

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ІМ. Є.О. ПАТОНА**

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ІМ. Є.О. ПАТОНА**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ТІТКОВ ЄВГЕНІЙ ПЕТРОВИЧ

УДК

**ДИСЕРТАЦІЯ
СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ЗНОСОСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ,
ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ БАГАТОКАМЕРНОГО ДЕТОНАЦІЙНОГО
НАПИЛЕННЯ**

Спеціальність – 132 Матеріалознавство

Галузь знань – 13 Механічна інженерія

Подается на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ ТІТКОВ Євгеній

Науковий керівник:

БЕРДНІКОВА Олена, д. т. н.

Київ – 2022

Анотація

Тітков Є.П. Структура та фазовий склад зносостійких покриттів, отриманих методом детонаційного напилення. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 Матеріалознавство. – Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, Київ – 2022.

Дисертаційна робота присвячена вивченню структури та фазового складу зносостійких покриттів, отриманих методом багатокамерного детонаційного напилення, та їх впливу на властивості міцності та тріщиностійкості.

Об'єктом дослідження є зносостійкі покриття, отримані з порошків систем $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti/Al}$, ZrSiO_4 , $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, Ni-Cr-Si-B та WC-Co-Cr методом багатокамерного детонаційного напилення.

Автором проаналізовано методи газотермічного напилення покриттів, розглянуто особливості структуроутворення зносостійких покриттів при напиленні газотермічними методами та особливості процесу багатокамерного детонаційного напилення покриттів.

Проведено металографічний, дюрOMETричний та рентгеноструктурний фазовий аналіз покриттів. На основі даних отриманих, вищезазначеними методами, для кожної групи покриттів обиралася пара покриттів для подальшого дослідження методом трансмісійної електронної мікроскопії.

Дослідженнями встановлено, що при відповідній зміні режимів багатокамерного детонаційного напилення (співвідношення окиснювача до пального газу, витрати порошку, довжина ствола) змінюються: об'ємна частка пор, фазовий склад, мікротвердість, розподіл дисперсних фаз, параметри зеренної, субзеренної та дислокаційної структур.

Встановлено, що товщина досліджуваних покриттів становила до 450 мкм, об'ємна частка пор не перевищувала 3%. При цьому, підвищення температури

горіння газової суміші шляхом зміни її складу сприяє підвищенню пористості покриттів, що містять фази карбідів.

У покриттях з вихідного порошку Al_2O_3 з додаванням 5% Ti або Al, напилених, відповідно, на Ti та Al підкладки, приблизно однаковий вміст основних фазових складових γ - Al_2O_3 (67...69%) та α - Al_2O_3 (18...15%), решта – AlTi_3 та Al відповідно. Покриття $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%$ Ti (підкладка Ti) характеризується більшими значеннями інтегральної мікротвердості (9660...13770 МПа), подрібненням зеренної (на 10...15%) та субзеренної структури (до 100...400 нм), наявністю частинок фаз (розміром 10...100 нм) та мінімальними градієнтами щільності дислокацій (від $\rho \sim 5...6 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ до $\rho \sim 6...7 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$).

При напиленні ZrSiO_4 , на різні підкладки (титанову і алюмінієву) фазовий склад покриттів однаковий (ZrO_2 , SiO_2 , залишковий ZrSiO_4), співвідношення фазових складових практично не змінюється. При напиленні на алюмінієву підкладку з підшаром зменшується в 1,2 рази розмір зеренної структури при збільшенні мікротвердості в середньому на 24%, розмір часток фазових виділень (ZrO_2) однаковий (20...100 нм) при рівномірному їх розподілі у матриці, градієнти дислокаційної щільності що формуються в матеріалі покриття є незначними (від $\rho \sim 5...6 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ до $\rho \sim 4 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$).

У процесі напилення порошку $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ при зменшенні витрат повітря (від 1,24...1,5 м³/год до 0,84...1,09 м³/год) і, відповідно, збільшенню витрат пропан-бутану за рахунок більш високої температури відбувається зміна співвідношення фазових складових: збільшується (від 32% до 49%) кількість Cr_3C_2 при зниженні частки ($\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) (от 40 % до 26 %), зменшується пористість, збільшується (у середньому на 18%) мікротвердість, подрібнюється структура та субструктура (у 1,2 рази) та розмір частинок фаз, градієнти дислокаційної щільності в матеріалі покриття є незначними (від $\rho \sim 2 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ до $\rho \sim 5...6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$).

У покриттях системи Ni-Cr-Si-B зміна співвідношення довжини гармати до діаметру її стволу від $l/d = 330/16$ мм до 330/20 мм призводить до формування максимальної частки ламелей при збільшенні мікротвердості (на 10%),

мінімальної пористості ($<1,0\%$), найменших градієнтів щільності дислокацій (від $(3...4)\times 10^{10}$ см^{-2}) та розмірів. Безградієнтний розподіл щільності дислокацій при формуванні подрібненої структури запобігає утворенню концентраторів локальних внутрішніх напружень та зон локалізації деформації в отриманих покриттях.

Збільшення витрат порошків (від 940 г/год до 2500 г/год) при співвідношенні довжини гармати до діаметру її стволу $l/d = 330/18$ мм дозволяє отримати покриття системи WC-Co-Cr з високими щільністю і твердістю при збереженні WC (до 70%) фази та високими експлуатаційними характеристиками. Це також забезпечується диспергуванням субструктури (0,3...0,6 мкм) та розмірів частинок фаз WC (до 0,2...0,5 мкм) та до W_2C (до 15...20 нм).

Експериментальна база даних, отриманих методами світлової, скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії, дозволила провести аналітичні оцінки структурного зміцнення детонаційних покриттів. Це дало можливість оцінити диференційований внесок структурних параметрів в зміну загального рівня зміцнення.

Встановлено, що в усіх досліджуваних покриттях, найбільший внесок у загальну міцність матеріалу вносить дисперсне зміцнення за рахунок зміцнюючих частинок, рівномірно розподілених в матриці. Суттєвий вплив також мають зеренне, субзеренне і дислокаційне зміцнення. В той-же час, твердорозчинне зміцнення та зміцнення за рахунок опору ґратки не мають суттєвого впливу на загальний рівень міцності досліджуваного матеріалу покриттів.

Показано, що максимальні показники рівня дисперсійного зміцнення будуть забезпечуватися формуванням дисперсних фаз у матеріалі покриттів. Найбільший внесок дисперсійного зміцнення (до 60%) в загальний рівень $\Sigma\Delta\sigma_T$ спостерігається у покриттях: $Al_2O_3+5\%Al$ або $5\%Ti$, $ZrSiO_4$ з підшаром Co-Cr-Al-Y; Ni-Cr-Si-B; WC-Co-Cr.

Субструктурне зміцнення (до 30% від $\Sigma\Delta\sigma_T$) при максимальному його рівні характерне для всіх напилених на рекомендованих режимах покриттів. Однак

найбільший показник рівня дисперсійного зміцнення буде забезпечуватися формуванням субструктури у матеріалі покриттів $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Внесок субструктурного зміцнення у покриттях $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ в загальний рівень $\Sigma\Delta\sigma_T$ до 50%.

Дислокаційне зміцнення (до 30% від $\Sigma\Delta\sigma_T$) при максимальному його рівні характерне для покриттів: $\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{Al}$ або $5\%\text{Ti}$; $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$; Ni-Cr-Si-B ; WC-Co-Cr , напилених на рекомендованих режимах отримання покриттів.

У результаті експериментально-аналітичними оцінками встановлено, що максимальний рівень зміцнення та тріщиностійкості покриттів, напилених на рекомендованих режимах забезпечується за рахунок дрібнозернистої структури при рівномірному розподілі зміцнюючих фаз та дислокаційної щільності. Наявність субструктури розміром $0,1 \dots 0,6$ мкм та наночастинок зміцнюючих фаз розміром $10 \dots 120$ нм, рівномірно розподілених по об'єму структури сприяє підвищенню їх міцності.

Аналіз розрахункових даних, щодо локальних внутрішніх напружень з урахуванням характеру дислокаційної структури та реальних даних про щільність дислокації показав, що забезпеченню тріщиностійкості покриттів, напилених на рекомендованих режимах сприяє відсутність протяжних структурних зон дислокаційних скупчень - концентраторів локальних внутрішніх напружень при рівномірному розподілі щільності дислокацій.

Напилення покриттів на режимах, що дозволяють отримати покриття з більш оптимальним структурно-фазовим складом призводять до формування покриттів з низькими рівнями локальних внутрішніх напружень, відносно теоретичної міцності матеріалу матриці, та за відсутності їх різких градієнтів. При цьому, в покриттях $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, спостерігаються високі рівні локальних внутрішніх напружень, що майже досягають міцності матеріалу, які відсутні при використанні режиму з меншою температурою горіння пальної суміші. Це можна пояснити тим, зміна складу пальної суміші в бік підвищення температури її горіння, відбувається перегрів частинок карбіду Cr_3C_2 з їх наступним розпадом та утворенням навколо цих частинок полів нанорозмірних

частинок нижчого карбїду Cr_7C_3 та оксиду Cr_2O_3 . Ці ділянки перешкоджають механїзму дисперсного змїцнення та являються мїсцями скупчення дислокацїй, що в свою чергу є передумовою для зародження трїщин.

Проведено експериментальнї триботехнїчнї дослїдження покриттїв WC-Co-Cr, якї показали високї показники зносостїйкостї матерїалу покриттїв, що пїдтверджує висновки аналізу структури та фазового складу та данї аналітичних розрахункїв властивостей мїцностї та рївнїв локальних внутрїшнїх напружень.

Ключовї слова: багатокамерне детонацїйне напилення, зносостїйкї покриття, мїкроструктура, фазовий склад, мїкротвердїсть, субструктура, структурне змїцнення, локальнї внутрїшнї напруження.

ABSTRACT

Titkov Ye. Structure and phase composition of wear resistant coatings obtained by multi-chamber detonation spraying. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 132 “Materials science” – E.O. Paton Electric Welding Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv – 2021.

The dissertation is devoted to the study of the structure and phase composition of wear-resistant coatings obtained by multi-chamber detonation spraying and their influence on the properties of strength and crack resistance.

The object of the research is wear-resistant coatings obtained from powders of the $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti/Al}$, ZrSiO_4 , $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, Ni-Cr-Si-B and WC-Co-Cr system by the multi-chamber detonation sputtering method.

The author analyzed the methods of thermal spraying of coatings, noted the peculiarities of the structure formation of wear-resistant coatings obtained by thermal spraying methods and the peculiarities of the process of multi-chamber detonation spraying.

Metallographic, durometric and X-ray structural phase analysis of coatings was carried out. Based on the data obtained by the above-mentioned methods, a pair of coatings was selected for each group of coatings for further investigation by the method of transmission electron microscopy.

Research has established that with a corresponding change in the modes of multi-chamber detonation spraying (the ratio of oxidizer to fuel gas, powder consumption, gun length), the following changes occur: volume fraction of pores, phase composition, microhardness, distribution of dispersed phases, parameters of grain, subgrain and dislocation structure.

It was established that the thickness of the investigated coatings was up to 450 μm , the volume fraction of pores did not exceed 3%. At the same time, increasing the combustion temperature of the gas mixture by changing its composition increases the porosity of the coatings, which contain phases of carbides.

In the coating from the original powder of Al_2O_3 with the addition of 5% Ti or Al, sprayed, respectively, on Ti and Al substrates, the content of the main phase components γ - Al_2O_3 (67...69%) and α - Al_2O_3 (18...15%) is approximately the same the rest are AlTi_3 and Al, respectively. The $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%$ Ti coating (Ti substrate) is characterized by higher integral microhardness values (9660...13770 MPa), smaller grain (by 10...15%) and subgrain size (up to 100...400 nm), the presence of dispersed particles (size 10...100 nm) and minimum dislocation density gradients (from $5...6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ to $6...7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).

Spraying of ZrSiO_4 on different substrates (titanium and aluminum) leads to similar phase composition of ZrO_2 , SiO_2 and residual ZrSiO_4 . When spraying on an aluminum substrate with a sublayer, the size of the grain structure decreases by 1.2 times with an increase in microhardness by an average of 24%, the size of the ZrO_2 particles is the same (20...100 nm) with their uniform distribution in the matrix. The gradients of dislocation density formed in the coating material is insignificant (from $5...6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ to $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).

In the process of spraying of Cr_3C_2 -NiCr powder, when the air consumption is reduced (from 1.24...1.5 m^3/h to 0.84...1.09 m^3/h) and, accordingly, the propane-butane

consumption increased, phase composition changes due to the higher temperature: the amount of Cr_3C_2 increases (from 32% to 49%) with a decrease in the proportion of $(\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$ from 40% to 26%, porosity decreases, microhardness increases (on average by 18%), the structure and substructure sizes are reduced (by 1.2 times) as well as the size of the dispersed particles. The dislocation density gradients in the coating material are insignificant (from $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ to $5 \dots 6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).

In the process of Ni-Cr-Si-B spraying, the ratio of the gun length to its diameter was changed from $l/d = 330/16 \text{ mm}$ to $330/20 \text{ mm}$ which led to the formation of the maximum share of lamella with an increase in microhardness (by 10%), minimum porosity ($<1.0\%$), the smallest dislocation density gradients (from $(3 \dots 4) \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) and sizes. The gradient-free distribution of the density of dislocations during the structure formation prevents the formation of concentrators of local internal stresses and zones of deformation localization in the resulting coatings.

An increase in the consumption of powders (from 1260 g/h to 2500 g/h) with the ratio of the length of the gun to its diameter $l/d = 330/18 \text{ mm}$ allows obtaining of coatings of the WC-Co-Cr system with high density and hardness while maintaining up to 70% of WC phase. This is also ensured by the dispersion of substructure ($0.3 \dots 0.6 \text{ }\mu\text{m}$) and small particle sizes of the WC phase (up to $0.2 \dots 0.5 \text{ }\mu\text{m}$) and W_2C (up to $15 \dots 20 \text{ nm}$).

The experimental data obtained by the methods of light, scanning and transmission electron microscopy made it possible to carry out analytical evaluations of the structural strengthening of multi-chamber detonation sprayed coatings. This allowed to evaluate the differential contribution of structural parameters to the change in the overall level of strengthening.

It was found that in all the studied coatings, the largest contribution to the overall strength of the material is dispersed strengthening due to strengthening particles uniformly distributed in the matrix. Grain, subgrain, and dislocation strengthening also have a significant impact. At the same time, solid-solution strengthening and strengthening due to lattice friction do not have a significant effect on the overall strength level of the investigated coating material.

