тертя,



яка підтримується стаціонарними потоками механічної енергії і речовинами зовнішнього середовища, що взаємодіють з поверхнями тертя.

4. Детонаційне аморфно-кристалічне покриття на основі ZrAl має високу сумісність з антифрикційними матеріалами на основі міді та алюмінію, при цьому сумісність покриття з бронзами дає більш високу зносостійкість, ніж з алюмінієвими сплавами. За інтенсивністю зношування та коефіцієнтом тертя запропоновані пари тертя перевершують традиційні, широко вживані матеріали.

## РОЗДІЛ 5

### ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ НАПРУЖЕНОГО СТАНУ АМОРФНО-КРИСТАЛІЧНИХ ДЕТОНАЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ Zr-Al-B

Залишкові технологічні макронапруження, які мають суттєвий вплив на поверхневу міцність і зносостійкість матеріалів тертя, виникають в умовах формування покриттів та мають назву первинних, крім того, в процесі експлуатації можуть виникати додаткові напруження, які класифікуються як вторинні макронапруження. В залежності від режимів навантаження, температури, середовища – напруження можуть релаксуватись та перерозподілятися [110]. Їх стохастичний характер часто ускладнює встановлення закономірності експлуатаційних властивостей матеріалів від величини, знака і характеру розподілу макронапружень. Тому в реальних умовах дії макронапружень на контактну взаємодію поверхонь тертя приділяється велике теоретичне та прикладне значення. Особливо для такого класу матеріалів як аморфно-кристалічні, так як роботи щодо впливу на їх експлуатаційні характеристики практично відсутні.

Проблема створення аморфізованих покриттів, головним чином, вивчається в двох аспектах: по-перше, вибір та удосконалення технології їх формування, що забезпечує поєднання механічних і фізико-хімічних характеристик; по-друге, дослідження контактної взаємодії часток з основою і між собою, що обумовлює реалізацію певного напруженого стану, характеризуваного величиною і розподілом залишкових напружень [86].

Типовим представником аморфно-кристалічних матеріалів представлених в роботі, є сплави перехідних металів з бором, отримані газотермічним методом, зокрема, детонаційно-газовим напиленням. Вивчення рівня напруженого стану при напиленні та терті детонаційних аморфно-кристалічних покриттів системи Zr-Al-B, яке істотно впливає на характеристики зносостійкості, залишається сучасним і затребуваним.

## **5.1. Оцінка рівня технологічних залишкових напружень в парах тертя та їх вплив на зносостійкість.**

Процеси детонаційно-газового напилення характеризуються широким діапазоном швидкостей охолодження послідовних потоків частинок, які формують аморфізовані покриття, при цьому швидкість охолодження перших напилених шарів -  $106-128^{\circ}\text{C}/\text{с}$ , наступні шари напилюються на розігріті до  $250-350^{\circ}\text{C}$  напилені поверхні і охолоджуються з меншою швидкістю, температурні градієнти викликають термічні напруження, які з одного боку, поєднуються з напругою, викликаною різницею коефіцієнтів термічного розширення, з іншого - виникненням напружень, обумовлених структурними перетвореннями, зміною питомих об'ємів фаз при поліморфних переходах, дифузією і хімічними реакціями, крім того, швидкість охолодження також є однією з причин структурної неоднорідності і появи дефектів. Таким чином, поверхнєве руйнування покриттів може відбуватися під впливом не тільки напружень, що виникають в процесі пружно-пластичної деформації при терті, а й технологічних залишкових напружень, що виникають в покриттях в процесі його формування. Рівень залишкових напружень, їх розподіл і знак є в багатьох випадках є важливими параметрами, що визначають якість та зносостійкість детонаційних покриттів [113,114].

При випробуваннях аморфно-кристалічних покриттів на відрив величина і розподіл залишкових напружень в значній мірі позначаються на зниженні міцності зчеплення [96,113], а характер руйнування є функцією властивостей досліджуваного покриття.

Визначення міцності адгезійного зв'язку аморфно-кристалічних покриттів, проводили за допомогою спеціальних зразків, що складаються з втулки і штифта за стандартною методикою, що викладена в роботі [68]. В якості підкладки була використана сталь 45. З ростом товщини покриття до  $0,18-0,20$  мм спостерігається монотонне збільшення зусилля, необхідного для відриву штифта, і після

досягнення величини 100 МПа подальше наростання товщини супроводжується зменшенням міцності зчеплення (рис. 5.1.).

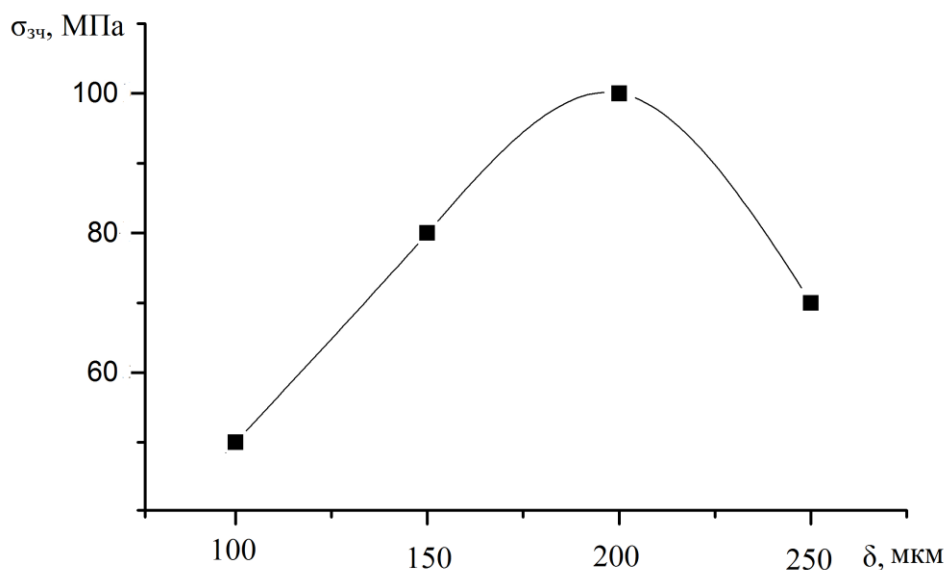


Рис. 5.1. Залежність  $\sigma_{зч}$  від товщини покриття ( $\delta$ ).

Причини, що призводять до наявності максимуму на кривій  $\sigma_{зч}=f(\delta)$ , на наш погляд, обумовлюється тим, що в області малих товщин має місце, переважно, когезійне руйнування. Таким чином, значення, отримані при випробуваннях, в певній мірі відображають не міцність зчеплення, а міцність самого покриття, підтверджуючи тим самим, що при детонаційному напиленні аморфно-кристалічних покриттів, ступінь взаємодії близька до одиниці [69,74,77].

Мала товщина напиленого шару (0,1 мм) викликає прорив покриття, при збільшенні товщини, міцність зчеплення дещо зростає, але залишається незначною і при випробуваннях має місце деформація напиленого шару над штифтом, його прогин і розтріскування. Внаслідок зростання товщини покриття відбувається мінімізація цих явищ, що виражається в збільшенні фіксованої при випробуваннях міцності. У той же час, збільшення товщини покриття супроводжується наростанням внутрішньої напруги в системі покриття-основа, результатом чого є зниження міцності зчеплення, і руйнування при цьому, як правило, носить адгезійний характер.

Таким чином, працездатність і довговічність детонаційних покриттів залежить від величини і характеру розподілу залишкових напружень. Причому

високі значення розтягуючих залишкових напружень, є причиною появи мікротріщин або відшаровування покриттів.

Однак, незважаючи на формальну ясність основних фізичних процесів, що викликають залишкові напруження в напилених аморфно-кристалічних покриттях, в даний час, хоча і існує відносно велике число різних залежностей, що дозволяють розрахувати залишкові напруження, застосовувати їх в повній мірі неможливо через безліч введених припущень, наслідком яких є неточність розрахунків. У науково-дослідних роботах, присвячених характеристикам детонаційних покриттів, дуже обмежені відомості про технологічні залишкові напруження, що розкривають якісні залежності зносостійкості, відсутні дані про вплив термічної обробки на їх величини і розподіл.

Експериментальні значення технологічних залишкових напружень в аморфно-кристалічних покриттях, визначали найбільш відпрацьованим і надійним механічним руйнівним методом [45]. Дослідження механічного методу дозволило визначити характер розподілу, глибину залягання і величину залишкових напружень за допомогою установки НИ-1, конструкції ІПМ НАН України, що дозволяє реєструвати зміни стріли прогину зразка в процесі безперервного відведення напиленого шару. В якості електроліту використовували водний розчин на базі неорганічних кислот ортофосфорної і сірчаної. Зразки мали форму пластин з товщиною не більше 2,5 мм, поверхні, які не піддавалися травленню, захищалися сумішшю парафіну і каніфолі.