It is shown that the maximum indicators of the level of dispersion strengthening is provided by the formation of dispersed phases in the coating material. The largest contribution of dispersion strengthening (up to 60%) to the total level of $\Sigma\Delta\sigma_T$ is observed in coatings: $\text{Al}_2\text{O}_3+5\% \text{Al}$ or 5% Ti, ZrSiO_4 with a Co-Cr-Al-Y sublayer; Ni-Cr-Si-B; WC-Co-Cr.

Substructural strengthening (up to 30% of $\Sigma\Delta\sigma_T$) at its maximum level is characteristic of all coatings sprayed on the recommended modes. However, the greatest indicator of the level of dispersion strengthening will be provided by the formation of the substructure in the material of the $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings. The contribution of substructural strengthening in $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings to the total level of $\Sigma\Delta\sigma_T$ is up to 50%.

Dislocation strengthening (up to 30% of $\Sigma\Delta\sigma_T$) at its maximum level is typical for coatings: $\text{Al}_2\text{O}_3+5\% \text{Al}$ or 5% Ti; $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$; Ni-Cr-Si-B; WC-Co-Cr sprayed on the recommended methods of obtaining coatings.

As a result, experimental and analytical evaluations established that the maximum level of strengthening and crack resistance of the coatings sprayed on the recommended modes is ensured by the fine-grained structure with a uniform distribution of strengthening phases and dislocation density. The presence of a substructure with a size of 0.1...0.6 μm and nanoparticles of strengthening phases with a size of 10...120 nm, evenly distributed throughout the volume of the coatings, helps to increase their strength.

The analysis of calculated data on local internal stresses, taking into account the nature of the dislocation structure and real data on dislocation density, showed that the lack of long structural zones of dislocation clusters - concentrators of local internal stresses with a uniform distribution of dislocation density.

Spraying of coatings in modes that allow obtaining a coating with a more optimal structural and phase composition leads to the formation of coatings with low levels of local internal stresses, relative to the theoretical strength of the matrix material, and in the absence of their sharp gradients. At the same time, high levels of local internal stresses are observed in $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings, which almost reach the theoretical

strength limit of the material, which are absent when using a mode with a lower combustion temperature of the fuel mixture. This can be explained by the fact that the change of the fuel mixture composition in the direction of increasing its combustion temperature, leads to overheating of Cr_3C_2 carbide particles, with their subsequent decay and formation of fields of nanosized particles of lower Cr_7C_3 carbide and Cr_2O_3 oxide. These areas interfere with the mechanism of dispersed strengthening and are places of accumulation of dislocations, which in turn is a prerequisite for the initiation of cracks.

Experimental tribotechnical studies of WC-Co-Cr coatings showed high indicators of wear resistance of the coating material, which confirms the conclusions of the analysis of the structure and phase composition and the data of analytical calculations of strength properties and levels of local internal stresses.

Key words: multi-chamber detonation spraying, wear-resistant coatings, microstructure, phase composition, microhardness, substructure, structural strengthening, local internal stresses.

**Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати
дисертації**

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Маркашова Л.И., Тюрин Ю.Н., Колисниченко О.В., Бердникова Е.Н., Кушнарєва О.С., Половецкий Е.В., **Титков Е.П.** Влияние структуры на свойства покрытий из механических смесей порошков Al_2O_3 и Al (или Ti), полученных методом многокамерного детонационного напыления. Автоматическая сварка. 2017. №9. Сс. 33-39. <https://doi.org/10.15407/as2017.09.05>

2. О. М. Бердникова, Ю. М. Тюрін, О. В. Колісниченко, О. С. Кушнарєва, Є. В. Половецький, **Є. П. Тітков**, Л. Т. Єремєєва. Нанорозмірні структури детонаційних металокерамічних покриттів системи Ni–Cr–Fe–B–Si. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2022. т. 20, № 1. Сс. 97–109. <https://doi.org/10.15407/nnn>

Статті у науково періодичних виданнях інших держав:

3. Markashova L., Grigorenko G., Tyurin Yu., Kolisnichenko O., Berdnikova O., Kushnarova O., **Titkov E.** New composite coatings, their structure and properties. Nano Studies, 14, 2016, Nakeri, Georgia, 2016. Pp. 231-238

4. Markashova L., Tyurin Y., Berdnikova O., Kolisnichenko O., Polovetskyi I., **Titkov Y.** Effect of Nano-Structured Factors on the Properties of the Coatings Produced by Detonation Spraying Method. In book: Pogrebnjak, A., Novosad, V. (eds) Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Singapore. 2019. Pp. 109-117. https://doi.org/10.1007/978-981-13-6133-3_11 (Scopus)

5. Sydorets V., Berdnikova O., Polovetskyi Ye., **Titkov Ye.**, Bernatskyi A. Modern Techniques for Automated Acquiring and Processing Data of Diffraction Electron Microscopy for Nano-Materials and Single-Crystals. Materials Science Forum. 2020. vol. 992. Pp. 907-915. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.907> (Scopus)

6. **Titkov Y.**, Berdnikova O., Tyurin Y., Kolisnichenko O., Polovetskiy Y., Kushnaryova O. Effect of Structure on the Properties of Composite $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{NiCr}$ Coatings. In book: Pogrebnjak, A., Bondar, O. (eds) Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019). Springer, Singapore. 2020. Springer Proceedings in Physics, vol 240. Pp. 151-159. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1742-6_14 (Scopus)

Матеріали, що засвідчують апробацію дисертації

7. Маркашова Л. И., Тюрин Ю. Н., Колисниченко О. В., Валевиц М. Л., Богачев Д. Г., Дуда И. М., **Титков Е. П.** Структурно–фазовое состояние износостойких композиционных покрытий системы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{–NiCr}$, нанесенных с использованием многокамерной детонационной установки. Сборник трудов Седьмой Международной конференции 15–19 сентября 2014 г., Одесса, Украина. Сс. 37-42

8. Markashova L., Grigorenko G., Tyurin Yu., O. Kolisnichenko, Berdnikova O., Kushnarova O., **Titkov E.** New composite coatings, their structure and properties. 4th International Conference “Nanotechnologies”, October 24 – 27, 2016, Tbilisi, Georgia. Pp. 143

9. Маркашова Л. И., Тюрин Ю. Н., Колисниченко О. В., Бердникова Е. Н., Кушнарера О. С., **Титков Е. П.** Структура и свойства металлокерамических покрытий, полученных детонационным напылением. Сборник трудов Восьмой Международной конференции 19–23 сентября 2016 г., Одесса, Украина. Сс. 64-69

10. Markashova L., Berdnikova O., Kushnarova O., Polovetskiy, Y., **Titkov Y.** Structure and properties of Al_2O_3 coatings sprayed on aluminum and titanium substrates. 9th international conference of young scientists on welding and related technologies, Abstracts, 23-26 May 2017, Kyiv, Ukraine. P. 54

11. Маркашова Л.И., Тюрин Ю.Н., Бердникова Е.Н., Колисниченко О.В., Половецкий Е. В., **Титков Е.П.**, Кушнарера О.С. Особенности структуры металлокерамических покрытий, полученных детонационным напылением. IX

International Scientific Symposium "Combustion and plasmachemistry – September 13 – 15, 2017, Chapter 9, Казахстан, Алматы. Pp. 127-129

12. Markashova L.I., Grigorenko G.M., Tyurin Yu.N., Berdnikova O.M., Kolisnichenko O.V., **Titkov E.P.**, Polovetskyi E.V., Kushnarova O.S. Functional metal-ceramic coatings: structure and operating properties. 14th International Conference "Self-Propagating High Temperature Synthesis". September 25 – 28, 2017. Tbilisi, Georgia. 2017. Pp. 55-58

13. Маркашова Л. И., Григоренко Г.М., Бердникова Е. Н.,Тюрин Ю. Н., Колисниченко О. В., Половецкий Е.В., **Титков Е. П.** 6-та Міжнародна Самсонівська конференція "Матеріалознавство тугоплавких сполук та композитів". 22-24 травня, 2018. Київ, Україна. С. 124

14. Markashova L., Tyurin Y., Berdnikova O., Kolisnichenko O., Polovetskyi I., **Titkov Y.** Effect of Nano-Structured Factors on the Properties of the Coatings Produced by Detonation Spraying Method. Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018) September 9-14, 2018, Zatoka, Ukraine. Sumy: Sumy state University, 2018. 03TFNMC50. ISBN 978-1-5386-5333-3

15. **Titkov Y.**, Berdnikova, O., Tyurin, Y., Kolisnichenko, O., Polovetskiy, Y., Kushnaryova, O. Effect of Structure on the Properties of Composite $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{NiCr}$ Coatings. Proceedings of the 2019 IEEE 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2019) September 15–20, 2019, Odesa Ukraine. – Sumy: Sumy state University, 2019. 01TFC08. ISBN: 978-1-7281-2830-6

16. Бердникова О.М., Тюрин Ю.М., Колисниченко О.В., Кушнарѡва О.С., Половецкий Є.В., **Тітков Є.П.**, Єремєєва Л.Т. Нанорозмірні структури детонаційних металокерамічних покриттів. Тези доповідей конференції «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем», травень 25-27. Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, 2021. С. 57

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	17
ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ФОРМУВАННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ ТА БАГАТОКАМЕРНЕ ДЕТОНАЦІЙНЕ НАПИЛЕННЯ.....	25
1.1 Класифікація покриттів	25
1.2 Газотермічне напилення покриттів.....	26
1.2.1 Методи газотермічного напилення покриттів	28
1.2.2 Структура газотермічних покриттів	32
1.3 Метод детонаційного напилення покриттів.....	35
1.4 Зносостійкі покриття	42
Висновки до 1-го розділу	45
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ДОСЛІДЖЕНЬ	47
2.1 Матеріали.....	47
2.2 Технологічні режими отримання покриттів.....	47
2.3 Методики досліджень.....	51
2.3.1 Світлова мікроскопія	52
2.3.2 Скануюча електронна мікроскопія.....	52
2.3.3 Трансмісійна електронна мікроскопія.....	53
2.3.4 ДюрOMETричний аналіз.....	54
2.3.5 Рентгеноструктурний фазовий аналіз.....	55
2.4 Методологічний підхід до аналітичної оцінки механічних властивостей напилених покриттів.....	55

РОЗДІЛ 3 ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ФАЗОВОГО СКЛАДУ МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ПОКРИТТІВ РІЗНОГО ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ.....	58
3.1 Покриття на основі Al_2O_3	58
3.2 Покриття на основі $ZrSiO_4$	70
3.3 Покриття на основі Cr_3C_2 -NiCr	79
3.4 Покриття на основі Ni-Cr-Si-B	90
3.5 Покриття на основі WC-Co-Cr.....	98
3.5 Висновки до розділу 3	104
РОЗДІЛ 4 РОЗРАХУНКОВО-АНАЛІТИЧНІ ОЦІНКИ ВПЛИВУ СТРУКТУРИ НА ЗМІЦНЕННЯ ТА ТРИЩІНОСТІЙКІСТЬ ПОКРИТТІВ	106
4.1 Аналітична оцінка міцності та рівня локальних внутрішніх напружень у матеріалі покриттів Al_2O_3 - Ti/Al.....	107
4.2 Аналітична оцінка міцності та рівня локальної внутрішніх напружень покриттів $ZrSiO_4$	111
4.3 Аналітична оцінка міцності та рівня локальної внутрішніх напружень покриттів Cr_3C_2 -NiCr	115
4.4 Аналітична оцінка міцності та рівня локальної внутрішніх напружень покриттів Ni-Cr-Si-B	118
4.5 Аналітична оцінка міцності та рівня локальної внутрішніх напружень покриттів WC-Co-Cr	121
4.6 Експериментальні дослідження покриттів WC-Co-Cr на зносостійкість	123
4.7 Узагальнення результатів експериментально-аналітичних досліджень покриттів та практичні рекомендації	125
Висновки до розділу 4	129

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	131
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	133

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГТН – газотермічне напилення

ДТН –детонаційне напилення

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

РСФА – рентгеноструктурний фазовий аналіз

БДН – багатокамерне детонаційне напилення

ВСТУП

Робота присвячена дослідженню структури та фазового складу зносостійких металокерамічних покриттів, отриманих з порошків систем $\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{Ti}$, $\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{Al}$, ZrSiO_4 , $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, Ni-Cr-Si-B та WC-Co-Cr , отриманих методом багатокамерного детонаційного напилення та вивченню впливу структурних параметрів на властивості міцності та тріщиностійкості отриманих покриттів.

Актуальність теми. Ефективність та економічні вигоди від застосування технології нанесення захисних покриттів добре доведені. Але, не зважаючи на те, що здатність покриттів покращувати експлуатаційні властивості поверхні може дозволити виготовляти деталі машин з менш дорогих матеріалів, ніж могли б вимагати умови зношування, нинішня економіка виключає застосування зносостійких покриттів до більшості виробів масового виробництва. Часто вироби масового виробництва виготовляються з матеріалів, які вже є недорогими, а потенційна економія від заміни матеріалів є не значною. Тому ведуться розробки по підвищенню економічності та продуктивності методів нанесення покриттів. Однією з таких розробок є метод багатокамерного детонаційного напилення, що характеризується значно вищою продуктивністю, порівняно з класичною технологією детонаційного напилення, при збереженні економічних переваг над іншими поширеними методами газотермічного напилення, такими як плазмове напилення та високошвидкісне газополуменеве напилення (HVOF).

Найбільш перспективними напрямками для застосування даної технології є нанесення захисних покриттів з високотемпературних матеріалів. Зокрема, існує попит на виготовлення зносостійких покриттів з металокерамічних матеріалів.

Оскільки детонаційне напилення тривалий час і широко застосовується для напилення функціональних покриттів, то накопичено значний досвід їх дослідження. Проте, дані про особливості структури та фазового стану напилених покриттів із застосуванням зазначеної оригінальної технології

практично відсутні. Тому, актуальними є дослідження особливостей структури та фазового складу, та відповідно їх впливу на властивості детонаційних покриттів, отриманих із застосуванням оригінальної багатоканальної установки для детонаційного напилення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Результати дисертаційної роботи отримано в процесі виконання науково-дослідних робіт, які виконувалися в Інституті електрозварювання імені Є.О. Патона Національної академії наук України в рамках цільової наукової програми ВФТПМ НАНУ (1.6.1.1.6.22.34) «Дослідження і створення нових біметалевих матеріалів з використанням високоенергетичної плазово-дугової та термодинамічної дії на локальні поверхні»; відомчого замовлення 1.6.1.1.22.7 (22/7) «Вивчення особливостей фізико-хімічних процесів взаємодії фаз і структуроутворення в нерівноважних термодинамічних умовах при формуванні зливків, зварних з'єднань та покриттів на поверхні виробів зі сталей та металевих сплавів».

Метою дисертаційної роботи є вивчення особливостей формування структури, фазового складу та їх впливу на властивості міцності та тріщиностійкості зносостійких металокерамічних покриттів, що отримані методом багатоканального детонаційного напилення.

Для досягнення поставленої мети було сформульовано **такі задачі дослідження:**

- Дослідити вплив технологічних режимів (співвідношення окиснювача до пального газу, витрати та фракція порошку, довжина ствола пушки) напилення на структурно-фазові зміни (мікротвердість, об'ємну частку фазових складових, мікроструктуру тощо) зносостійких металокерамічних покриттів різних систем: Al_2O_3-Al/Ti ; $ZrSiO_4$; Cr_3C_2-NiCr ; $WC-Co-Cr$; $Ni-Cr-Si-B$;
- Методом трансмісійної електронної мікроскопії вивчити особливості мікроструктури при різних режимах нанесення покриттів, а саме розміри

дисперсних фаз, субзеренну структуру; характер розподілу щільності дислокацій;

- На основі експериментально-аналітичної методики по структурним параметрам провести оцінки властивостей міцності та тріщиностійкості отриманих покриттів;
- • Встановити взаємозв'язок структури з рівнем зміцнення та локальних внутрішніх напружень, що формуються у структурі детонаційних покриттів;
- • На основі узагальнення отриманих результатів розробити практичні рекомендації щодо структурного забезпечення міцності та тріщиностійкості металокерамічних покриттів отриманих методом детонаційного напилення.

Об'єктом дослідження є зносостійкі металокерамічні покриття, отримані з порошків систем $\text{Al}_2\text{O}_3+5\% \text{Ti}$, $\text{Al}_2\text{O}_3+5\% \text{Al}$, ZrSiO_4 , $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, Ni-Cr-Si-B та WC-Co-Cr методом багатокамерного детонаційного напилення.

Предметом дослідження є фазовий склад, мікроструктура, дислокаційна, зеренна та субструктура та вплив їх параметрів на властивості міцності та тріщиностійкості зносостійких покриттів, отриманих з порошків систем $\text{Al}_2\text{O}_3+5\% \text{Ti}$, $\text{Al}_2\text{O}_3+5\% \text{Al}$, ZrSiO_4 , $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, Ni-Cr-Si-B та WC-Co-Cr .

Використовувались такі **методи дослідження**: світлова мікроскопія, дюрOMETричний аналіз, рентгеноструктурний фазовий аналіз, скануюча та трансмісійна електронна мікроскопія.

Наукова новизна отриманих результатів У роботі вперше проведені комплексні експериментальні дослідження особливостей структурно-фазового складу захисних покриттів, що отримані методом багатокамерного детонаційного напилення. Отримані результати можуть бути кваліфіковані як рішення актуальної проблеми забезпечення високих показників міцності та тріщиностійкості робочих поверхонь виробів, що працюють в екстремальних умовах, зокрема в умовах інтенсивного зношування, високих температурі та тиску тощо.

До новизни дослідження можна віднести такі положення:

1. Вперше розвинуті уявлення щодо впливу технологічних режимів багатокамерного детонаційного напилення на структурно-фазові зміни у зносостійких металокерамічних покриттях ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al/Ti}$; ZrSiO_4 ; $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$; WC-Co-Cr ; Ni-Cr-Si-B). З'ясовано, що при відповідній зміні режимів багатокамерного детонаційного напилення (співвідношення окиснювача до пального газу, витрат та фракції порошку, довжина ствола пушки) змінюються: співвідношення об'ємної частки пор, фазового складу, мікротвердість, розподіл дисперсних фаз, параметри зеренної, субзеренної та дислокаційної структур.
2. Вперше встановлено взаємозв'язок структури покриттів та її параметрів з рівнем міцності та локальних внутрішніх напружень, що формуються у внутрішніх об'ємах матеріалу покриттів. Зокрема, доведено, що високий рівень зміцнення і тріщиностійкість покриттів забезпечуються за рахунок дрібнозернистої структури при рівномірному розподілі зміцнюючих фаз та дислокаційної щільності.
3. Вперше виявлено, що характерною особливістю структури, що формується у покриттях при багатокамерному детонаційному напиленні є наявність субструктури розміром 80...300 нм та наночастинок зміцнюючих фаз розміром 10...100 нм, рівномірно розподілених по об'єму структури. Утворення наноструктурного стану у таких покриттях сприяє підвищенню їх міцності.
4. Вперше на основі експериментальних показників щільності дислокацій у матеріалі покриттів, встановлено, що забезпеченню тріщиностійкості покриттів сприяє відсутність протяжних структурних зон дислокаційних скупчень - концентраторів локальних внутрішніх напружень при рівномірному розподілі щільності дислокацій $\rho = (1...3) \times 10^{10} \dots (6...7) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.
5. Вперше встановлено вплив режимів багатокамерного детонаційного напилення на рівень знеуглецювання покриттів, отриманих з порошків які

містять карбідну фазу. А саме, виявлено що режими які призводять до більшого перегріву напилюваного матеріалу (збільшення довжини ствола пушки, підвищений вміст пального газу) призводять до зменшення вмісту фази вихідного вищого карбіду зі збільшенням вмісту фаз нижчих карбідів та оксидів.

Практичне значення отриманих результатів.

У роботі було визначено вплив технологічних параметрів на формування структури захисних металокерамічних покриттів, отриманих методом багатокамерного детонаційного напилення. Проведені експериментальні дослідження мікроструктури та фазового складу, а також аналітичні розрахунки властивостей міцності та тріщиностійкості отриманих покриттів можуть значно розширити теоретичні основи формування структури металокерамічних покриттів при детонаційному напиленні. Отримані результати можуть бути використані для оптимізації режимів багатокамерного детонаційного напилення.

Сформовані рекомендації щодо технологічних параметрів нанесення металокерамічних покриттів методами детонаційного напилення можуть бути використані в промисловості для підвищення якості покриттів.

Особистий внесок здобувача. При особистій участі автора були отримані результати та розроблені положення, відображені в дисертаційній роботі. Постановку задач, визначення методів дослідження здійснено спільно з науковим керівником дисертації. Системи для дослідження було обрано з відповідно до рекомендацій наукового керівника та технологів. Автором були самостійно одержані експериментальні дані, на основі яких проведено аналітичні розрахунки. Здобувачем самостійно проводилась підготовка зразків до металографічних досліджень та досліджень на скануючому та трансмісійному електронному мікроскопах. Результати експериментальних досліджень оформлені здобувачем у співавторстві та опубліковані у статтях і тезах доповідей, а також апробовані на міжнародних конференціях. Теоретичні опрацювання результатів дисертаційної роботи проведені спільно з науковим керівником.

Апробація роботи. Основні положення роботи викладено та обговорено на науково-практичних конференціях різного рівня, таких як:

- Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах,
- IV міжнародна конференція «Nanotechnologies», Тбілісі, Грузія, 24-27 жовтня 2016р.;
- IX міжнародна конференція «Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах», Одеса, 10-14 вересня 2018р.;
- IX міжнародна конференція молодих учених та спеціалістів «WRTYS-2017. Welding and Related Technologies», Київ, 23-26 травня 2017 р.;
- IX міжнародний науковий симпозіум «Combustion and plasmochemistry», Алмати, Казахстан, 13-15 вересня 2017р.;
- 14 міжнародна конференція «Self-Propagating High Temperature Synthesis», Тбілісі, Грузія, 25-28 вересня 2017р.
- VI міжнародна конференція «Матеріалознавство тугоплавких сполук та композитів», Київ, 22-24 травня 2018р.;
- VIII міжнародна конференція «Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018)», Затока, 9-14 вересня 2018р.;
- IX міжнародна конференція «Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2019)», Одесі, 15-20 вересня 2019р.;
- Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем», Київ, 25-27 травня 2021р.

Публікації.

Основний зміст дисертаційної роботи відображений у 16 наукових працях, із яких 6 – статті у наукових фахових виданнях України і періодичних виданнях іноземних держав, 3 з яких включених до міжнародної наукометричної бази даних SCOPUS, та 10 публікацій у матеріалах міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаних джерел. Загальний

обсяг роботи становлять 131 сторінка, 53 рисунки, 24 таблиці та список використаних джерел з 95 найменувань.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ФОРМУВАННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ ТА БАГАТОКАМЕРНЕ ДЕТОНАЦІЙНЕ НАПИЛЕННЯ

1.1 Класифікація покриттів

Покриття та матеріали покриттів можна класифікувати по ряду ознак: по товщині покриття, по матеріалам покриттів, по функціональним ознакам та по способу нанесення [1-2].

По товщині покриття поділяються на ультратонкі, товщина (h) менш ніж 1 мкм; високотонкі – 1...10 мкм; мікротонкі – 10...40 мкм; мілітонкі – 40...300 мкм; тонкі – 300...1000 мкм; середні – 1...3 мм; товсті – 3...8 мм и надтовсті – понад 8 мм.

Всі покриття підрозділяються по природі матеріалів на три групи: органічні, неорганічні і органо-неорганічні [3-6]. Група органічних покриттів підрозділяється на підгрупи: покриття з природними, синтетичними і природно-синтетичними матеріалами. До природних матеріалів покриттів відносяться жива і рослинна тканини, масла, смоли, лакофарбові та інші подібні речовини.

Основу синтетичної підгрупи складають полімери та їх похідні. Використання природних і синтетичних матеріалів у вигляді розчинів або їх механічної суміші створює природно-синтетичну підгрупу.

Група неорганічних покриттів складається з металевих, неметалевих і метало-неметалевих. Металева підгрупа включає покриття на основі чистих металів, їх сплавів і суміші (композиційні). Неметалева підгрупа представлена покриттями на основі оксидів карбідів, боридів і т. п. матеріалів, а також їх сплавів і композицій. Метало-неметалічна підгрупа - це покриття із сплавів і композиції металів з неметалами.

Група покриттів на основі органо-неорганічних матеріалів включає покриття з металоорганічних і неметалоорганічних сплавів і композицій, наприклад, металополімерні і окисно-полімерні.

Покриття за функціональними ознаками поділяються на класи:

- стійкі (зносостійкі, корозійностійкі, жаростійкі, ерозійностійкі, радіаційно стійкі тощо);
- механіко-міцності (міцнісні, контактні, в'язкопластичні, втомні тощо);
- декоративні (інформативні, фактурні, декоративно-захисні тощо);
- теплотехнічні (ізоляційні, холодостійкі, теплопровідні тощо);
- світлотехнічні (відбивні, світлопоглинальні, світлостійкі тощо);
- електро- та радіотехнічні (електропровідні, електроізоляційні, напівпровідникові тощо);
- фізико-хімічні (генеруючі, акумулюючі, фіксуючі, поглинаючі тощо);
- екрануючі (ізолюючі, бар'єрні, розділяючі тощо);
- поверхнево-активні (стабілізуючі, активуючі, деактивуючі тощо);
- перетворюючі (люмінофорні, флуоресцентні, спецперетворюючі тощо);
- біохімічні (санітарно-хімічні, отрутохімікатні, біологічні тощо);
- спеціальні (самостійні, абляційні, технологічні тощо).

1.2 Газотермічне напилення покриттів

Останнім часом, сучасні методи отримання покриттів, такі як газотермічне напилення стали більш популярні і можуть в найкоротші терміни дати значний економічний ефект [7-9]. Різні дослідники повідомляли про зручність газотермічного напилення. Газотермічне напилення пропонує ефективний і економічний спосіб нанесення покриття, не змінюючи властивості основи [10]. Газотермічно напилені покриття отримують шляхом швидкого нагрівання матеріалу вихідної сировини в гарячому газовому середовищі і одночасного нанесення його на високій швидкості на підготовлену поверхню до отримання бажаної товщини покриття [11]. На рисунку 1.1 зображено типовий процес газотермічного напилення та покриття. Газотермічне напилення (ГТН) широко застосовується для нанесення захисних покриттів [12].

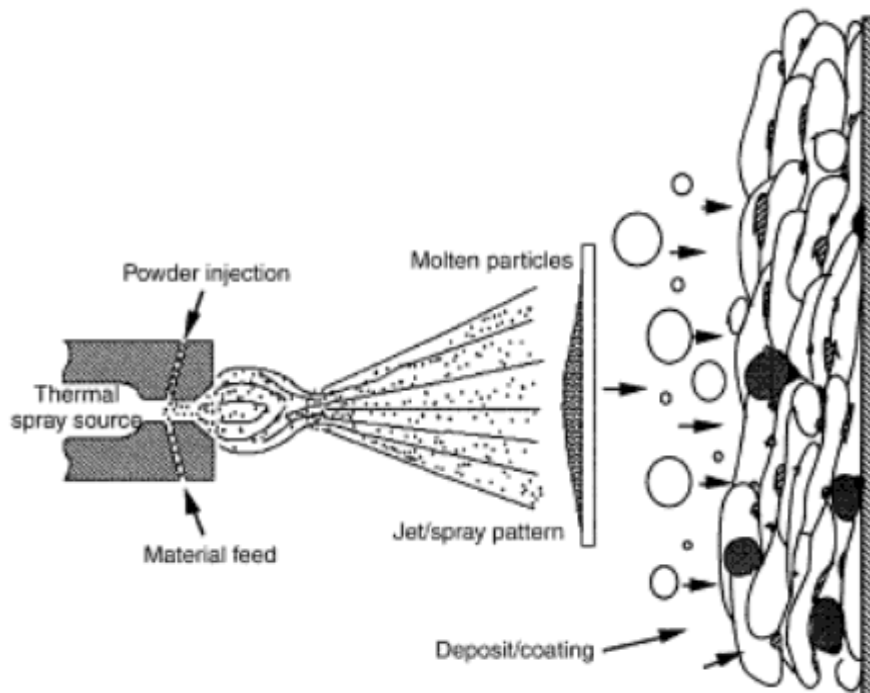


Рисунок 1.1 – Типовий процес термічного напилення та формування покриття

Терміном газотермічне напилення позначаються всі процеси нанесення покриттів з матеріалів у вигляді дроту, прутка або порошку тощо. Вони вводяться в високотемпературну зону і розפורшуються або струменем газу, або стисненим повітрям, при цьому утворюються дрібні частинки, які рухаються з великою швидкістю і потрапляють на заздалегідь підготовлену поверхню, де утворюють шар із заданими властивостями [13].