Механічний метод визначення залишкових напружень заснований на тому, що з поверхні зразків, електрохімічним способом, що не вносить свою напругу і не нагріває поверхневі шари, видаляються напружені тонкі поверхні, при цьому вимірюють деформації, визначається товщина видаленого шару, і за формулами теорії пружності розраховуються залишкові напруження в зразках.

Знак залишкових напружень визначається знаком тангенса кута нахилу дотичної, приведеної до записаної кривої прогину в даній точці. При переміщенні пера вправо «+» (плюс), тобто розтягуючі напруження, при переміщенні пера

вліво – напруження стиску, знак «-» (мінус). Прогин зразка вважається позитивним, якщо спрямований в бік знятого шару.

У дослідженнях визначалися напруги 1 роду - макронапруження, які виникають в детонаційних покриттях в результаті взаємодії різних технологічних факторів при його формуванні.

Досліджувані залишкові напруження значно змінюються в межах поверхневих шарів. У цьому випадку, для отримання належної точності потрібно послідовне видалення дуже тонких шарів. Ініційований цим видаленням перерозподіл напружень, викликає переміщення, яке можна заміряти, а потім обчислити залишкові напруження в питомій частці. Дуже важливим є також точне обчислення величин. Безпосередньо з експерименту виходить ряд значень стріли прогинів  $f_1, f_2, f_3, \dots$  що відповідають різним товщинам знятого шару  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$  і потрібно визначити значення функції  $f(\alpha)$ , її похідної та інтеграла в розрахункових перетинах.

З математичної точки зору це відома задача теорії наближених обчислень. Один з методів полягає в застосуванні параболічної апроксимації - на даній ділянці невідома функція замінюється параболою, що проходить через задані точки.

Величина залишкових напружень розраховувалася відповідно до методів вимірювання, викладених у роботі [78], з урахуванням специфіки досліджуваних детонаційних покриттів.

Якщо в досліджуваному зразку (перетином  $b \times h$ ) видаляємо шар товщиною  $\delta$ , то характер вигину при цьому дозволяє зробити висновок про знак напружень.

Такий же вигин можна отримати і без видалення шару, позацентровим стискальним навантаженням, що дорівнює  $P = \sigma \delta b$ , обраного з таким розрахунком, щоб точно відповідало значенням залишкових напружень  $\sigma$  у видаленому шарі товщиною  $\delta$ . При позацентрово прикладеному навантаженні вигинальний момент  $M_z = Ph/2 = \sigma \delta bh/2$ . Обчислюючи наближене диференціальне рівняння  $EJ_z f'' = M_z$ , отримаємо  $f = M_z l^2 / 8EJ_z$ . Підставив в останню рівність значення  $M_z$  знаходимо:

$$f = \frac{\sigma b h l^2 12}{16 E b h^3} = \frac{3 b l^2}{4 E h^2} \delta \quad (5.1)$$

Розв'язуючи отримане рівняння щодо  $\sigma$ , отримаємо:

$$\sigma = \frac{4 E h^2 k}{3 l^2 \delta} f = -\sigma_{ост} \quad (5.2)$$

$E$  - статичний модуль пружності, МПа;

$l$  - половина відстані між осями затискних гвинтів у кріпленні зразка в підвісках, мм;

$k$  - масштабний коефіцієнт, що дорівнює відношенню масштабів запису по осі  $X$ ,  $Y$ , тобто  $k = M_x / M_y$ , причому  $M_x = V_l / V_t$  де

$V_l$  - швидкість пересування стрічки самописця, мкм/хв;

$V_t$  - швидкість травлення, мкм/хв.

Тривалість травлення можна визначити шляхом ділення проекції запису кривої прогину зразка на вісь  $X$ .

Таким чином, вимірявши стрілу прогину  $f$  при видаленні шару завтовшки  $\delta$ , визначимо напруження  $\delta_{ост}$ , яке було в знятому шарі, щоб дізнатися розподіл залишкових напружень по перерізу покриття, треба здійснювати багаторазове пошарове видалення, що тягне за собою необхідність враховувати результат перерозподілу навантажень після зняття кожного шару.

Знак залишкових напружень визначається знаком тангенса  $d_f/d_\delta$  кута нахилу дотичної, наведеної до записаної кривої прогину в даній точці. При переміщенні пера вправо "+", тобто розтягувальної напруги, при переміщенні пера вліво - напруги стискання, знак "-". Прогин зразка вважається позитивним, якщо спрямований в бік знятого шару.

При детонаційному напиленні покриттів, рухомі з великою швидкістю частки, нагріті до високої температури, послідовно нашаровуються, після кожного пострілу спочатку на поверхню основи, потім на вже нанесені значно остиглі частки. В процесі напилення, значного підвищення температури не відбувається, тому охолоджені після удару частинки стискаються більше, ніж метал основи, в результаті цього при нормальній температурі в напиленому гетерогенному аморфно-кристалічному шарі покриття виникають технологічні залишкові

напруження, які в залежності від ряду факторів можуть бути розтягувальними, стискальними або змінними за знаком.

## **5.2. Зносостійкість покриттів на основі аналізу залишкових напружень.**

З метою порівняння отриманих значень залишкових напружень в аморфно-кристалічних покриттях системи Zr-Al-B були визначені і проаналізовані величина і характер розподілу залишкових напружень по товщині зносостійких композиційних покриттів як на основі карбіду вольфраму (WC-Co) так, і заліза типу Fe-Cr-Al-B.

Для побудови кривої розподілу напружень по глибині покриття було досліджено по три зразка, середні значення взяті за основу при побудові кривих (Рис. 5.2). Найменший розкид при випробуваннях, як і слід було очікувати, мають зразки аморфно-кристалічних покриттів на основі цирконію (крива 3), а найбільший розкид всередині партії відповідає покриттям на основі заліза (крива 1). Природно припустити, що малий розкид залишкових напружень обумовлений протіканням активних дифузійних перерозподілів на початковій стадії формування покриттів, що підтверджується результатами структурних і фазових досліджень [96]. Відповідно, для покриттів на основі заліза навпаки, їх матеріали найбільш чутливі до технологічних параметрів напилення.

Як показують дослідження, характер розподілу напружень по товщині істотно залежить від структури матеріалів, в одних переважають напруження стиснення, в інших - розтягування зі значним зближенням в абсолютних значеннях. Найбільш сприятливим розподілом з точки зору експлуатаційних властивостей володіють аморфно-кристалічні покриття на основі цирконію, на поверхні яких існують напруження стиснення величиною до 130 МПа, що монотонно убувають по товщині, і на глибині близько 150 мкм наближаються до нуля. У покриттях на основі карбіду вольфраму (крива 2) також спостерігаються стискальні напруження, проте величина їх майже в два рази менше, і до глибини 200 мкм вони також прагнуть до нуля.



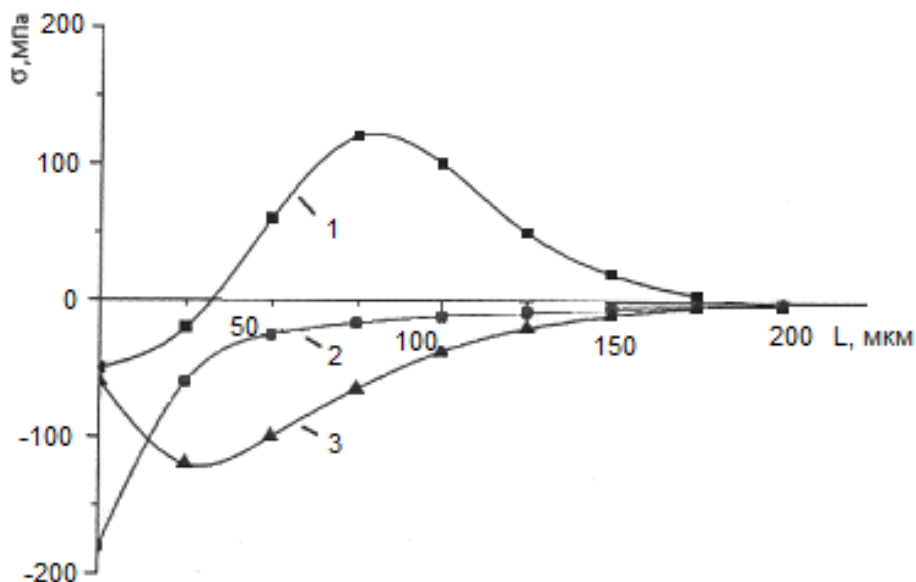


Рис. 5.2. Розподіл залишкових напружень по глибині покриття: 1 - на основі Fe, легovanого Cr, Al, B; 2 - що містять WC типу BK15; 3 - аморфної системи Zr-Al-B.

Крім того, необхідно відзначити, що загальний характер розподілу напружень в даних покриттях досить однотипний, тобто існують деякі залишкові напруги на поверхні, що убувають по глибині. У більшості випадків експлуатації слід прагнути до напруження стиснення в покриттях як найбільш безпечних.

Важливим фактором, що впливає на залежність експлуатаційних властивостей аморфно-кристалічних покриттів є величина, знак та характер розподілу макронапружень в них, що обумовлюється товщиною напилених аморфізованих покриттів.

На рис.5.3 представлені епюри розподілу залишкових напружень аморфно-кристалічних покриттів Zr-Al-B в залежності від їх товщини напилання. З підвищенням товщини покриттів величина залишкових напружень різко змінюється до розтягувальних значень, а зі збільшенням глибини залягання, їх величина сходить нанівець. Таким чином, величина залишкових напружень аморфно-кристалічних покриттів залежить від товщини напилуваних покриттів та є загальною рисою усіх видів зміцнювальних технологій, отриманих методами інженерії поверхонь.

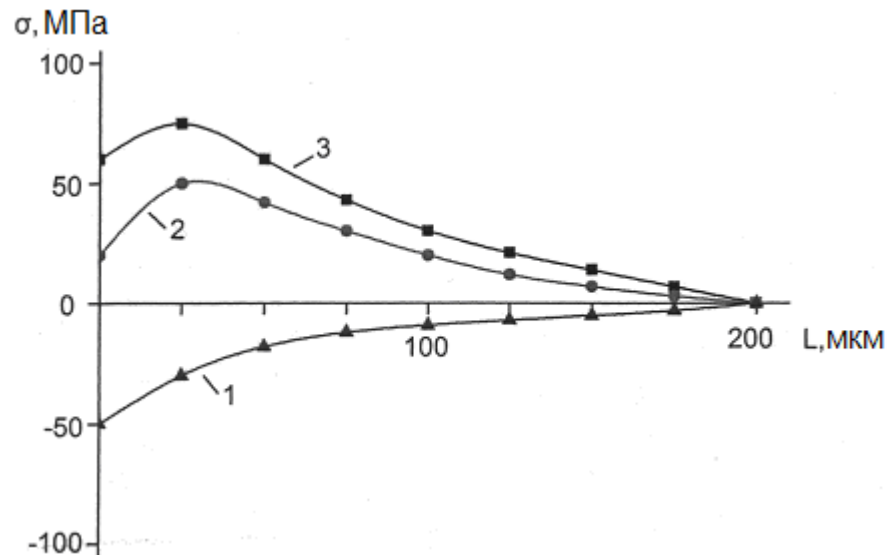


Рис. 5.3. Епюри розподілу напружень по глибині покриттів Zr-Al-V в залежності від товщини напилення: 1-150 мкм; 2 - 250 мкм; 3 - 350 мкм.

Однією з найбільш доступних і ефективних в умовах виробництва технологічних операцій мінімізації залишкових напружень, що не потребує дорогого обладнання, а безпосередньо пов'язана з наявністю технології є термічна обробка, а саме, відпал, в результаті якого змінюється їх величина і характер розподілу. Зміна рівня і розподілу напружень в результаті термічної обробки тим помітніше, чим вище температура відпалу. Відпал досліджуваної партії зразків проводився при температурах 250°C і 300°C.

Характер розподілу залишкових напружень після відпалу при температурі 250°C представлений на рис.5.4. Глибина залягання залишкових напружень в основному відповідає товщині покриттів. Поле розподілу залишкових напружень після відпалу при температурі 300°C змінюється ще більше. Величина напружень продовжує зменшуватися, і їх розподіл переходить в напруження стиску.

Таким чином, термічна обробка зразків при різних температурах призводить до перерозподілу залишкових напружень в покриттях. Зі збільшенням температури відпалу характер розподілу залишкових напружень якісно змінюється. Спостерігається помітне зменшення залишкових напружень спочатку в більш товстих покриттях, а потім і в більш тонких, і напруження з

розтягувальних переходять в напруження стиску, але при цьому втрачається близько 15% аморфної фази.

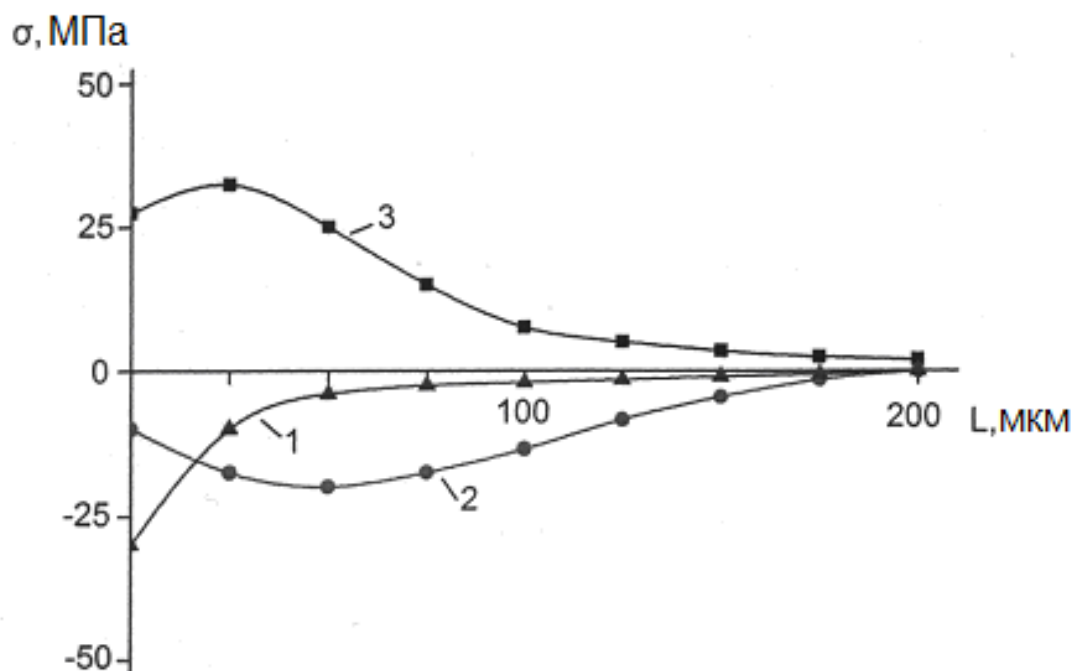


Рис. 5.4. Епюри розподілу напружень по глибині покриттів Zr-Al-V після відпалу (250°C): 1 – 150 мкм; 2 - 250 мкм; 3 – 350 мкм.

Будучи важливою характеристикою стану працездатності поверхневих шарів деталей з покриттями, внутрішні напруження розтягу знижують тимчасовий опір, а напруження стискування можуть збільшувати втомну міцність, аналогічно діють внутрішні напруження на межу витривалості.

Таким чином, на підставі проведених випробувань можна зробити висновок, що в поверхневих шарах основи зміцнених шляхом детонаційного наплення аморфно-кристалічних покриттів, в останніх виникають залишкові напруження, які за своєю абсолютною величиною і розподілом не є небезпечними з точки зору його надійності.

Було проведено випробування з метою визначення оптимальної товщини аморфно-кристалічних покриттів, що відповідає максимальній зносостійкості. При цьому доведено, що оптимальна товщина аморфно-кристалічного покриття, яка дорівнює найменшому зносу, відповідає значенням 150-200 мкм. Крім того, на

рис. 5.5. наведені результати досліджень інтенсивності зношування аморфно-кристалічних покриттів оптимальної товщини (пара Zr-Al-B – сталь 45), які пройшли відпал при температурі 250°C протягом 30 хв. (крива 1) з послідовним повільним охолодженням, а також аналогічних покриттів перед термічною обробкою (крива 3).

Як можна констатувати із експериментальних результатів досліджень, аморфно-кристалічні покриття після термічної обробки (відпалу) більш ніж у 2,5 рази мають меншу інтенсивність зношування, ніж випробувані для порівняння ті ж покриття без термічно релаксації. Таким чином залишкові напруження, які мають негативний вплив на зносостійкість аморфно-кристалічних покриттів, можливо значно понизити шляхом термічної обробки, що має позитивний вплив на їх експлуатаційну надійність.