ГТН це загальна сукупність методів напилення, які, в порівнянні з іншими процесами (наприклад, зварюванням), характеризуються гнучкістю у виборі матеріалу покриття, низьким впливом температури на основу і практично відсутнім розплавленням основи. Різні види ГТН, такі як детонаційне, плазмове і високошвидкісне газополуменеве (HVOF) використовуються в основному для нанесення покриттів з метою надання стійкості від абразивного зносу і ерозії в агресивному середовищі при високій температурі.

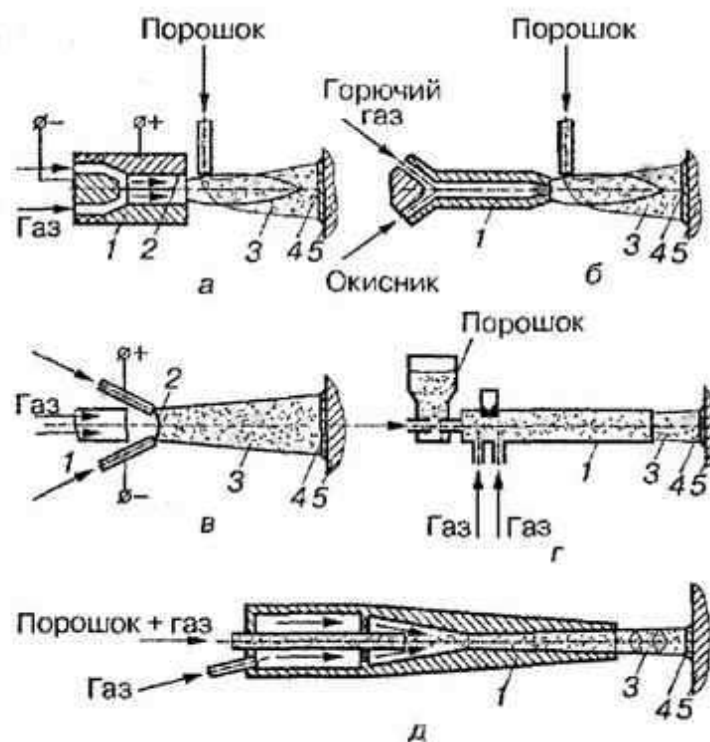
Властивості покриття залежать не тільки від властивостей використаних порошків, але також в значній мірі від процесу розпилення і його параметрів. Було встановлено, що швидкість абразивного зношування для металокерамічних

покриттів контролюється кількома чинниками, як морфологією вихідного порошку, розміром і розподілом часток, твердістю, властивостями матриці і її об'ємною часткою. Процес напилення визначає такі характеристики покриття як фазовий склад, щільність, мікротвердості, міцність зчеплення і залишкові напруги [14]. Адгезія покриття до основи є одним з найбільш важливих аспектів успішного нанесення покриття. Було припущено, що відмінне покриття отримують коли зв'язки між покриттям і підкладкою сильніші за зв'язки у покритті. Міцний зв'язок між покриттям і основою має особливе значення, коли метали з покриттям використовуються в агресивних корозійних середовищах [15]. Взагалі, опір корозії - ерозії термічно напилених покриттів залежить від хімічного складу і морфології покриттів. Мікроструктурні особливості, які підвищують стійкість до корозії ерозії включають в себе високу щільність і низьку пористість, малий розмір зерна і відсутність тріщин [16]. Корозійна стійкість також пов'язана з шорсткістю поверхні, таким чином, що чим вище шорсткість поверхні, тим вище корозія у зв'язку з більш високою площею поверхні [17].

1.2.1 Методи газотермічного напилення покриттів

Газотермічне нанесення покриттів – отримання покриття з нагрітих і прискорених частинок матеріалу з використанням високотемпературного газового струменя. При співударі частинок з основою відбувається їх з'єднання внаслідок зварювання, адгезії і механічного зчеплення [18].

За енергетичною ознакою методи газотермічного нанесення покриттів поділяються на плазмовий, газополуменевий, електродуговий, детонаційний, газодинамічний та лазерний [19]. Ці методи розрізняються типом джерела енергії, яка витрачається на нагрівання прискореного матеріалу, що створює покриття (рис. 1.2).



а – плазмовий; б – газополуменевий; в – електродуговий;

г – детонаційний; д – газодинамічний:

1 – розпилювач; 2 – дуга; 3 – газопорошковий потік;

4 – покриття; 5 – підкладка

Рисунок 1.2 – Принципові схеми методів газотермічного покриття

Плазмовий метод нанесення покриття (рис. 1.2, а) використовує енергію дугового або високочастотного електричного розрядів. Газ при взаємодії з розрядом сприймає частину його енергії і нагрівається до температури 5000 – 55000 К, переходячи в стан низькотемпературної плазми.

Плазмовий струмінь – це потік речовини, яка складається з електронів, іонів і нейтральних атомів плазмотвірного газу. Частинки вихідного матеріалу, потрапляючи в плазмовий струмінь, нагріваються і переносяться потоком газу на поверхню виробу, який обробляється.

У газополуменевих процесах нанесення покриття (рис. 1.2, б) використовується тепло, яке виділяється при згоранні паливних газів (ацетилену, пропан – бутану, водню, метану тощо) у суміші з окисником (киснем або стиснутим повітрям). Нагріті продукти згорання при витіканні в простір,

заповнений повітрям або іншим газом, утворює запалений струмінь, який називається факелом. При подаванні у факел матеріалу, який напилюється, його частинки нагріваються і прискорюються продуктами згорання.

Газотермічне напилення, при якому нагрівання та плавлення металу у вигляді дроту, стрижня або стрічки здійснюється електричною дугою, а розпилення – струменем стиснутого газу, називається електродуговим напиленням (рис. 1.2, в). Дуга горить між електродами – дротами і плавить їх. Розплавлений матеріал здувається потоком газу, дробиться на краплі і під дією струменя газу набуває певну швидкість. Розплавлені частинки матеріалу при співударі з основою деформуються і охолоджуються, утворюючи при цьому покриття.

При детонаційному методі нанесення покриттів (рис. 1.2, г) використовується енергія вибуху газових сумішей. Цей метод напилення, на відміну від інших газотермічних методів, є імпульсним. Порошок матеріалу, який використовується для формування покриття, і суміш газів подаються в розпилювач. Після ініціювання займання горючої суміші розвивається процес її детонаційного горіння. При цьому формується потік частинок матеріалу, який нагрівається і прискорюється продуктами згорання газової суміші. Ударна взаємодія імпульсного двофазного потоку продуктів детонації і частинок порошку з поверхнею основи супроводжується утворенням одиночної плями напилення. Процес утворення плям напилення циклічно повторюється.

Формування металевого покриття методом "холодного" газодинамічного напилення (рис. 1.2, д) ґрунтується на утворенні на поверхні основи шару з частинок металу, які мають високу кінетичну енергію і деформовані внаслідок удару. Для цього використовується високошвидкісний струмінь газу (повітря, аргон, гелій), нагрітий до 200 – 500 °С, в який вводяться частинки порошкового матеріалу, що прискорюються до швидкості, необхідної для формування покриття.

При лазерному напиленні для утворення покриття використовується лазерний промінь. Співвісно з променем подається захисний газ (аргон, гелій, їх

суміші або азот) з витратами 1,2-3 м³/год. Порошок подається у зону фокуса лазерного променя. Найпоширенішими є газолазерні установки (СО₂-лазери).

Останнім часом набули розвитку так звані гібридні процеси, які поєднують різні джерела енергії, наприклад, детонацію та плазму, лазерний промінь на плазму, та інші.

Окрім газотермічних методів отримання покриттів існують і інші. Одним з найпоширеніших є вакуумно-конденсаційний метод.

Вакуумно-конденсаційне напилення – це отримання покриттів за рахунок конденсації на поверхні атомів та іонів первинного матеріалу, який випаровується або розпилюється у вакуумі під час нагрівання. Цей процес останніми роками дедалі ширше застосовують як метод надання поверхневим шарам деталей машин і конструкцій спеціальних функціональних властивостей. В англійській літературі процеси, які використовують такі фізичні явища, як випаровування металів, фізичне осадження корпускулярного потоку речовини або сполук металу з газом (нітридів, карбідів, боридів, силіцидів, оксидів), отриманих з використанням електричних явищ, на поверхню холодної або незначно підігрітої основи, називаються PVD- процесами (Physical Vapour Deposition Processes).

Наслідком взаємодії корпускулярного потоку речовини на рівні атомів, молекул, іонів з поверхнею твердого тіла може бути або конденсація (осадження) речовини на поверхню, нанесення покриття у вакуумі, або хімічна взаємодія й осадження з парової (газової) фази, в ході яких стійкі тверді продукти реакції утворюються і ростуть на поверхні основи в середовищі, де відбуваються хімічні реакції (дисоціація, відновлення і т. ін.). В англійській літературі останні процеси відносяться до CVD-процесів (Chemical Vapour Deposition Processes).

Техніка вакуумно-конденсаційного напилення покриттів передбачає використання корпускулярного потоку речовини на рівні атомів, молекул, іонів і взаємодію цього потоку з поверхнею твердого тіла. Наслідком цієї взаємодії є або конденсація-осадження речовини на поверхню – нанесення покриття, або

насичення речовиною поверхневого шару – модифікування поверхневого шару легуванням, імплантацією.

Всі ці процеси відбуваються у вакуумі. Імплантація іонів металів і неметалів полягає в іонізації парів металів або газів та прискоренні позитивних іонів за допомогою електричних полів до швидкості, за якої їх кінетична енергія стає достатньою для занурення у метал або неметал на глибину декількох атомних шарів (імплантація первинних іонів) і проникнення вторинних іонів в основу оброблюваного матеріалу. Імпантовані іони змінюють структуру та хімічний склад поверхневого шару матеріалу, що обробляється. Імплантацію іонів іноді називають іонним легуванням.

1.2.2 Структура газотермічних покриттів

Формування напиленого матеріалу відбувається в ході поступового накладення одне на одного окремих частинок з високою швидкістю затвердіння, тобто шляхом послідовного пошарового росту покриття. Напилені шари зазвичай формують частинки розміром 10...150 мкм (в окремих випадках 1...2 мкм), які можуть мати різну швидкість і агрегатний стан. Тому матеріал покриття характеризується високим ступенем неоднорідності, шаруватою будовою і наявною пористістю. Зіткнення частинки з твердою підкладкою супроводжується сильною деформацією останньої. Процеси удару і деформації відбуваються одночасно з затвердінням частки. Встановлено, що навіть при максимальній продуктивності напилення, покриття формується з затверділих частинок і має характерну ламелярну структуру [20].

Формування газотермічних покриттів відбувається багатостадійно. Перша стадія формування напилюваного матеріалу є зближення частинки і підкладки до відстані міжатомної взаємодії. На другій стадії утворюється хімічний зв'язок між атомами в результаті обміну електронами. На третій стадії відбувається об'ємна взаємодія, яка лімітується часом перебування у високотемпературній зоні контакту. Хімічні та теплові процеси, що відбуваються на всіх трьох стадіях

взаємодії частинки з підкладкою або напиленим шаром, визначають рівень зчеплення матеріалу покриття з основою [21-24].

Структура багат шарового покриття значно складніша за структуру компактного матеріалу. При формуванні покриття мають місце два види зв'язку: адгезійний – між напилюваним матеріалом і поверхнею підкладки і когезійний – між напилюваними частинками [25-28].

Через високі швидкості кристалізації в газотермічних покриттях можна отримати області з аморфною структурою.

На поверхні підкладки або напиленого шару в проміжках часу між послідовними проходами відбувається адсорбція газів і осадження пилоподібної фракції. При поступовому укладанні деформованих частинок, на стиках між ними, утворюються мікропорожнини заповнені газами. Слід зазначити, що кисень, що міститься в покриттях, значно підвищує значення мікротвердості напиленого матеріалу. Пори, заповнені газами, і конденсат негативно позначаються на розподілі та рівні залишкових напружень в покриттях.

Процеси отримання газотермічних покриттів поділяються на два основні етапи: 1) формування потоку напилюваних частинок і попередня активація поверхні підкладки; 2) формування газотермічного покриття. Кожен з цих етапів характеризується рядом фізико-хімічних явищ, що вносять певний вклад в механізм формування покриття. Умови формування покриттів перш за все визначаються станом напилюваних частинок (розміром, агрегатним станом і ін.) і поверхні підкладки (її температурою, окисненням і ін.) в момент зіткнення. В той же час стан частинок напилюваного матеріалу багато в чому визначається технологічними умовами напилювання (складом і енергією газової атмосфери, швидкістю струменя і ін.).

Частинки вихідного матеріалу піддаються різним перетворенням, в тому числі і за рахунок взаємодії з активним навколишнім середовищем, тому властивості покриттів відрізняються від властивостей вихідного матеріалу. Наприклад, вміст кисню і азоту в покриттях може досягати десятих часток відсотка і більше; при формуванні покриття на підкладці (виробі) в ньому

утворюються пори; пластичність у напиленого металу нижче, ніж у вихідного; міцність напиленого матеріалу зазвичай в 5...10 разів нижче міцності вихідного компактного матеріалу; змінюються фазовий склад, теплопровідність і електрична провідність напиленого матеріалу тощо. Властивості покриттів залежать від технологічних параметрів процесу, що дозволяє регулювати ці властивості в широких межах.

Найбільш загальними факторами, що визначають властивості газотермічних покриттів, є:

1) знижена міцність зчеплення на границях між частинками і шарами покриття, нанесеними за один прохід, обумовлена неповним схоплюванням, а також підвищеним вмістом оксидів, пор і інших включень в приграничних областях;

2) пористість, що виникає в результаті газовиділення і кристалізації частинок з високими швидкостями, а також виплеску матеріалу покриття при ударі частинок об підкладку;

3) структура напиленого матеріалу, обумовлена фазовими перетвореннями і появою пересичених розчинів і не стехіометричних складових, часто з присутністю великої частки аморфної фази в результаті хіміко-термічного впливу струменя гарячого газу або плазми і загартування перегрітих розплавів;

4) внутрішні напруження по всьому об'єму напиленого матеріалу і в об'ємі кожної частинки.

Для отримання досить рівномірного по товщині покриття необхідно забезпечити відносне переміщення деталі і пристрою газотермічного напилення по заданій траєкторії з певною швидкістю. Покриття, нанесене на нерухому площину, має форму гірки з розподілом матеріалу по товщині, близьким до закону Гауса. Співвідношення швидкостей лінійного переміщення пальника (або плазмотрона) і обертання деталі визначає ступінь хвилястості напиленого шару.