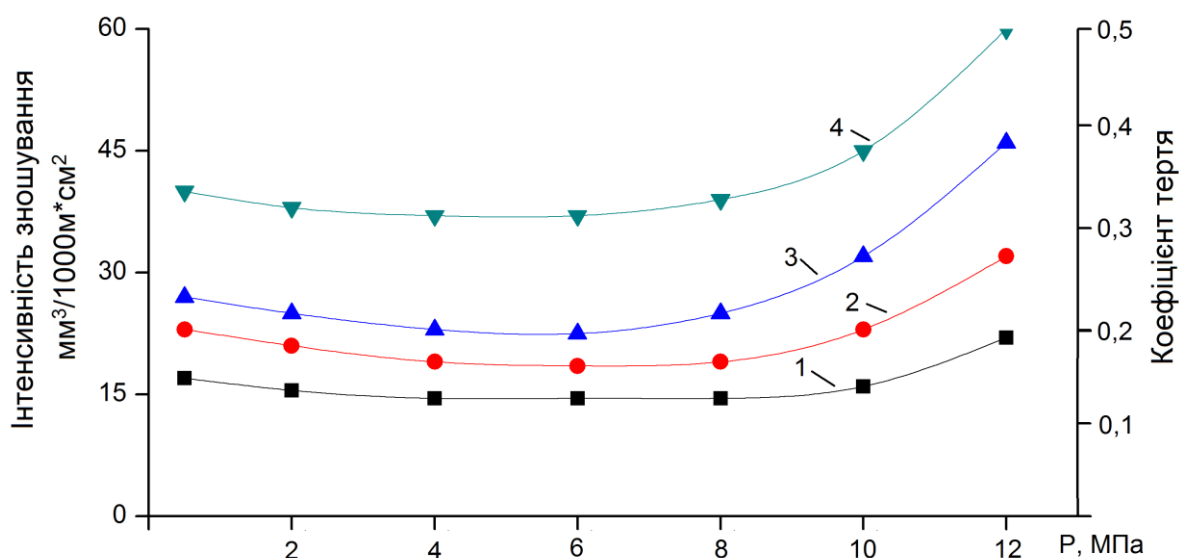


Рис. 5.5. Залежність інтенсивності зношування і коефіцієнту тертя: 1,2 – після термічної обробки; 3,4 – перед термічною обробкою.

При цьому слід зауважити, що для підвищення експлуатаційної надійності слід контролювати, щоб при нанесення покриттів на поверхню деталей рівень залишкових технологічних напружень був мінімальний.

Крім того, отримані результати дозволяють зробити висновок, що залишкові напруження з урахуванням їх природи і конкретної схеми навантаження можна регулювати за рахунок, по-перше, управління температурно-кінетичними

параметрами напилювання, при оптимізації технологічного процесу формування зносостійких покриттів; по-друге, узгодженням властивостей компонентів композиційних покриттів, а також застосування термічної обробки у вигляді відпалу з повільним охолодженням з піччю; по-третє, застосуванням композиційних покриттів з оптимальною товщиною.

### **Висновки по розділу 5.**

1. Визначено закономірності розподілу залишкових напружень в досліджуваних аморфно-кристалічних детонаційних покриттях. Встановлено їх загальний характер, величина і глибина залягання досить однотипні.

2. З метою зменшення величини залишкових напружень та глибини їх розподілення, розроблено режими термічної обробки, які змінюють характер розподілу залишкових напружень в бік зменшення їх абсолютних величин, та не представляють небезпеки з точки зору якості і працездатності аморфно-кристалічних покриттів.

3. Отримано залежність інтенсивності зношування та коефіцієнту тертя з врахуванням мінімізації залишкових напружень в аморфно-кристалічних покриттях за рахунок термообробки.

4. Отримані результати дозволяють з врахуванням природи та знаку залишкових напружень рекомендувати деякі практичні міри що направлені на зниження величин та рівня розподілу залишкових напружень, а саме це оптимізація температурно-кінетичних параметрів напилення аморфно-кристалічних покриттів.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-прикладне завдання підвищення зносостійкості і ресурсу відновлюваних деталей авіаційної наземної техніки, а також одержанні нових теоретичних узагальнень і практичних результатів в питаннях формування аморфно-кристалічних покриттів.

Основними науковими та практичними результатами дисертаційного дослідження є:

1. Створено і випробувано композиційні аморфно-кристалічні зносостійкі покриття на основі Zr. Як легуючі елементи, які сприяють аморфізації матричної фази та реалізації механізмів зміцнення, застосовано Al та В.

2. Досліджено закономірності процесів тертя та зношування розроблених аморфно-кристалічних композиційних покриттів. Встановлено у всьому діапазоні випробувань, наближених до реальних умов експлуатації, високі зносостійкі властивості зазначених покриттів, що у порівнянні зі зразками, отриманими на базі карбіду вольфраму та покриттів на основі нікелю, перевищують у 2-2,5 рази.

3. Показано, що нормальне механохімічне зношування характеризується певним станом поверхні тертя, і експериментально встановлено, що оксидні плівки, які утворюються на поверхні тертя в умовах структурної пристосованості, являють собою складний важкоактивованій комплекс вторинних структур у вигляді простих оксидів та сполук типу шпінелі на основі Al, В, що блокують адгезійно-молекулярну взаємодію і запобігають розвитку процесу схоплювання.

4. Розроблено математичну модель для формування аморфно-кристалічних покриттів, що відтворює закономірності технологічних і експлуатаційних властивостей в умовах детонаційно-газового напилення.

5. Вивчено за допомогою сучасної електронної мікроскопії і рентгенофазового аналізу структурний склад досліджуваних покриттів, в результаті чого встановлено однорідність градієнту хімічного складу по глибині від поверхні.

6. Вивчено вплив основних технологічних параметрів, що характеризують детонаційне напилення, на формування покриттів та їх фізико-механічні характеристики. Отримані результати використані при технології напилення, що дозволило оптимізувати технологічний процес.

7. На основі аналізу експериментальних досліджень визначено глибину завантаження порошкових матеріалів, її вплив на особливості нагріву, встановлення дистанції напилення, розкрито вплив швидкості частинок і температури порошоків, а також вплив робочої суміші на міцність зчеплення з підложкою.

8. Досліджено закономірності впливу залишкових напруг на зносостійкість аморфно-кристалічних покриттів, при цьому визначено температурний режим мінімізації величин розподілу глибини залягання залишкових напружень. Доведено, що покриття з мінімізованими залишковими напруженнями за рахунок термообробки мають зносостійкість більшу майже у 2 рази.

9. Проведені атестаційні випробування, які показали, що запропоновані покриття для поверхневого зміцнення деталей у порівнянні з матеріалами, які застосовуються при відновленні рухомих складових авіаційної наземної техніки, мають підвищену зносостійкість в 1,5-2 рази.

10. На підставі проведених досліджень розроблено технологію нанесення досліджуваних покриттів та рекомендації щодо підвищення експлуатаційної надійності деталей, зміцнених покриттями системи Zr-Al-B.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М. : Физматлит, 2005. – 416 с.
2. Аморфные металлические сплавы / под ред. Ф. Е. Люборского. Пер. с англ. – М. : Metallurgia, 1987. – 584 с.
3. YvesPauleau V.C. Materials surface processing by directed energy techniques / YvesPauleau // Europea materials research society series. – 2006. – 722p.
4. Елисеева А. А. Функциональные материалы / А. А. Елисеева, А. В. Лукашин. – М. : Физматлит, 2010. – 456 с.
5. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М. : Metallurgia, 1987. – 328 с.
6. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов - М.: Metallurgia, 1986. – 176 с.
7. Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трофимова Е.А. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. – М.: Наука, 1983, – 195 с.
8. Трибологія / М.В. Кіндрачук, В.Ф. Лабунець, М.І. Пашечко, Є.В. Корбут // К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк». – 2009. – 392 с.
9. Якименко Ю. Фізичне матеріалознавство. Ч. 1. Основні напрямки матеріалознавства/ Ю.І. Якименко Ю.М., А. С. Воронов, Ю.М. Поплавко, – К. Політехнік, 2011. – 300 с.
10. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А. И. Гусев – Екатеринбург : УрО РАН, 1999. – 198 с.
11. Гарнец В.М. Матеріалознавство. – К.: «Кондор» 2009. – 386 с.
12. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М. : Физматлит, 2005. – 416 с.
13. Носовский И.Г. Авиационное материаловедение / И.Г. Носовский, В.В. Щепетов // КИ ВВС. – 1989. – 287с.



14. Якименко Ю. Фізичне матеріалознавство. Ч. 1. Основні напрямки матеріалознавства/ Ю.І. Якименко Ю.М., А. С. Воронов, Ю.М. Поплачко, – К. Політехнік, 2011. – 300 с.
15. Кондратов Л. П. Технология материалов и покрытий / Л. П. Кондратов, Н. Н. Божко. М. : МГУП, 2008. – 226 с.
16. Грабчиков С. С. Аморфные электролитически осаждаемые металлические сплавы / С. С. Грабчиков. – Минск : БГУ, 2006. – 188 с.
17. Восстановление и повышение износостойкости и срока службы деталей машин / под ред. В. С. Попова. — Запорожье : Изд-во ОАО «Мотор Сич», 2000. — 394 с.
18. Коржик В.Н. Теоретический анализ условий аморфизации металлических сплавов при газотермическом напылении. III. Превращения в аморфизированном слое в процессе наращивания покрытия // Порошковая металлургия. 1992.- N11. - С. 47-52.
19. Костецкий Б.И. Фундаментальные основы поверхностной прочности материалов при трении / Б.И. Костецкий // К.:Знание. – 1980. – 28с.
20. Восстановление деталей машин : справочник / Ф. И. Пантелеенко, В. П. Лялякин [и др.] ; под. ред. В. П. Иванова. М. : Машиностроение, 2003. – 672 с.
21. Гладкий П. В. Плазменная наплавка / П. В. Гладкий, Е. Ф. Переплетчиков, И. А. Рябцев. — К. : Екотехнологія, 2007. — 292 с
22. Солнцев С. С. Защитные покрытия металлов при нагреве : справочное пособие / С. С. Солнцев. Изд. 2-е, доп. Либроком, 2009. – 248 с.
23. Анциферов В.Н., Шмаков А.М., Агеев С.С., Буланов В.Я. Газотермические покрытия. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. – 319 с.
24. Астахов Е.А., Коржик В.И., Чернышев А.В. Детонационное напыление аморфных и микрокристаллических покрытий. –К. –Брошюра. Общество «Знание», УССР, 1990. – 20 с.
25. Митин Б.С., Васильев В.А. Порошковая металлургия аморфных и кристаллических материалов. М., Металлургия. 1992. – 128 с.
26. Фетисов Г.П., Карпман Г.П. Материаловедение и технология металлов. Учебник. – М.: Высшая школа., 2005. – 638 с.

27. Быков Ю.А. Структура и свойства конструкционных наноматериалов. Изд-во: Машиностроение, 2010. – 220 с.
28. Пузряков А. Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления / А. Ф. Пузряков. М. : Издательство: МГТУ им. Баумана, 2008. – 360 с.
29. Кулешов Б.М. Термовременная обработка расплава перед аморфизацией / Сталь. 1993. №7. с. 69-74.
30. Проблемы порошкового материаловедения. Часть VI. Плазменнолазерные покрытия. Шмаков А.Н., Анциферов В.Н., Буланов В.Я., Ханов А.М. Екатеринбург. 2006. – 588 с
31. Корж В. М. Нанесення покриття : навчальний посібник / В. М. Корж. — К. : Арістей, 2005. — 204 с.
32. Степанчук А. Н. Технология порошковой металлургии. – К.: Выща шк. Головное издательство, 1999. – 415 с.
33. Лысов В.И., Цареградская Т.Л., Турков О.В., Саенко Г.В. Особенности фазообразования и пути управляемого наноструктурирования в аморфном сплаве Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> // Журнал физической химии, 2014, т.88 №12, с. 1981-1986.
34. Структурні особливості аморфних плівок / Ю. А. Куницький. - К. : Либідь, 1998. - 77 с.
35. Макаров Ф. К. Промышленные электротехнологические установки / Ф. К. Макаров, С. А. Сбитнев, М. Н. Староверов. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2003. – 250 с.
36. Л. И. Карбовская. АМОРФНОЕ И ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЯ / Металлофизика новейшие технологии / Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2017, т. 39, № 4, с. 553–566
37. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk Metallic Glasses. Boca Raton: CRC Press, 2010. 565 P.
38. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напыления. Теория, технология и оборудование. Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1992. – 432 с
39. Борисов Ю.С., Астахов Е.А., Коржик В.Н., Чернышов А.В., Борисова А.Л., Губенко Б.Г. Влияние состава детонирующей среды на формирование аморфно-кристаллических покрытий // Автоматическая сварка. – 1993. - №6. – С.83-93.

- 40 Кудинов В.В. Нанесение покрытий плазмой / В.В. Кудинов, П.Ю. Пекшев, В.Б. Белашенко // М.:Наука. – 1990. – 406с.
- 41 Борисов Ю.С., Коржик В.Н. Аморфные газотермические покрытия: теория и практика (Обзор) // Автоматическая сварка. – 1995. - №4. – С.3-12.
42. Поздняков В.А. Анализ структурных механизмов разрушения и оценка надежности аморфных и нанокристаллических материалов. 1997, №7, с. 62-65.
43. Материаловедение и технология металлов: учебник для студентов машиностроительных специальностей вузов. [2-е, исправ.] / М. Г. Фетисов, М. Г. Карпман, В. М. Митюнин и др. – М. : Высшая школа, 2000. – 638 с
44. Вплив інтенсивної пластичної деформації на процеси фазоутворення в аморфних сплавах. // Журнал нано- та електронної фізики, том 8, № 2, 02032(4с) (2016).
45. Поздняков В.А., Глезер А.М. Структурные механизмы разрушения аморфных металлических сплавов. - ДАН. 2002, т.384. №2, с. 177-180.
46. Поздняков В.А. Особенности деформационного поведения аморфно-нанокристаллических материалов. Материаловедение. 2002. №11, с. 39-47.
47. Арзамасов Б. Н. Конструкционные материалы. Справочник. Машиностроение, 2001. – 687 с.
48. Алехин В.П., Хоник В.А. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов. М.: Металлургия. 1992. – 248 с.
49. Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. – М. : Академия, 2005. – 192 с.
50. Золотухин И.В., Бармин Ю.В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. М.: Металлургия, 1991. – 158 с.
51. Crystallization and magnetic cluster formation in Fe - Mo - Si - B metallic glasses = Кристаллизация и образование магнитных кластеров в металлических стеклах Fe - Mo - Si - B / A. V. Nosenko, M. G. Babich, M. P. Semen'ko, O. I. Nakonechna, M. I. Zakharenko // Металлофизика и новейшие технологии. - 2010. - 32, № 9. - С. 1183-1190.

52. Novakova A.A., Sirotynina G.A., Kyrko V.I., Sidorova G.V. Effect of Dynamic Loading on the Structure of Amorphous Alloy Fe-Ni-Si-B. II Hyper-fine Interactions. 1991. v. 69. p. 663-666.
53. Термінологічний словник-довідник з трибології, надійності та нанотехнологій / [Івщенко Л. Й., Черкун В. Ю., Кубіч В. І., Черкун В. В.]; за заг. ред. Л. Й. Івщенка – Запоріжжя : ЗНТУ, 2016. – 116 с.
54. Наноматеріали і нанотехнології: навчальний посібник / Азаренков М. О., Неклюдов І. М., Береснєв В. М., Воєводін В. М., Погребняк О. Д., Ковтун Г. П., Соболев О. В., Удовицький В. Г., Литовченко С. В., Турбін П. В., Чишкала В. О. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2014. – 316 с.
55. Механізм зношування аустенітної сталі 12Х18Н9Т в широкому діапазоні зовнішніх навантажень / М. В. Кіндрачук, Р. Г. Мнацаканов, І. А. Гуменюк, В. В. Харченко, Є. П. Костюк // Проблеми тертя та зношування, 2015, 2 (67) – С. 18-27
56. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ / Н. Дрейпер, Г. Смит // М.: Вильямс. – 2007. – 912 с.
57. Фізика та механіка трибодизайну матеріалів: Навчальний посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2008. – 203 с.
58. Наукові і технологічні основи газотермічного напилення аморфізованих покриттів з металевих сплавів : Автореф. дис... д-ра техн. наук : 05.03.06 / В. М. Коржик; НАН України. Ін-т електрозварювання ім. Є.О.Патона. - К., 1999. – 35 с.
59. Особливості плазмохімічного осадження та характеристика покриттів на основі аморфного гідрогенізованого карбиду кремнію / О. К. Порада, Г. В. Русаков, Л. А. Іващенко, В. І. Іващенко, В. М. Попов, С. М. Дуб // Порошковая металлургия. - 2005. - № 7-8. - С. 69-79.
60. Поверхностная прочность материалов при трении Костецкий Б.И., Носовский И.Г. и др. — Киев: Техника, 1976. – 296 с.
61. Костецкий Б.И., Носовский И.Г., Баршадский Л.И. Надежность и долговечность машин Киев: Техника, 1975. – 408 с.
62. Костецкий Б.И. Структурно-энергетические основы управления трением и износом в машинах / Б.И. Костецкий. – К.: Общество «Знание», 1990. – 31 с.