Якість газотермічного покриття залежить від багатьох постійних і змінних факторів. Їх кількість, за оцінками різних дослідників, складає від 20 до 60. Тому в залежності від властивостей напилюваного матеріалу, а також матеріалу

основи і форми виробу, технологічний режим в кожному конкретному випадку зазвичай підбирають експериментально.

При виборі режиму також враховують техніко-економічні показники процесу. Економічність процесу оцінюють ефективністю використання енергії та напилюваного матеріалу, а також продуктивністю.

1.3 Метод детонаційного напилення покриттів

Процес детонаційного напилення покриттів (ДНП) полягає у формуванні серією послідовних пострілів шару з частинок напилюваного порошку на поверхні виробу, які, внаслідок взаємодії з продуктами детонації вибухової суміші, мають достатній запас теплової та кінетичної енергії [29-35].

Цей процес рекомендується для напилення продуктів з порошків металів, їх сплавів, оксидів, тугоплавких з'єднань, та інших композицій, які не повинні розкладатися та випаровуватися у продуктах детонації і повинні мати різницю між температурами плавлення та кипіння не менше 200°C.

Суть процесу полягає у наступному. Ствол детонаційної гармати заповнюється сумішшю горючий газ-кисень і відсікається від вибухової суміші, яка знаходиться у магістралях. Підхоплені транспортуючим газом частинки порошку подаються у ствол. За допомогою свічки запалення суміш запалюється, і спалення суміші проходить у режимі детонації. Залежно від складу вибухової суміші швидкість детонаційної хвилі може досягати 3000 м/с, а температура детонації – 3000°C.

У результаті взаємодії з високотемпературними продуктами детонації частинки порошку, який напилюється, нагріваються до пластичного або рідинного стану і, виходячи зі ствола, набувають швидкості 900...1500 м/с. При зустрічі часток з поверхнею, на ній утворюється щільна пляма покриття. Потім цикл повторюється.

Дискретність процесу ДНП дозволяє систематизувати і згрупувати фактори, що є вирішальними на різних етапах напилення.

Можна виділити три основних етапи технології напилення детонаційних покриттів.

Перший етап – підготовчий. Він містить у собі операції по заповненню ствола вибуховою сумішшю і порошком матеріалу, що напилюється. Підготовчий етап завершується у момент ініціювання детонації газової суміші.

На другому етапі відбувається передача теплової і кінетичної енергії продуктів детонації газової суміші матеріалу порошку, що напилюється, при їх русі у стволі на ділянці між поверхнею, що напилюється і дуловим зрізом сопла.

Третій етап – формування детонаційного покриття на підкладці.

Визначальними факторами першого етапу є: склад детонаційно-газової суміші, ступінь заповнення нею ствола, величина порції порошку, його гранулометричний склад, форма частинок, місце знаходження і концентрація порошкової хмари в стволі у момент ініціювання детонації, відстань від зрізу ствола до основи.

Ця група факторів є технологічними параметрами процесу напилення. Не менш важливі на першому етапі конструктивні особливості і параметри детонаційної установки: розміри і форма ствола, місце ініціювання вибуху суміші, спосіб транспортування та місце введення порошку у ствол, скорострільність установки.

Вирішальні фактори другого етапу – енергетичні характеристики газів та частинок порошку матеріалу, що напилюється. Їх температури, швидкість, тиск і щільність газу, час перебування порошку матеріалу, що напилюється, у високотемпературному потоці.

На третьому етапі детонаційного напилення провідну роль відіграють фактори, від яких в остаточному підсумку залежить кількість зв'язків, що утворюються між взаємодіючими матеріалами у місці їх контакту на межі покриття і основи. Це, зокрема, такі характеристики як температура і тиск у зоні проходження фізико-хімічних процесів між контактуючими матеріалами, тривалість цих процесів.

Крім приведених факторів, велике значення на всіх етапах детонаційного напилення мають фізичні характеристики матеріалу покриття, а на третьому етапі – характеристики матеріалу основи.

Швидкість і температура часток покриття залежать від виду горючого газу, співвідношення кисню та горючого газу в суміші, кількості суміші технологічного газу (азоту або повітря), їх витрат, кількості введеного у ствол порошку, його щільності та гранулометричного складу, конструкційних особливостей установки тощо.

До основних переваг детонаційного напилення покриттів можна віднести:

1. Можливість отримання покриття з малою пористістю (0,5...1,5%) та високою (до 100 МПа) адгезією покриття до основи із більшості порошоків, які плавляться при температурі до 2800 °С без розкладання;
2. Нанесення покриття на різні матеріали: метали (з твердістю поверхні до 60 HRC), кераміку, скло, пластмаси та інші, при відсутності деформації напилюваної поверхні;
3. Можливість керувати хімічним складом продуктів детонації (відновлювальний, нейтральний, окислювальний) та енергетичними характеристиками процесу за рахунок регулювання складу газової суміші;

Небезпечними для людини факторами є: наявність таких негативних явищ як високий рівень шуму в приміщенні, де відбувається детонаційне напилення покриттів, який досягає 140 дБ; наявність продуктів спалення суміші горючий газ-кисень з утворенням шкідливих компонентів (СО, вуглеводні сполуки, оксиди азоту тощо); наявність великої концентрації виважених у повітрі часток напилюваного порошку.

До технологічних параметрів детонаційного напилення відносяться:

1. Витрати кисню, м³/год;
2. Витрати пального газу (ацетилену, пропану, водню), м³/год;
3. Витрати технологічного газу, м³/год;
4. Тиск газів, МПа;
5. Співвідношення між киснем та палим газом у суміші, β;

6. Час циклу процесу t , с або швидкострільність, Гц;
7. Витрати порошку, кг/год та його грануляція, мкм;
8. Дистанція між кінцем ствола та поверхнею, мм;
9. Швидкість відносного переміщення гармати та виробу, мм/хв або мм/об;

Звичайні витрати кисню й ацетилену становлять від 0,2 до 6,0 м³/год залежно від конструкції установки. Тиск газів становить від 0,05...0,15 МПа.

Найбільш вагомими параметрами є вид та витрати газів, які входять у вибухову суміш, співвідношення між палимим газом і киснем. Теплова потужність детонаційних газових струменів становить 10⁵...10⁷ Вт.

Порівняно з іншими палимими газами, найбільш високу ефективність дає використання суміші ацетилену з киснем і меншу – пропан-бутану з киснем.

Втрати детонаційної суміші впливають прямо пропорційно на продуктивність процесу.

Детонаційне набилення належить до циклічних процесів. Тривалість циклу становить 0,2...0,5 с і складається з 3 складових:

$$t_{\text{ц}} = t_3 + t_{\text{в}} + t_{\text{п}},$$

де t_3 – час, необхідний для заповнення камери та ствола газовою сумішшю;

$t_{\text{в}}$ – час, необхідний для створення вибуху та викиду продуктів детонації та порошку;

$t_{\text{п}}$ - час продувки камери та ствола.

Потрібно прагнути мінімальних значень $t_{\text{ц}}$, бо ним визначається кількість циклів установки у часі, отже, і продуктивність.

Частіше за все, для детонаційного набилення використовують порошки діаметром 10...50 мкм. Порошки із більш крупними частинками підігріваються і прискорюються недостатньо для утворення міцних зв'язків у місцях удару. Порошки малої щільності мають найбільш високі швидкості. Витрати порошку при набиленні дуже різні.

Залежно від потужності установок, продуктивність порошку, що напильється знаходиться у межах 0,5...4,0 кг/год. При завантаженості

порошком детонаційної суміші $0,2...0,6 \text{ кг/м}^3$ за один цикл вистрілюється $100...300 \text{ мг}$. Температура та швидкість часток значною мірою залежить від умов їх введення у ствол гармати. Найбільш високі швидкості часток отримують при введенні порошку на відстані $200...400 \text{ мм}$ від зрізу детонаційного ствола гармати.

Дистанція напилення обирається залежно від матеріалу виробу, його розмірів, форми, розпилюваного матеріалу, товщини покриття в межах від 50 до 200 мм .

Необхідну товщину отримують багаторазовим повторенням циклів процесу, шляхом переміщення виробу перед зрізом ствола гармати. Крок переміщення не повинен перевищувати половини діаметра плями напилення.

До особливостей детонаційного способу нанесення покриттів належать вимоги до твердості поверхні напилення, яка не повинна перевищувати 60 HRC . Поверхня виробу, яка підлягає напиленню, може бути оброблена з метою отримання на ній шорсткості і не повинна мати гострих кромek. Вони повинні бути закруглені радіусом не менше 1 мм .

Закономірності формування структури і властивостей детонаційного покриття із різного класу матеріалів залежить від технології отримання порошку, його властивостей і технічних умов напилення.

Формування покриттів із непластичних матеріалів можливе лише з розплавленого стану. До матеріалів цієї групи, в основному, відносяться оксиди. Експериментально встановлено, що при детонаційному напиленні температура часток поблизу поверхні напилення може досягти $1400...1600 \text{ }^\circ\text{C}$ і більше. Тиск, який діє на розплавлену частинку при ударі об основу, підвищує температуру кристалізації на величину до $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Відповідне збільшення росту температури досягає 500°C і більше в зоні дії ударного тиску та $200...300 \text{ }^\circ\text{C}$ у зоні дії струменя.

Для стримування процесів окислення напилюваних частинок матеріалів рекомендується збільшувати час перебування їх у детонаційно-газовому потоці, збільшити об'ємну концентрацію порошку в детонаційно-газовому потоці,

використовувати детонаційно-газові потоки з відновлювальним або нейтральним середовищем, використовувати добавки інертних газів, забезпечити змінний вміст пальної суміші по довжині ствола, вилучити або зменшити взаємодію імпульсного потоку з навколишнім повітряним середовищем, утворення високошвидкісних супутніх потоків захисних газів тощо.

Перевагою ДНП над іншими поширеними методами нанесення покриттів, такими як плазмовий метод і HVOF, є значно ефективніше використання енергії згорання газів, більша частина якої витрачається на прискорення продуктів згорання. До недоліків технології можна віднести невисоку продуктивність і обмеження по використанню компонентів вибухової суміші. В детонаційній технології використовують суміші близькі до стехіометрії. Це запобігає формуванню низькотемпературних газових струменів. Крім того, існують обмеження по створенню струменя з відновлювальним складом продуктів згорання.

Інститутом електрозварювання ім. Є. О. Патона було запропоновано нову конструкцію пристрою для детонаційного напilenня покриттів, багатокамерний детонаційний пристрій, який забезпечує формування якісних покриттів при менших затратах електроенергії та компонентів горючої газової суміші [36].

У цьому пристрої реалізується режим детонаційного горіння газової суміші у спеціально спрофільованих камерах. Акумулявання енергії згорання від двох камер в циліндричному стовбурі забезпечує формування високошвидкісного струменя продуктів згорання, який прискорює і нагріває порошок, що напилюється. Для досягнення високих параметрів коефіцієнта використання матеріалів розроблено спеціальний безклапанний вузол дозування та подачі до стовбура доз порошку. Вузол дозування включає: порошковий живильник, що забезпечує змішування та транспортування газопорошкової суміші трубопроводом, і газодинамічний дозатор. Ці пристрої забезпечують точну подачу в ствол багатокамерного детонаційного пристрою порцій порошку, синхронізовану з частотою (20...50 Гц) генерування детонації.

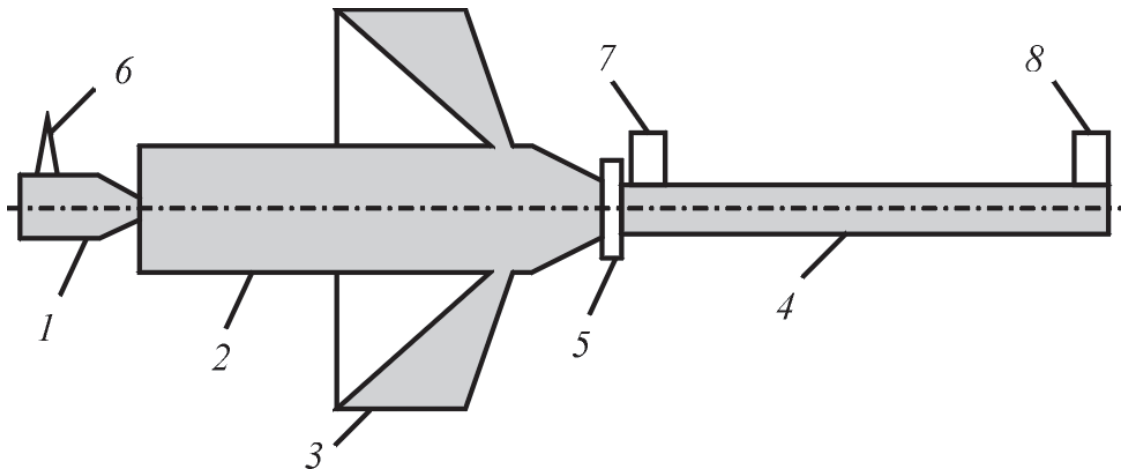


Рисунок 1.3 – Схема багатоканального детонаційного пристрою

Пристрій (рис. 1.3) має три камери: 1 - форкамера для ініціювання процесу детонації; 2 - основна циліндрична камера, де відбувається розвиток детонаційного режиму згоряння; 3 — кільцева камера зі щілинним виходом у циліндричний стовбур 4. Кільцева камера 3 використовується для стиснення продуктів згоряння і створення додаткового струменя, який «підпирає» в циліндричному стовбурі 4 продукти детонації від основної камери 2. Для прискорення та нагріву в стовбур подається доза порошку. Стовбур може мати внутрішній діаметр 16...20 мм і довжину 300...520 мм і вибирається в залежності від властивостей матеріалу порошку, що напильється. Звуження робочого об'єму циліндричної камери діаметром 24 мм до діаметра ствола 16 мм забезпечує перестискання режиму детонаційного горіння. Подальше підігнання продуктів згоряння відбувається за рахунок кільцевої камери. Газодинамічний процес ініціювання детонації в кільцевій камері забезпечує схлопування продуктів згоряння по осі стовбура, що суттєво підвищує їхню швидкість, тиск і щільність.

Перед фронтом високошвидкісних продуктів згоряння подається доза порошкового матеріалу. Ця доза подається через щілину кільцеву спеціального газодинамічного вузла подачі 5. Розмір щілини в радіальному напрямку підбирається експериментально і є фактором оптимізації для конкретного порошку. Як параметр оптимізації використовували КІМ, що визначається

ваговим методом. Ініціювання режиму детонації згоряння горючої суміші здійснювалося автомобільною свічкою запалювання 6. [37].