63. С.С. Koch, "AMORPHIZATION BY MECHANICAL ALLOYING," Journal of. Non-Crystalline Solids, vol. 117, pp. 670-678, Feb 1990
64. Анисович, А. Г. Практика металлографического исследования материалов / А. Г. Анисович, Н. И. Румянцева. – Минск : Беларус. Навука, 2013. – 221 с.
65. Борисов Ю.С. Теория и практика механического легирования / Ю.С.Борисов, Н.Н. Кокорина, З.Г.Ипатова // Автоматическая сварка, 2006.-№11.- С.41-48.
66. Носовский И.Г., Щепетов В.В., Марчик В.Е. Детонационные покрытия для защиты узлов трения от изнашивания // Наука і оборона. К.: Варта. – 1999. – с.126-135.
67. С.Б.Злобин В.Ю.Ульяницкий, А. Штерцер. Сравнительный анализ свойств наноструктурных и микроструктурных керметных детонационных покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия, 2009, № 3. С. 3-11.
68. Ляшенко Б.А. Упрочняющие покрытия дискретной структуры / Ляшенко Б.А., Мовшович А.Я., Долматов А.И. // Технологические системы. 2001. № 4. – С. 17-25
69. Астахов Е.А. Научно-технологические основы управления свойствами детонационных покрытий. / Автореф. дис. ...докт.техн. наук. -Киев.-2005. – 35 с.
70. Восстановление деталей машин: Справочник Текст. / Ф.И. Пантеле-енко, В.П.Лялякин, В.П.Иванов, В.М.Константинов; под ред. В.П.Иванова. -М.: Машиностроение, 2003. – 672 с.
71. Когозіров В.Х. Высокоэнергетические процессы газопламенного напыления. НАН Украины, ИПМ, 1995. – 52 с.
72. Костецкий Б.И., Носовский И.Г. Износостойкость и антифрикционность деталей машин. Киев: Техника, 1965. – 208 с.
73. Костецкий Б.И., (1984), Классификация видов поверхностного разрушения и общая закономерность трения и изнашивания . - Вестник машиностроения, №11, с. 10-13.
74. Костецкий Б.И., Носовский Я. Г., Голего Я. Л., Топеха П. К. Классификация металлов и сплавов по их износостойкости // Износ и износостойкость : Антифрикционные материалы. М.: Изд-во АН СССР, 1960, т. 1, с. 15-27.

75. Большаков В. И. Прикладное материаловедение. – Днепропетровск: РВА VAL. 2000. – 290 с.–Дніпро.
76. Криль Я.А. Материаловедение: Тлумачний словник. «Світ-2000», 2011 – 432 с.
77. Казіміров В. П. Рентгенографія кристалічних матеріалів : навч. посіб. / В. П. Казіміров, Е. Б. Русанов. – К. : ВПЦ "Київський університет", 2016. – 287 с.
78. Богатов А.А. Механические свойства и модели разрушения металлов / А.А. Богатов. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ. - 2002. – 329 с.
79. Лапач С.Н. Планирование, регрессия и анализ моделей PRIAM ( ПРИАМ) / С.Н. Лапач, С.Г. Радченко, П.Н. Бабич // К.: 1993. – С. 24-27.
80. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ / Н. Дрейпер, Г. Смит //М.: Вильямс. – 2007. –912.
81. Математичне моделювання формування детонаційних покриттів / В.П. Бабак, В.В. Щепетов, В.І. Мірненко, С.Д. Недайборщ // Технологические системы. – 2016. – № 2(75). – С. 82-88.
82. Моделювання систем - Томашевский В.М.:ВНУ, 2005. – 352 с.
83. Аністратенко В.О., Федоров В.Г. Математичне планування експерименту в АПК. К.: Вища школа, 1993. – 375 с.
84. Поздняков В.А. Особенности механического поведения наноструктурных материалов, полученных кристаллизацией аморфных сплавов. - Материаловедение. 2003. №2, с. 32-38.
85. Кудинов В.В., Калита В.И., Коптева О.Г. Исследование процесса формирования макро и микроструктуры частиц газотермических покрытий. Физхим, 1992, № 3, с. 88-92.
86. Коржик В.Н. Теоретический анализ условий аморфизации металлических сплавов при газотермическом напылении. III. Превращения в аморфизированном слое в процессе наращивания покрытия // Порошковая металлургия. 1992.- N11. - С. 47-52.
87. Хокинг Н. Металлические и керамические покрытия. Получение, свойства, применение. – М. – 2000. – 196 с.

88. Корж В. М. Нанесення покриття : навчальний посібник / В. М. Корж. — К. : Арістей, 2005. — 204 с.
89. Артемчук, В. В. Нанесення шаруватих аморфізованих відновлювальних газотермічних покриттів / В. В. Артемчук, Є. А. Астахов // Вісн. Нац. техн. ун-ту ХПІ – Х., 2012. – № 33. – С. 28–37.
90. Афанасьєва О.В. Матеріалознавство та конструкційні матеріали. Навч. посібник. – Харків: ХНУРЕ, 2016. – 188 с.
91. Харченко Е.В. Износостойкость аморфно-кристаллических покрытий на основе циркония / Е.В. Харченко, В.В. Щепетов // Проблемы техники: наук.-вир. журн.–О.: Вид-во ОНМУ. – 2012. – №4. – С. 103-108.
92. Харченко Е.В. Технологические факторы формирования аморфных детонационных покрытий системы Zr-Al-B / Е.В.Харченко // Проблемы тертя та зношування. – 2013.–№ 59.–С.98-103.
93. Харченко Е.В. Влияние технологических параметров детонационного напыления на структуру покрытий Zr-Al-B и степень их аморфизации / Е.В.Харченко, С.С.Бись // Вісник ХНУ: наук. журн. – 2013. – Вип.5. – С.75-77.
94. Харченко Е.В. Трибостойкость детонационных аморфно-кристаллических покрытий Zr-Al-B при нагружении трением / Е.В.Харченко, С.С.Бись // Вісник ХНУ. – 2013. – №6. – С24-27.
95. Бабак В.П. Изнашивание детонационных аморфно-кристаллических покрытий при нагружении трением / В.П. Бабак, Я.Н. Гладкий, Е.В. Харченко, В.В. Щепетов // Проблемы трибології. – 2014. – №3. – 28-34.
96. Features of Formation Stress State of Amorphized Detonation Coatings of the Zr-Al-B Systems / M. Pashechko , O. Kharchenko , V. Shchepetov , K. Lenik , Y. Gladkiy // Advances in Science and Technology Research Journal. – 2019. – V.13. – Is. 2. – P. 46-50. SCOPUS
97. Малышкин Н.К. Трение, смазка, износ. Физические основы и технические приложения трибологии / Н.К. Малышкин, М.И. Питроковцев // М.:Физматлит. – 2007. – 368с.
98. Гаркунов Д.Н. Триботехника / Д.Н. Гаркунов // М.: МСХА. – 2001. – 616с.

99. Основы механики и технологии композиционных материалов / Г.Е. Фрегер, М.Д. Аптекарь, Б.Б. Игнатъев и др. // К.: Аристей. – 2004. – 524с.
100. Tyagi A. Materials under extreme conditions recent trends and future prospects edited / A. Tyagi, S.Banerijee// BARC.:Mumbai, India. – 2017. – 841p.
101. Степанова Т.Ю. Технология поверхностного упрочнения деталей машин / Т.Ю. Степанова // Иваново. – 2009. – 64с.
102. Дмитриченко Н.Ф. Смазочные процессы в условиях нестационарного трения / Н.Ф. Дмитриченко, Р.Г. Мнацаканов // Житомир: ЖИТИ, 2002. – 308 с.
103. Статистична обробка даних / В.П. Бабак, А.Я. Білецький, П.О. Приставка, О.П. Приставка // К.:МІВВЦ. – 2001. – 388 с.
104. Mellor B.G. Surface coating for protection against wear / B.G.Mellor // CRC Press: Boca Raton Boston New York Washington, DC. – 2006. – 430p.
105. Федотом А.К. Физическое материаловедение / А.К. Федотов, В.М. Анищик, М.С.Тиванов // М.:Высшая школа. – 2016. – 465с.
106. Теоретичні аспекти структурно-реологічного стану граничних змащувальних шарів в парах тертя / О.О.Мікосянчик, Р.Г. Мнацаканов, А.М.Хімко та ін. // К.:Проблеми трибології. – 2018. – Т.89. – С.132-134.
107. Mellor B.G. Surface coating for protection against wear / B.G.Mellor // CRC Press: Boca Raton Boston New York Washington, DC. – 2006. – 430p.
108. Tyagi A. Materials under extreme conditions recent trends and future prospects edited / A. Tyagi, S.Banerijee// BARC.:Mumbai, India. – 2017. – 841p.
109. Лахтин Ю.М. Металловедение: [учеб. для высш. технич. учеб. заведений] / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – [3-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.
110. Поздняков В.А. Микроструктурные механизмы зернограничной деформации нанокристаллических материалов. - Материаловедение. 2003. №3, с. 2-7.
111. Харламов Ю.А Основы технологии восстановления и упрочнения деталей машин / Ю.А. Харламов, Н.А.Будигьянц // Луганск: Из-во им. В.Даля. – 2003. – 496 с.



112. Термінологічний словник-довідник з трибології, надійності та нанотехнологій / [Івщенко Л. Й., Черкун В. Ю., Кубіч В. І., Черкун В. В.]; за заг. ред. Л. Й. Івщенка – Запоріжжя : ЗНТУ, 2016. – 116 с.
113. Харламов Ю. О. Обробка деталей при відновленні і зміцненні: навч. посібник / Ю. О. Харламов, С. А. Клименко, М. А. Будаг'янц, Л. Г. Полонський. – Луганськ: СНУ ім. В. Даля, 2007. – 500 с.
114. Харченко Е.В. Износостойкость аморфно-кристаллических покрытий на основе циркония / Е.В. Харченко, В.В. Щепетов // Проблемы техники: наук.-вир. журн.–О.: Вид-во ОНМУ. – 2012. – №4. – С. 103-108.
115. Назаренков Н.А. Коррозия и защита металлов. / Н.А. Назаренко, С.В. Литовченко, И.М. Неклюдов // Х.:ХНУ. – 2007. – 187с.

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Заступник генерального директора

ТОВ „Челендж аеропорт”

Вознюк В.В.

ДЛЯ

ДОКУМЕНТІВ

11

2016 р.



**АКТ**

впровадження результатів науково-дослідної роботи

Комісія компанії ТОВ „Челендж аеропорт” у складі:

голова комісії: начальник ССТ Ульяновко В.Ю.

члени комісії: головний інженер Черкашинін Я.С., інженер Довгань М.В.

склала цей акт про те, що результати науково-дослідної роботи, в рамках дисертаційної роботи Харченко О.В., рекомендовано до впровадження при проведенні ремонтних робіт спецтехніки компанії, що використовується для обслуговування літаків і пасажирів Міжнародного аеропорту „Київ”.

Отримані результати експлуатації відновлених валів та шестерень коробки передач, кінематичних пар редукторів доводять, що зносостійкі композиційні аморфні покриття Zr-Al-B при зміцненні та відновленні важконавантажених деталей вузлів та агрегатів спецтехніки підвищують їх опір зносу у порівнянні з існуючими матеріалами, як результат - збільшення ресурсу та міжремонтного інтервалу в 1,5-2 рази.

**Голова комісії:**

**Члени комісії:**

Three handwritten signatures in black ink, corresponding to the names listed to the right.

Ульяненко В.Ю.

Черкашинін Я.С.

Довгань М.В.

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Заступник генерального директора  
ТОВ "Челендж аеропорт"

Вознюк В.В. для  
ДОКУМЕНТІВ  
"25" 2016 р.



## ТЕХНОЛОГІЧНА ІНСТРУКЦІЯ

на спеціальний процес

**Відновлення зношених деталей спецтехніки  
детонаційним нанесенням покриттів Zr-Al-B**

**Погоджено:**

Three handwritten signatures in black ink, arranged vertically, corresponding to the 'Погоджено' (Approved) section.

Ульяненко В.Ю.

Черкашинін Я.С.

Довгань М.В.

**Розробник:**

A single handwritten signature in black ink, corresponding to the 'Розробник' (Developer) section.

Харченко О.В.

## Зміст

1. Призначення інструкції
2. Загальні положення
3. Перелік деталей відновлюваних детонаційним методом
4. Технологічні рекомендації по детонаційному напиленню деталей
5. Фінішна механічна обробка
6. Основні види дефектів покриттів і способи їх усунення
7. Контроль якості покриттів
8. Техніка безпеки та охорона праці при напиленні.

### 1. Призначення інструкції

1.1. Дана інструкція є керівництвом з технології детонаційного напилення аморфно-кристалічних Zr-Al-B з метою відновлення, підвищення довговічності та надійності деталей, які працюють в різних умовах тертя.

1.2. Інструкція призначена конструкторам, технологам, операторам установок детонаційного напилення, співробітникам лабораторій, контролюючим органам для керівництва по проектуванню виробів, контролю і прийнятті деталей, які підлягають детонаційному напиленню.

### 2. Загальні положення

2.1. Вданій інструкції викладені технологічні процеси детонаційного напилення для відновлення зношених поверхонь деталей машин і механізмів спецтехніки.

2.2. Відновлення зношених деталей методом детонаційного напилення проводиться на будь яких детонаційних установках, які можуть реалізувати необхідні режими для напилення аморфно-кристалічних порошків системи Zr-Al-B.

2.3. Основні технічні характеристики детонаційної установки

№	Параметри	Величина
1	Робочі гази	Пропан-бутан, ацетилен, кисень
2	Технологічне середовище	Аргон, вода та інші охолоджувачі.
3	Витрати газів, м <sup>3</sup> /ч: кисень пропан-бутан ацетилен азот	0,09-1,65 0,03-0,06 0,025-0,04 0,04-0,08
4	Діаметр ствола, мм	8-40
5	Швидкість пострілів/с	4-20

2.4. Основні характеристики аморфно-кристалічних покриттів Zr-Al-B нанесених детонаційним методом

Покриття	Товщина, мм	Твердість HV, МПа	Міцність зчеплення з основою. МПа
Zr-Al-B	0,1–1,5	760	78

2.5. Високоміцне щеплення розпилених частинок порошку з основою (підложкою), забезпечується мікрозварюванням. Формування газопошквої суміші і її вибух відбувається в спеціальній камері, куди порошок подається струменем газу.

2.6. При кожному вибухові, протяжністю 0,05-0,2 с, утворює шар товщиною 7-70 мкм. Багат шарове покриття має оптимальну товщину 0,1-1,5 мм

2.7. Деталь при вибухові робить поступальні або обертальні рухи.

2.8. Розмір та форма деталі при детонаційно-газовому напиленні не обмежена та визначається технологічними можливостями обладнання для переміщення виробів в процесі нанесення покриттів та розмірами звукоізоляційного боксу, в якому відбувається напилення.

2.9. Внутрішні циліндричні поверхні діаметром більше 10 мм відкриті з обох кінців повинні мати довжину, що перевищує 1,5 діаметра.

2.10. Найбільш ефективно нанесення детонаційних покриттів на деталі, які працюють в умовах тертя при високих швидко-навантажувальних параметрах, а також в якості зносо- та корозійностійких покриттів на деталі авіаційної техніки.

2.11. Перед напиленням поверхню деталі необхідно почистити від забруднень та створити на її поверхні шорсткий рельєф, наприклад методом струменевої обробки абразивними порошками.

2.12. Детонаційні покриття наносять на робочі поверхні попередньо знежирених деталей.

2.13. Після закінчення процесу напилення, при технологічній необхідності поверхню обробляють шліфувальними інструментами та додатково полірують.

2.14. Метод технологічно доступний та економічно ефективний, в тому ж випадку в умовах одиничного багатоменклатурного виробництва.

2.15 Товщину нанесеного покриття обираємо в залежності від рівня зносу та необхідності відновлення деталі, а також умов їх експлуатації.

2.16. Сполучні поверхні деталей, в залежності від застосовуваного матеріалу, можуть пройти кінцеву обробку (шліфовку або надтонку доводку) до отримання високого ступеня чистоти, яка необхідна для прецизійних деталей.

2.17. Нанесення аморфно-кристалічних покриттів Zr-Al-B дозволяє підвищувати зносостійкість та ерозійну стійкість деталей в 1,5-2 рази.

2.18. Детонаційні аморфно-кристалічні покриття Zr-Al-B найбільш доцільно застосовувати в екстремальних умовах експлуатації, коли на робочі поверхні деталей діють механічні і термічні навантаження, часто разом з активними газовими і рідкими середовищами.

### 3. Перелік деталей відновлюваних детонаційним методом

3.1. До переліку деталей відновлюваних детонаційно-газовим методом напиленням аморфно-кристалічних порошоків Zr-Al-B відносяться деталі спецтехніки які працюють в умовах тертя при високих швидкісно-навантажувальних параметрах, а також в якості зносо- та корозійностійких покриттів.