1.4 Зносостійкі покриття

На сьогоднішній день існують різноманітні методи підвищення зносостійкості робочих поверхонь[38-39]. До них відносяться: хіміко-термічна обробка, електрохімічне та хімічне формування покриттів, механотермічне формування покриттів, наплавлення захисних шарів, напилення покриттів, іонно-плазменні методи, плакування та механічне зміцнення поверхонь.

Метою хіміко-термічної обробки є створення на сталевій поверхні тонкого легованого шару за рахунок дифузії ззовні легуючих елементів. Потім поверхня піддається загартуванню для надання поверхневому шару високої твердості. До таких методів відносять цементування, азотування, борування, насичення хромом, нікелем, ціанування, борохромування, карбоборування тощо.

Товщина зміцненого шару може перевищувати 2 мм. Перевагами методу є простота та висока ефективність. Найчастіше використовується для підвищення зносостійкості виробів зі сталей.

Електрохімічні і хімічні покриття наносять на поверхні методом електролізу, що широко використовується в сучасній технології. Найчастіше застосовуються електролітичне хромування, сріблення, нанесення покриття з олова, свинцю, цинку, індію і сплавів легкоплавких металів.

Метод механотермічного формування полягає в тому, що захисний шар кристалізується з розплаву металу в стиснутих умовах під навантаженням. При цьому в ньому відсутні порожнини і наскрізні пори, основний метал практично не плавиться і не потрапляє в наплавлений шар, що надійно з'єднується з основою. Розрізняють фрикційне і електроконтактне формування. Фрикційний метод застосовують лише для циліндричних деталей, які приводяться в обертання. Температура плавлення матеріалу покриття має бути меншою за

температуру плавлення матеріалу основи. Електроконтактний метод не має обмежень по формі та температурі.

Метод наплавлення по своїй суті є електродуговим зварюванням, при якому захисний шар наноситься плавленням електричною дугою. При цьому змін зазнають як матеріал основи так і наплавлений метал, проте останній в значно більшій мірі. Рідкий метал внаслідок взаємодії з розплавленими шлаками, водяною парою і навколишнім повітрям, окиснюється та насичується азотом, воднем та іншими елементами. Це призводить як до утворення фаз оксидів та нітридів що підвищують твердіть поверхневого шару, проте наявність водню може призводити до утворення пор. Інколи потребується розкиснення наплавленої поверхні.

Метод напилення є одним з найбільш ефективних способів створення зносостійких шарів. Його перевагою є високі продуктивність та коефіцієнт використання матеріалу, локальність обробки, незначний температурний вплив на деталь, можливість нанесення покриттів на вироби великих розмірів, відсутність обмежень на поєднання матеріалів покриття і підшару, що дозволяє охопити велику номенклатуру відновлення зношених деталей.

Основними недоліками газотермічного нанесення покриттів, наприклад - газополуменевого є: обмеження температури плавлення матеріалу (до 3000 °C); недостатня для деяких умов експлуатації міцність зчеплення покриття з основою (5-25 МПа при випробуваннях на нормальний відрив); висока пористість покриттів (5-25%), що обмежує їх використання в корозійних середовищах без додаткової обробки; невисокий коефіцієнт використання енергії згоряння газу на нагрівання матеріалу (2-12%).

Сфери застосування газополуменевого напилювання досить різноманітні: відновлення геометричних розмірів зношених деталей; підвищення твердості, стійкості проти зношування і високих температур; одержання теплоізоляційних і декоративних покриттів тощо.

Головною перевагою газотермічного методу напилення є його універсальність. Можна наносити покриття не тільки на метали, але і на

кераміку, дерево, бетон, полімери, тканини, папір. Це пов'язано з тим, що напилювання не здійснює помітного теплового впливу на основу. Те саме можна сказати і про матеріали, що напилюються. Напиляють кольорові метали і сплави, сталі, тверді сплави і кераміку, пластмаси, що декорують суміші. Не мають також особливого значення форма і розміри деталей.

Напилення широко застосовується для відновлення форми зношених деталей. Велику роль відіграє підготовка поверхні під напилювання. Поверхня повинна бути добре очищена від забруднень, мати шорсткість і пористість. Це гарантує гарне зчеплення матеріалу, який наноситься, на його основу. Поверхні знежирюють за допомогою промивання в розчинниках (бензин, бензол, ацетон, чотири-хлористий вуглець тощо). Для активації поверхневої структури використовується обробка струменем абразиву (піскострумом).

Метод детонаційного напилення часто використовують для нанесення зносостійких покриттів з тугоплавких матеріалів.

Іонно-плазменні методи полягають в тому, що в умовах вакууму метал, який наноситься на поверхню деталі, перетворюється на газ, пар, іонізований пар і плазму, а потім в атмосфері реакційного або інертного газу осідає на поверхні деталі. Через необхідність використання вакууму, та інертних газів, даний метод є дорогим та використовується лише для відповідальних деталей, які працюють в умовах високих температур при адгезійному та окиснювальному зношенні.

Метод плакування застосовується при виготовленні товстошарових покриттів або при відновленні їх форми після зношування. При цьому товщина шару може складати кілька міліметрів. Плакування також використовується при виготовленні елементів ковзання електричних контактів для економії дорогих матеріалів з високою електропровідністю, наприклад, срібла. Товстошарові покриття часто наносяться методом прокатки. Зчеплення шарів здійснюється за рахунок високотемпературної дифузії. Іншим варіантом є нанесення шарів з порошкових металів і кераміки. Шари припікаються в конвеєрних печах і прокочуються разом з основою в гарячому стані. Потім деталі просушуються. На поверхні утвориться шар рівної товщини, утримуваний клеєм. Деталі надходять

у піч, клей вигорає, а матеріал, який наноситься, припікається до основи. Утворюється пористе тверде покриття, що потім просочується будь яким службовим матеріалом, наприклад, фторопластом.

Метод механічного зміцнення є одним з найпростіших та дешевших. Метод заснований на явищі деформаційного зміцнення, який полягає в підвищенні межі текучості, а тому і твердості матеріалу, внаслідок високого ступеня пластичної деформації. Метод застосовується як для модифікування поверхонь які не піддаються подальшій обробці, так і для підготовки для подальшого нанесення мастильних покриттів, металізації, хіміко-термічного зміцнення, обробка мікрокульками, тощо.

Висновки до 1-го розділу

На сьогоднішній день нанесення покриттів широко використовується в промисловості для надання поверхневих шарів виробів спеціальних властивостей. При необхідності нанесення шарів з тугоплавких матеріалів з метою захисту поверхні деталі від зносу або корозії найчастіше прийнято використовувати методи газотермічного напилення, таких як детонаційний, плазово-дуговий або високошвидкісний газополумєневий. При цьому, з точки зору матеріалознавства, покриття, отримані останніми двома методами є більш вивченими. Це пояснюється більш поширеним застосуванням даних методів в індустрії, обумовленим їх більшою продуктивністю. Однак, відповідно до літературних джерел, метод детонаційного напилення не поступається якістю покриттів та є більш економічно вигідним за рахунок використання дешевших газів та економності їх використання. Проблема продуктивності методу є нагальною і один з методів її підвищення було запропоновано в ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України, а саме метод багатоканального детонаційного напилення. Даний метод напилення покриттів є перспективним та має зацікавленість з боку індустрії, проте потребує комплексних матеріалознавчих досліджень структури

та фазового стану матеріалу покриттів для кращого розуміння методу та детонаційного напилення загалом.

Метою дисертаційної роботи було вивчення особливостей формування структури, фазового складу та їх впливу на властивості міцності та тріщиностійкості зносостійких металокерамічних покриттів, що отримані методом багатокамерного детонаційного напилення.

Для досягнення поставленої мети було сформульовано **такі задачі дослідження:**

- Дослідити вплив технологічних режимів (співвідношення окиснювача до пального газу, витрати та фракція порошку, довжина ствола пушки) напилення на структурно-фазові зміни (мікротвердість, об'ємну частку фазових складових, мікроструктуру тощо) зносостійких металокерамічних покриттів різних систем: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al/Ti}$; ZrSiO_4 ; $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$; WC-Co-Cr ; Ni-Cr-Si-B ;
- Методом трансмісійної електронної мікроскопії вивчити особливості мікроструктури при різних режимах нанесення покриттів, а саме розміри дисперсних фаз, субзеренну структуру; характер розподілу щільності дислокацій;
- На основі експериментально-аналітичної методики по структурним параметрам провести оцінки властивостей міцності та тріщиностійкості отриманих покриттів;
- • Встановити взаємозв'язок структури з рівнем зміцнення та локальних внутрішніх напружень, що формуються у структурі детонаційних покриттів;
- • На основі узагальнення отриманих результатів розробити практичні рекомендації щодо структурного забезпечення міцності та тріщиностійкості металокерамічних покриттів отриманих методом детонаційного напилення.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріали

Робота виконувалась на покриттях, отриманих з порошків систем Ni-Cr-Si-B; WC-Co-Cr; Cr₃C₂-NiCr; Al₂O₃-Al; Al₂O₃-Ti; ZrSiO₄, нанесених на різні матеріали підкладки (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Хімічний склад (мас. %) порошків для напилення покриттів

Покриття	Склад	Підкладка
Ni-Cr-Si-B	~76% Ni, ~ 14...17% Cr, ~ 6...10% Fe, ~ 0,5% Si, ~ 0,2% C, B	Сталь
WC-Co-Cr	~ 86% WC; ~ 10%Co; ~ 4%Cr	Сталь
Cr ₃ C ₂ -NiCr	~ 75% Cr ₃ C ₂ ; ~ 25% NiCr	Сталь
Al ₂ O ₃ -Al	95% Al ₂ O ₃ (Amperit 740.0) +5% Al,	Алюміній
Al ₂ O ₃ -Ti	95% Al ₂ O ₃ (Amperit 740.0) +5%	Титан
ZrSiO ₄	100% ZrSiO ₄	Титан
	100% ZrSiO ₄ (підшар Co-Cr-Al-Y)	Алюміній

2.2 Технологічні режими отримання покриттів

Нанесення покриттів проводилося методом багатокамерного детонаційного напилення з використанням багатокамерної детонаційної установки.

Пристрій (рис. 2.1) складається з детонаційної камери - 1, де реалізується детонаційний режим згорання горючої газової суміші. Крім того, пристрій містить кумулятивно-детонаційну камеру - 2, що працює з використанням горючих сумішей будь-якої концентрації, що дозволяє формувати високошвидкісну струмінь газу з надлишком азоту, вуглецю і т. д. Циліндричне

сопло - 3 призначено для нагріву і прискорення порошкових матеріалів. Воно виготовляється з мідних трубок і може мати будь-яку конфігурацію перерізу і вихідний діаметр від 10 до 30 мм. Крім того, CDS має вузол - 4 для введення і відсікання газо-порошкової суміші, свічку запалювання - 5 для ініціювання детонаційного режиму згоряння, і систему трубопроводів - 6 для введення компонентів горючої газової суміші.

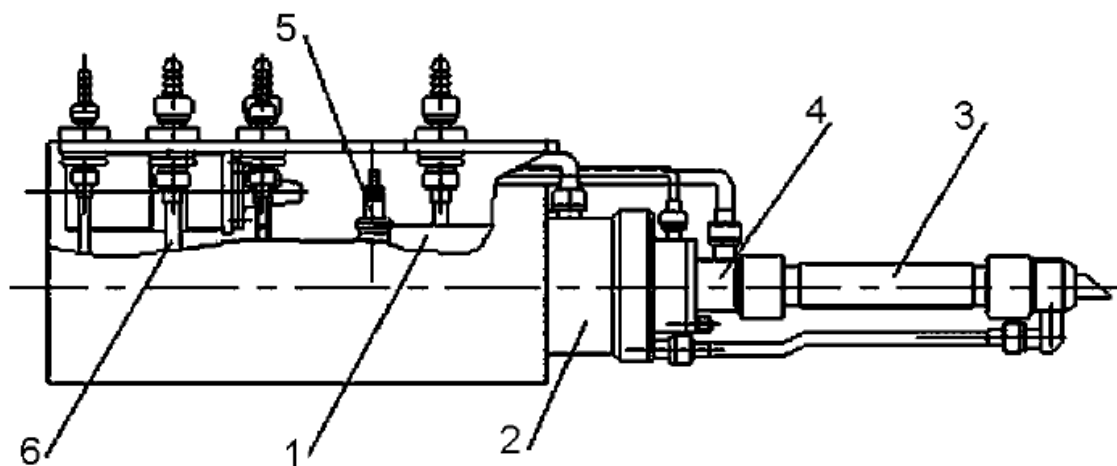


Рисунок 2.1 – Схема багатоканерної детонаційної установки

Таблиця 2.2 – Параметри технологічних режимів наплення порошку $Al_2O_3 + Ti/Al$

Витрати газів, м ³ /год (под.)			β	Рівень заповнення камери	Витрати порошку, г/год	l/d, мм
1 камера	O ₂	4.4 (140)	5,8	0,82	600	500/16
	повітря	0.14 (5)				
	C ₃ H ₈	0.77 (60)				
2 камера*	O ₂	4.0 (125)	5,5	1,13		
	повітря	0.325(10)				
	C ₃ H ₈	0.82(55)				
живильник	повітря	1 (80)				

Таблиця 2.3 – Параметри технологічних режимів напилення порошку
ZrSiO₄

Витрати газів, м ³ /год (под.)			β	Рівень заповнення камери	Витрати порошку, г/год	l/d, мм
1 камера	O ₂	4.4 (140)	5,4	0,84	600	500/16
	повітря	0.14 (5)				
	C ₃ H ₈	0.83 (60)				
2 камера*	O ₂	4.0 (125)	5,0	1,06		
	повітря	0.25(10)				
	C ₃ H ₈	0.82(55)				
живильник	азот	1 (80)				

Таблиця 2.4 – Параметри технологічних режимів напилення порошку
Cr₃C₂-NiCr

Режим №	Витрати газів, м ³ /год (под.)			β	Рівень заповнення камери	Витрати порошку, г/год	l/d, мм
1	1 камера	O ₂	3.08 (50)	4,96	1,01	900	300/18
		повітря	1.50 (27)				
		C ₃ H ₈	0.68(43)				
	2 камера*	O ₂	2.54 (16)	4,85	1,02		
		повітря	1.24 (22)				
		C ₃ H ₈	0.57 (30)				
живильник	повітря	0.95 (80)					
2	1 камера	O ₂	2.35(33)	4,95	1,0	900	300/18
		повітря	2.32 (45)				
		C ₃ H ₈	0.57 (35)				
	2 камера	O ₂	1.96 (8)	4,97	1,02		
		повітря	1.95 (39)				
		C ₃ H ₈	0.47(23)				
живильник	повітря	0.95 (80)					
3	1 камера	O ₂	3.6 (62)	5,07	1,04	900	300/18
		повітря	1.09 (18)				
		C ₃ H ₈	0.75 (48)				
	2 камера	O ₂	3.04 (23)	4,94	1,056		
		повітря	0.84 (12)				
		C ₃ H ₈	0.65 (35)				
живильник	повітря	0.95 (80)					

Таблиця 2.5 – Параметри технологічних режимів напилення покриттів Ni-Cr-Si-B

Режим №	Витрати газів, м ³ /год (под.)			β	Рівень заповнення камери	Витрати порошку, г/год	l/d, мм
1	1 камера	O ₂	2.87 (45)	4,87	4,74	720	300/18
		воздух	1.78 (33)				
		C ₃ H ₈	0.66(42)				
	2 камера	O ₂	2.46 (15)	4,6			
		воздух	1.16 (20)				
		C ₃ H ₈	0.60 (34)				
живильник	воздух	0.96 (80)					
2	1 камера	O ₂	2.87 (45)	4,87	4,74	940	300/18
		воздух	1.78 (33)				
		C ₃ H ₈	0.66(42)				
	2 камера	O ₂	2.46 (15)	4,6			
		воздух	1.16 (20)				
		C ₃ H ₈	0.60 (34)				
живильник	воздух	0.96 (80)					
3	1 камера	O ₂	2.87 (45)	4,87	4,69	1260	300/18
		воздух	1.78 (33)				
		C ₃ H ₈	0.66(42)				
	2 камера	O ₂	2.46 (15)	4,49			
		воздух	1.16 (20)				
		C ₃ H ₈	0.60 (34)				
живильник	воздух	0.96 (80)					

Параметри технологічних режимів багатокамерного детонаційного напилення покриттів представлені в таблицях 2.1-2.5, де β - співвідношення окиснювача до пального газу, l та d – відповідно довжина та діаметр ствола гармати. Нанесення покриттів здійснювалося методом детонаційного напилення при частоті детонації: 20 Гц; відстані до зразка 55 мм; швидкості переміщення: 1500 мм / хв і з однаковою кількістю проходів - 4.

2.3 Методики досліджень

Для вивчення морфології, мікротвердості, фазового та хімічного складу частинок порошку та отриманих покриттів застосували комплексні методики металографії: оптичну мікроскопію, аналітичну растрову електронну мікроскопію, просвічуючу електронну мікроскопію, дюрOMETричний аналіз та рентгеноструктурний фазовий аналіз (РСФА).

Таблиця 2.6 – Параметри технологічних режимів напилення покриттів WC-Co-Cr

Режим №	Витрати газів, м ³ /год (под.)			β	Рівень заповнення камери	Витрати порошку, г/год	l/d, мм
1	1 камера	O ₂	2.87 (45)	4,87	4,69	2500	300/18
		повітря	1.78 (33)				
		C ₃ H ₈	0.66(42)				
	2 камера	O ₂	2.46 (15)	4,49			
		повітря	1.16 (20)				
		C ₃ H ₈	0.60 (34)				
азот	азот	0.96 (80)					
2	1 камера	O ₂	2.87 (45)	4,87	4,69	1260	300/18
		повітря	1.78 (33)				
		C ₃ H ₈	0.66(42)				
	2 камера	O ₂	2.46 (15)	4,49			
		повітря	1.16 (20)				
		C ₃ H ₈	0.60 (34)				
азот	азот	0.96 (80)					
3	1 камера	O ₂	2.87 (45)	4,87	4,69	1260	500/18
		повітря	1.78 (33)				
		C ₃ H ₈	0.66(42)				
	2 камера	O ₂	2.46 (15)	4,49			
		повітря	1.16 (20)				
		C ₃ H ₈	0.60 (34)				
азот	азот	0.96 (80)					

2.3.1 Світлова мікроскопія

Методом металографічного аналізу досліджували мікроструктуру частинок порошків та напилених покриттів. Дослідження проводили за допомогою металографічного мікроскопа «NEOPHOT 32», обладнаного приставкою для цифрової зйомки. Система реєстрації зображень здійснювалася комп'ютерною програмою «QuickPhoto». Цифрове зображення оброблялося програмою «Atlas». Підготовку зразків для металографічних досліджень проводили відповідно до методик, що застосовуються в металографії [40-41].

Прорізку зразків з покриттям виконували на установці «Isomet» фірми BUCHLER за допомогою алмазовмісних дисків (Diamond Cut-Off Blade 11-4808E). Частинок досліджуваних порошків заливали в епоксидну смолу «Еро-KWICK». Шліфи виготовляли на еластичних дисках, що містять алмазні вclusions різної дисперсності (A80/63, A40/28, A28/14 и A5/3). Остаточне полірування шліфів проводили на полотні с додаванням водної суспензії Al_2O_3 з розміром частинок 1 мкм.

2.3.2 Скануюча електронна мікроскопія

Скануючу електронну мікроскопію використовували для вивчення загального характеру розподілу хімічних елементів в покриттях, локальних областях зони зварювання, а також для вивчення структури поверхні зламу покриттів. Дослідження проводилися за допомогою скануючого електронного мікроскопа марки SEM-515 фірми "Philips" (Нідерланди), обладнаного енергодисперсійним спектрометром системи "LINK", при прискорюючій напрузі 30кВ.

Растрові зображення структур дають можливість отримати мікрозображення з великою глибиною поля зору, що дозволяє досліджувати структури при великих збільшеннях (до ~ 10000 разів) в порівнянні зі світловою мікроскопією, а також отримання чітких зображень елементів цих структур.

Кількісна оцінка розподілу елементів в різних ділянках зварювання, по лініях і точках (в зонах фазових утворень, на кордонах розділу і т.п.) виконувалася з використанням енергодисперсійного аналізатора системи LINK (локальність методу кількісного аналізу ~ 1,0мкм).

2.3.3 Трансмісійна електронна мікроскопія

Метод трансмісійної електронної мікроскопії використовувався для дослідження мікроструктури металу різних зон покриття, субструктури, деталей границь і субграниць зерен і т.д.

Дослідження проводили на приладі JEM-200 CX (фірми JEOL) при прискорюючій напрузі 200 кВ.

Фольги для електронно-мікроскопічних досліджень готували методами електроерозійного різання з подальшим зменшенням товщини на шліфувальних паперах з різною зернистістю, попередніми електролітичним травленням підготовлених шайб ($d = 3$ мм) в установці ВТФ з подальшим остаточним травленням, в розробленій установці іонного травлення, іонізованими потоками аргону.

Фазовий склад при електронно-мікроскопічних дослідженнях визначали методами мікродефракціонного аналізу в трансмісійному електронному мікроскопі JEM-200CX (локальність методу складає 200-500 Å).

Вимірювання скалярною щільності дислокацій проводилося з використанням методу січною, прийнятним при досить рівномірному розподілі дислокацій. Січні лінії утворювали прямокутну сітку. Щільність дислокацій ρ на мікрофотографіях визначалася за залежністю:

$$\rho = \frac{M}{t} \left(\frac{n_1}{L_1} + \frac{n_2}{L_2} \right), \quad (2.1)$$

де M - збільшення на мікрофотографії;

t - товщина фольги;

n_1, n_2 - кількість перетинів з горизонтальними і вертикальними лініями відповідно;

L_1, L_2 - сумарна довжина горизонтальних і вертикальних ліній.

Товщина фольги (t) вимірювалася по ширині сліду ковзання, по числу екстинкційних товщинних контурів. Цей метод вимірювання щільності дислокацій можна використовувати при щільності до $10^{11} \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Похибка при вимірі складає до 20%.

Щільність дислокацій для кожної структурної складової розраховувалася з урахуванням її об'ємної частки:

$$\rho = \sum P_{Vi} \rho_i \quad (2.2)$$

де ρ_i - щільність дислокацій в певній структурної складової;

P_{Vi} - об'ємна частка структурної складової.

Розрахунок щільності дислокацій проводився по мікрофотографій зі збільшенням не нижче 30000. Таке збільшення достатньо для вирішення окремих дислокацій, але не досить для вирішення дислокацій в локальних скупченнях. У зв'язку з цим, при великих ступенях деформації, коли зростає загальна щільність дислокацій і формуються дислокаційні скупчення, при дослідженнях використовувалися збільшення не менш 40000 з наступним укрупненням.

2.3.4 ДюрOMETричний аналіз

Вимірювання твердості проводили на приладі М-400 фірми «LECO» з автоматичною системою навантаження. Вимірювання проводилися при навантаженні 50 г.

2.3.5 Рентгеноструктурний фазовий аналіз

Методом рентгеноструктурного фазового аналізу (РСФА) на дифрактометрі ДРОН-УМ-1 досліджували фазовий склад порошків та покриттів, визначали параметри ґратки окремих фаз та оцінювали ступінь аморфності покриттів.

Дослідження проводилися в монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ – випромінненні. В якості монохроматизатора використовували монокристал графіту, встановлений на шляху дифрагованого пучка. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів $10 \leq 2\Theta \leq 120^\circ$. Під час зйомки зразок обертася навколо нормалі до площини зразка [42].

За допомогою високотемпературної установки УВД-2000 в синтезованих потоках вивчали фазові перетворення в інтервалі температур 20-1100⁰С. Під час зйомки дифрактограм при високих температурах об'єм приставки продували гелієм з надлишковим тиском 20 кПа в порівнянні з атмосферним. Зразки нагрівали до температури зйомки зі швидкістю 20 град/хв, час експозиції при заданій температурі складав 30 хв.

Обробку даних дифрактометричних вимірювань проводили з використанням програми повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCel 2.4. Оцінку кількості аморфної складової виконували з використанням комплексу програм GSAS.

2.4 Методологічний підхід до аналітичної оцінки механічних властивостей напилених покриттів

Проведений комплекс експериментальних досліджень дозволив провести аналітичні оцінки конкретного (диференційованого) вкладу різних структурно-фазових факторів і параметрів, які формуються в досліджуваних покриттях у зміну міцності σ_T і виявити структурні чинники, що визначають характер і

розподіл локальних внутрішніх напружень $\tau_{л/вн}$, які є потенційними джерелами зародження і поширення тріщин в досліджуваних структурних мікрообластях.

Розглянутий підхід до прогнозування якості з'єднання заснований на оцінці впливу експериментально визначених конкретних структурних параметрів на важливі характеристики міцності механічні характеристики, в даному випадку - межа текучості (σ_T) [43-48].

Аналітичні оцінки міцності σ_T виконували, відповідно до рівняння Арчарда (2.3), що враховує відомі залежності Холла-Петча, Орована і ін. [49-61]:

$$\Sigma \Delta \sigma_T = \Delta \sigma_0 + \Delta \sigma_{тp} + \Delta \sigma_3 + \Delta \sigma_c + \Delta \sigma_d + \Delta \sigma_{дз}, \quad (2.3)$$

де $\Delta \sigma_0$ - опір ґратки металу руху вільних дислокацій (напруження тертя ґратки або напруження Пайерлса-Набарро);

$\Delta \sigma_{т.p}$ - зміцнення твердого розчину легуючими елементами і домішками (твердорозчинне зміцнення);

$\Delta \sigma_3$, $\Delta \sigma_c$ - зміцнення за рахунок зміни величини зерна і субзерна (залежності Холла-Петча, зернограничного і субструктурного зміцнення);

$\Delta \sigma_d$ - дислокаційний зміцнення, обумовлене міждислокаційною взаємодією;

$\Delta \sigma_{дз}$ - зміцнення за рахунок дисперсних частинок по Оровану (дисперсне зміцнення).

Компоненти, що обумовлюють основні механізми зміцнення розраховувалися за наступними рівняннями:

$$\sigma_0 = 2 \times 10^{-4} G, \text{ МПа,}$$

де G – модуль зсуву матеріалу;

$$\Delta \sigma_{тв.p} = \sum k_i c_i, \text{ МПа,}$$

де k_i – коефіцієнт зміцнення,

c_i – концентрація легуючого елемента в твердому розчині.

$$\Delta \sigma_3 = k_3 D_3^{-1/2}, \Delta \sigma_c = k_c d_c^{-1}, \text{ МПа,}$$

де k_3 , k_c – коефіцієнти, що враховують бар'єрний ефект границь та субграниць зерен;

D_3 , d_c – величина зерна та субзерна, відповідно;

$$\Delta\sigma_{\sigma_3} = 0,81 \frac{Gb}{4\pi} \varphi \ln \frac{t \cdot 2r}{2b(t-2r)}, \text{ МПа,}$$

де φ - коефіцієнт, що характеризує тип дислокацій, які взаємодіють із частинками;

r – радіус частинок;

t – відстань між частинками.

З аналізу різних підходів до механізмів зародження тріщин і руйнування матеріалів була вибрана оцінка саме на базі дислокаційної теорії кристалічних твердих тіл, що зв'язує процеси формування локальних внутрішніх напружень із зародженням і перебудовою дислокаційної структури. Поле внутрішніх напружень [62-67], що створюється дислокаційною структурою (щільністю дислокацій) і особливості формування локальних внутрішніх напружень $\tau_{л/вн}$ - джерел зародження і поширення тріщин (їх рівень, протяжність, взаємозв'язок зі структурними особливостями покриттів) визначалися по залежності:

$$\tau_{л/вн} = Gbh\rho / [\pi(1-\nu)], \quad (2.4)$$

де G – модуль зсуву;

b – вектор Бюргерса;

h – товщина фольги, що становить 2×10^{-5} см;

ν – коефіцієнт Пуассона;

ρ – щільність дислокацій.