3.2. Повний перелік деталей з зазначенням номерів, встановлюється технологами підприємства, на якому впроваджено в технологічних процесах відновлення даний метод та порошки.

### 4. Технологічні рекомендації по детонаційному напиленню деталей.

#### 4.1. Підготовка поверхні деталей.

4.1.1. Деталь, яка надійшла для детонаційного нанесення аморфно-кристалічних покриттів системи Zr-Al-B, повинна відповідати вимогами креслення з урахуванням товщини напилення.

4.1.2. Твердість поверхні не повинна перевищувати HRC 53-57.

4.1.3. На робочих поверхнях деталей не повинно бути пошкоджень, плям зварки, напливів, пайки, залишків флюсу, раковин, тріщин, та інших нерівностей.

4.1.4. Поверхня деталі повинна бути очищена та знежирена.

4.1.5. Очистка деталей проводиться обдуванням на піскоструминному апараті. Шорсткість поверхні після обробки повинна бути  $R_z$  400.

4.1.6. Нанесення покриття на оброблену поверхню проводиться протягом 1-2 години після очистки (не пізніше 15-20 хв. після обезжирювання).

4.1.7. Обезжирювання проводиться протиральним матеріалом, змоченим розчинником або бензином-калошею

4.1.8. Поверхня деталі яка не підлягає нанесенню покриття, повинна бути захищеною листами металу від дії струменя піскоструменевого апарату (зона обробки на  $\approx 5$ мм більша зони напилення) та струменя напилюваних частинок.

4.1.9. Деталі підготовлені до нанесення покриттів повинні зберігатись в приміщенні при температурі не вище  $18^{\circ}\text{C}$  та відносній вологості 75%. При цьому не допускається наявність в повітрі корозійно-активних елементів, та попадання на поверхню води або інших рідин.

4.1.10. При нанесенні покриттів, на поверхні що перетинаються необхідно закруглити поверхні радіусом 0,4 мм при нанесенні покриттів на обидві поверхні та радіусом 0,125 мм при нанесенні на одну поверхню.

4.1.11. При нанесенні покриттів на поверхні які мають отвори, необхідно попередньо ізолювати дані отвори заглушками. Для отримання гострих кромek, необхідно в отвір запресувати алюмінієву заглушку, яку після нанесення покриття висвердлити.

#### 4.2. Підготовка порошоків та допоміжних матеріалів.

4.2.1. Порошки та гази, для нанесення покриттів, мають мати сертифікати відповідності.

4.2.2. Порошки повинні зберігатись в герметично закритій тарі.

4.2.3. Розмір частинок напилюваного порошку повинен відповідати вимогам для напилення.

4.2.4. Перед напиленням порошки необхідно просіяти та просушити. Просіювання порошку відбувається за допомогою автоматичної установки або вручну за допомогою сит відповідного фракційного розміру. Просушування проводиться при температурі 150-200 °С протягом 1-2 год.

4.2.5. Просіяні, просушені та охолоджені порошки до кімнатної температури готові до застосування.

4.2.6. Допускається зберігання порошоків при відносній вологості повітря не більше 65-70% та відкритій тарі не більше 10 год, в металевій або пластмасовій тарі не більше 24 год. Якщо термін зберігання перевищує вказаний, необхідно повторно провести операцію просушки.

4.2.7. При зберіганні порошоків необхідно враховувати матеріал тари, щоб не допустити контактної корозії.

4.2.8. Гази які застосовуються в технологічному процесі: Кисень ГОСТ 5583-78, Пропан-бутан ГОСТ 20448-75, Азот ГОСТ 9293-74, Ацетилен ГОСТ 5457-75. Вибір газів залежить від технічної характеристики установки та технології напилення.

4.3. Підготовка установки до роботи.

4.3.1. Витрати порошку і транспортуючого газу встановлюються відповідно до операційної карти напилення.

4.3.2. Втрати робочих газів встановлюються відповідно до операційної карти напилення.

4.3.2. Встановити необхідні оберти і швидкість повздовжнього переміщення деталі, а також відстань між зрізом ствола детонаційної пушки і деталі.

4.3.3. Відстань між зрізом ствола детонаційної пушки і деталлю встановити у межах 70-150 мм.



4.3.3. Перед початком напилення відрегулювати подачу порошку та робочих газів.

4.4. Процес нанесення покриттів.

4.4.1. Провести нанесення покриттів на зразок, заміряти товщину покриття та міцність щеплення з основою.

4.4.2. Необхідну товщину шару покриття отримують за декілька циклів напилення. Зміщення деталі між двома циклами не повинно перевищувати 1/2 діаметру стволу.

4.4.3. Під час нанесення покриттів необхідно контролювати точність витрат і тиск робочих газів, контролювати тиск відсікаючих газів, роботу системи подачі порошку.

5. Фінішна механічна обробка.

5.1. При плоскому шліфуванні деталей з детонаційним покриттям необхідно застосовувати алмазні і ельборові круги, зернистість 68/50-100/80. Застосування шліфувальних кругів із звичайних абразивних матеріалів недопустимо, із-за можливості розтріскування покриттів навіть при мінімальній глибині врізання круга в поверхню.

5.2. При виборі режимів шліфування необхідно виходити із умов отримання заданої шорсткості поверхні, недопустимості вищерблювання покриття, утворення тріщин та сколів.

5.3. Для зняття нерівностей напиленої поверхні рекомендовано виконувати чорнове шліфування з подальшим чистовим.

**Консультант:**



Лихошерстов А.В.

Недайборщ С.Д.

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

1. Харченко Е.В. Износостойкость аморфно-кристаллических покрытий на основе циркония / Е.В. Харченко, В.В. Щепетов // Проблемы техники: наук.-вир. журн. – О.: Вид-во ОНМУ. – 2012. – №4. – С. 103-108.

2. Харченко Е.В. Технологические факторы формирования аморфных детонационных покрытий системы Zr-Al-B / Е.В.Харченко // Проблемы тертя та зношування. – 2013. – № 59. – С.98-103.

3. Харченко Е.В. Влияние технологических параметров детонационного напыления на структуру покрытий Zr-Al-B и степень их аморфизации / Е.В.Харченко, С.С.Бись // Вісник ХНУ: наук. журн. – 2013. – Вип.5. – С.75-77.

4. Харченко Е.В. Трибостойкость детонационных аморфно-кристаллических покрытий Zr-Al-B при нагружении трением / Е.В.Харченко, С.С.Бись // Вісник ХНУ. – 2013. – №6. – С24-27.

5. Бабак В.П. изнашивание детонационных аморфно-кристаллических покрытий при нагружении трением / В.П. Бабак, Я.Н. Гладкий, Е.В. Харченко, В.В. Щепетов // Проблемы трибології. – 2014. – №3. – 28-34.

6. Features of Formation Stress State of Amorphized Detonation Coatings of the Zr-Al-B Systems / M. Pashechko , O. Kharchenko , V. Shchepetov , K. Lenik , Y. Gladkiy // Advances in Science and Technology Research Journal. – 2019. – V.13. – Is. 2. – P. 46-50. SCOPUS

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. Харченко О.В. Формування аморфних покриттів Zr-Al-B при нанесенні детонаційно-газовим методом / О.В.Харченко // Матеріали XI МНТК „АВІА-2013”. – 2013. – Т3. – С.15.5-15.8.

8. Харченко О.В. Структурообразование детонационных покрытий системы Zr-Al-B / О.В.Харченко // Матеріали 4-ї МК HighMatTech. – 2013. – С.330.

9. Харченко О.В. Аморфно-кристаллические детонационные покрытия Zr-Al-B в условиях трения / О.В.Харченко // Матеріали МНТК „Сучасні проблеми машинознавства”. – 2013. – С.10.

10. Харченко Е.В. Сопротивление износу аморфно-кристаллических детонационных покрытий системы Zr-Al-B / Е.В.Харченко // Матеріали 8-ї МК „Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий”. – 2014. – С.94.

11. Kharchenko O.V. Regularities of friction and wear amorphouscrystalline coating on the basis of zirconium / O.V. Kharchenko// THE SIXTH WORLD CONGRESS „AVIATION IN THE XXI-st CENTURY”. – 2014. – P.1.1.56-1.1.59.

12. Kharchenko O.V. Tribological problems of efficiency of machine parts / O.V. Kharchenko // The Fourteenth International Conference of Science and Technology „AVIA-2019”. – 2019. – С.17.35-17.38.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

13. Патент № 82902 України. Зносостійкий аморфний матеріал на основі цирконію; С22С 16/00/ Харченко О.В., Щепетов В.В., Яковлева М.С., Більчук Є.Ю., Євсюков Є. Ю.// Опуб. від 27.08.2013; Бюл.№ 16.