РОЗДІЛ 3

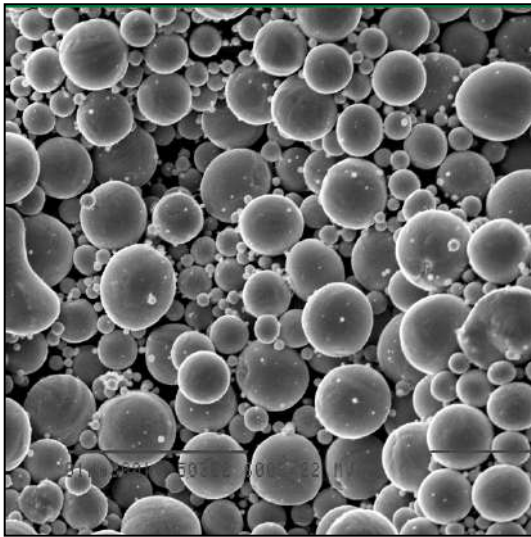
ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ФАЗОВОГО СКЛАДУ МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ПОКРИТТІВ РІЗНОГО ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

3.1 Покриття на основі Al_2O_3

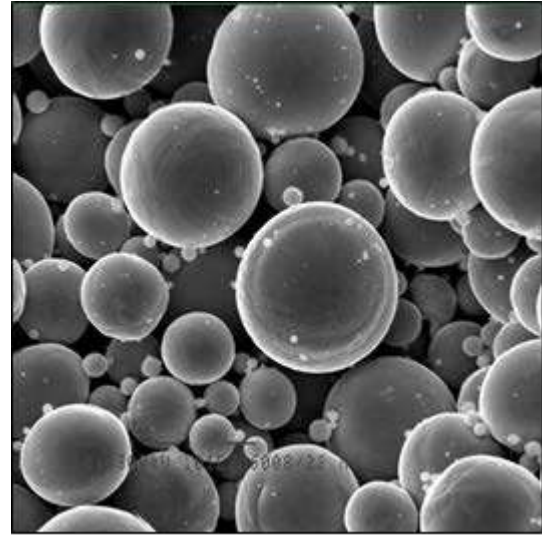
Покриття на основі Al_2O_3 , отримані газотермічними методами напилення, широко використовуються для отримання зносостійких покриттів для захисту від фрикційного зносу та ерозії при роботі в умовах до 1000 °C [68-72]. Часто використовуються в обладнанні текстильної промисловості та для захисту побутових приладів. Додавання до напилюваного порошку Al_2O_3 невеликої кількості порошку, що відповідає матеріалу підкладки, сприяє підвищенню міцності зчеплення покриття з підкладкою, знижує пористість покриттів та підвищує їх міцність [73].

Матеріалами для дослідження служили покриття, напилені на титанові і алюмінієві підкладки методом багатокамерного детонаційного напилення. Режими напилення зазначено в таблиці 2.1. В якості вихідних матеріалів для покриттів застосовували 100% Al_2O_3 (Amperit 740.0) і механічні суміші з оксиду алюмінію з додаванням 3 та 5% чистих порошоків Al або Ti (рис. 3.1).

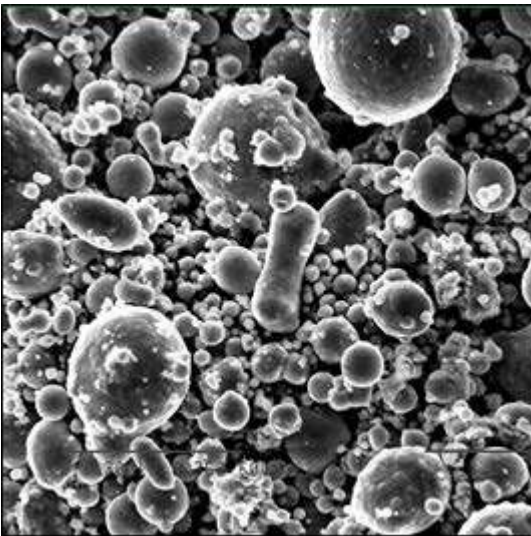
В результаті багатокамерного детонаційного напилення при використанні порошоків Al_2O_3 з додаванням 3/5% Ti або Al формуються покриття товщиною (δ) до 250 мкм, з пористістю близько 1,0...2,5% (рис. 3.3). Результати досліджень інтегральної мікротвердості отриманих покриттів, а також фазового складу вихідного порошку і покриттів представлені на рисунках 3.3-3.6 та в таблицях 3.1 і 3.2.



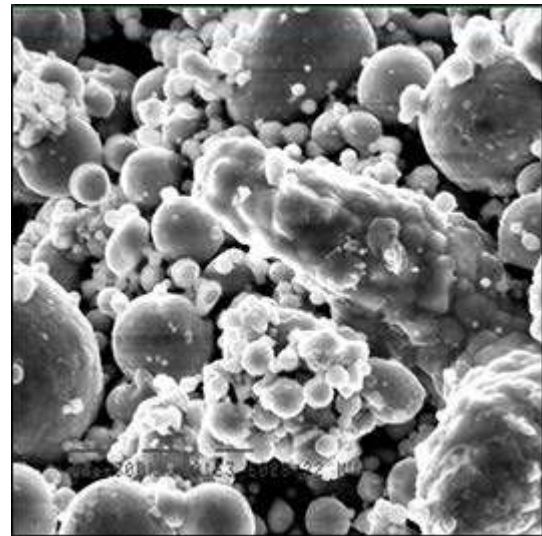
а



б



в



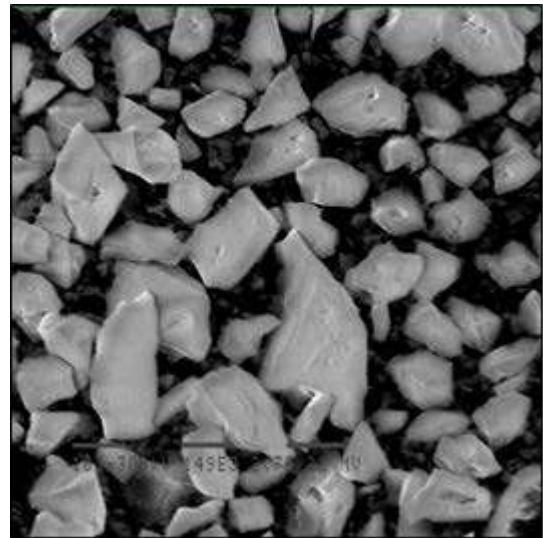
г

Рисунок 3.1 – Загальний вигляд вихідних порошків: а, б - Тi; в, г – Al (а, в×503; б, г×1010)

Використання порошку $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Ti}$ сприяє формуванню покриттів товщиною $\delta \sim 100 \dots 230$ мкм з пористістю до 1,5%. Інтегральна мікротвердість ($\text{HV}_{0,5}$) в покриттях становить 9660 ... 13770 М Па. Дослідженнями фазового складу покриттів, отриманих при використанні порошку $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Ti}$ (варіант №2) встановлено, що в покриттях присутні наступні фази: $\text{Al}_{2,66}\text{O}_4 \sim 67,0\%$ (кубічна решітка); $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \sim 18,0\%$ (ромбоїдрична решітка); $\text{AlTi}_3 \sim 15,0\%$ (гексагональна решітка).



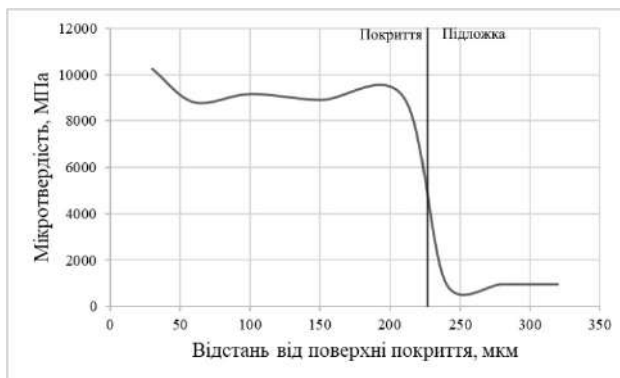
а



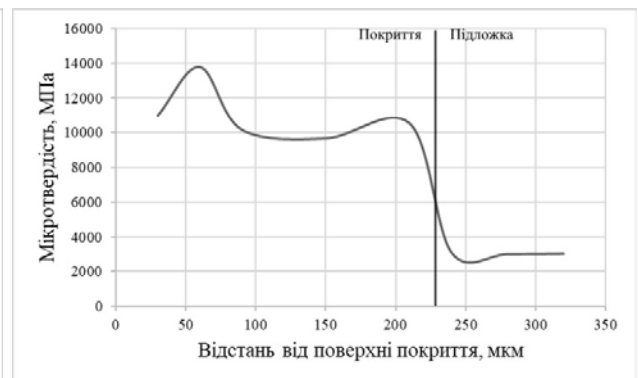
б

Рисунок 3.2 – Загальний вигляд порошку Al_2O_3 (Amperit 740.0), $\times 600$

Відповідно, використовуючи порошки $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%\text{Ti}$ було отримано покриття товщиною 135...200 мкм з пористістю до 2%. Мікротвердість покриттів $\text{HV}_{0,5} = 8900 \dots 10990$ ГПа. Фазовий склад: $\text{Al}_{2,66}\text{O}_4 \sim 69,1\%$ (кубічна решітка); $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \sim 17,8\%$ (ромбоєдрична решітка); $\text{AlTi}_3 \sim 13,1\%$ (гексагональна решітка).



а



б

Рисунок 3.4 – Зміна інтегральної мікротвердості покриття отриманого з порошків Al_2O_3 з додаванням: а – 3% Ti, б – 5% Ti

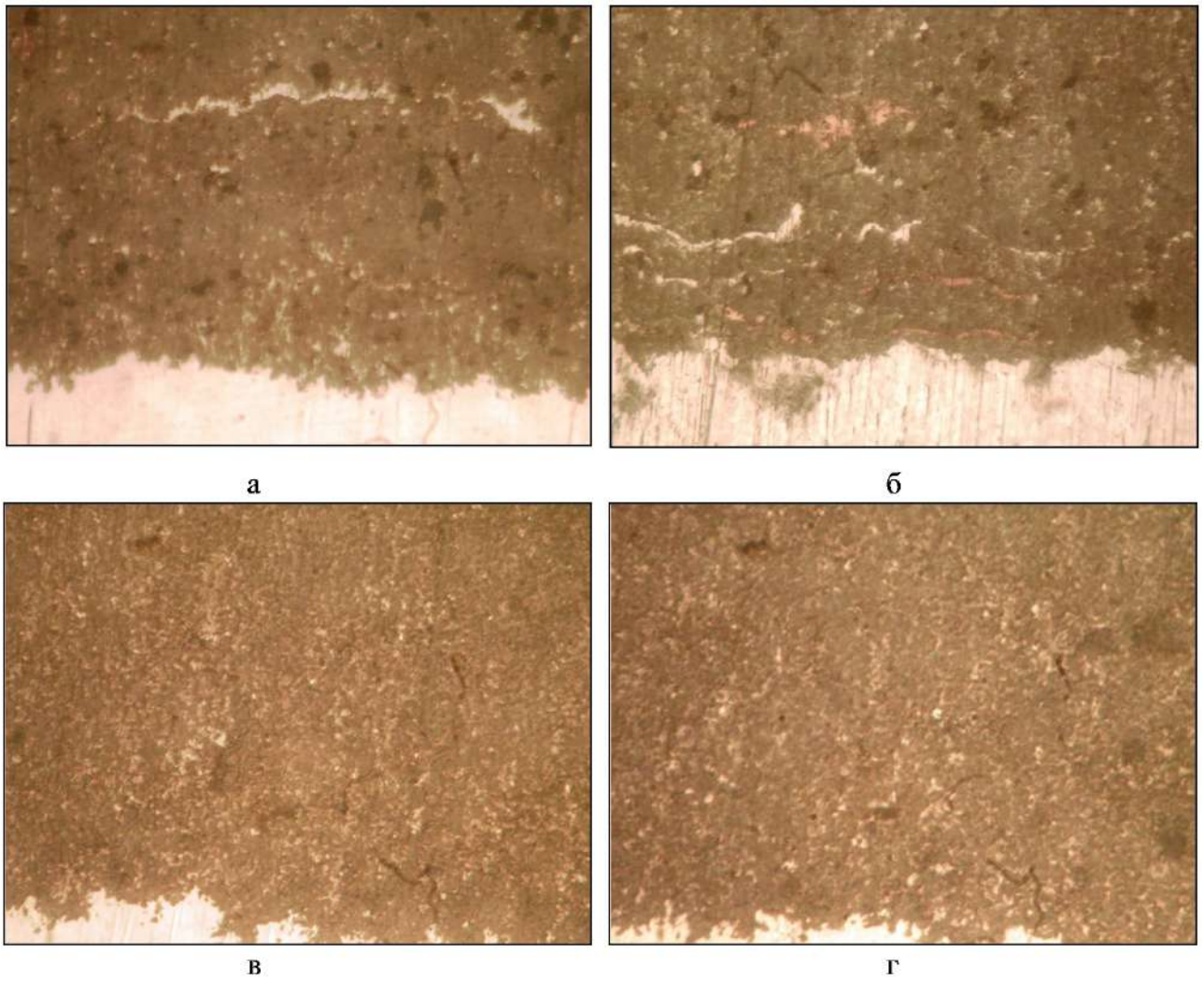


Рисунок 3.3 – Мікроструктура покриттів, напилених на титанову (а, б) та алюмінієву (в, г) основи: а – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\% \text{Ti}$; б - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Ti}$; в - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\% \text{Al}$; г- $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Al}$, $\times 800$.

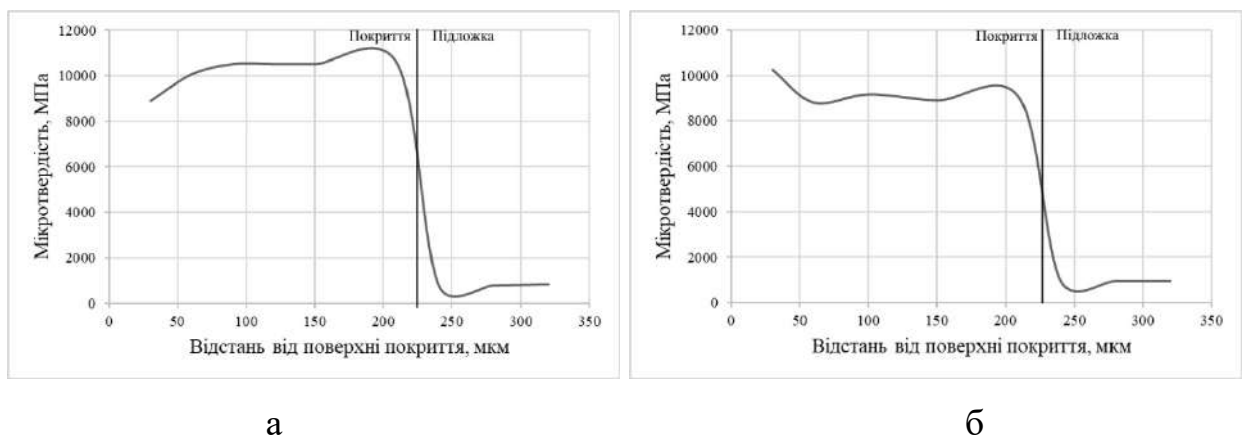


Рисунок 3.5 – Зміна інтегральної мікротвердості покриття отриманого з порошків Al_2O_3 з додаванням: а – 3% Al, б – 5% Al

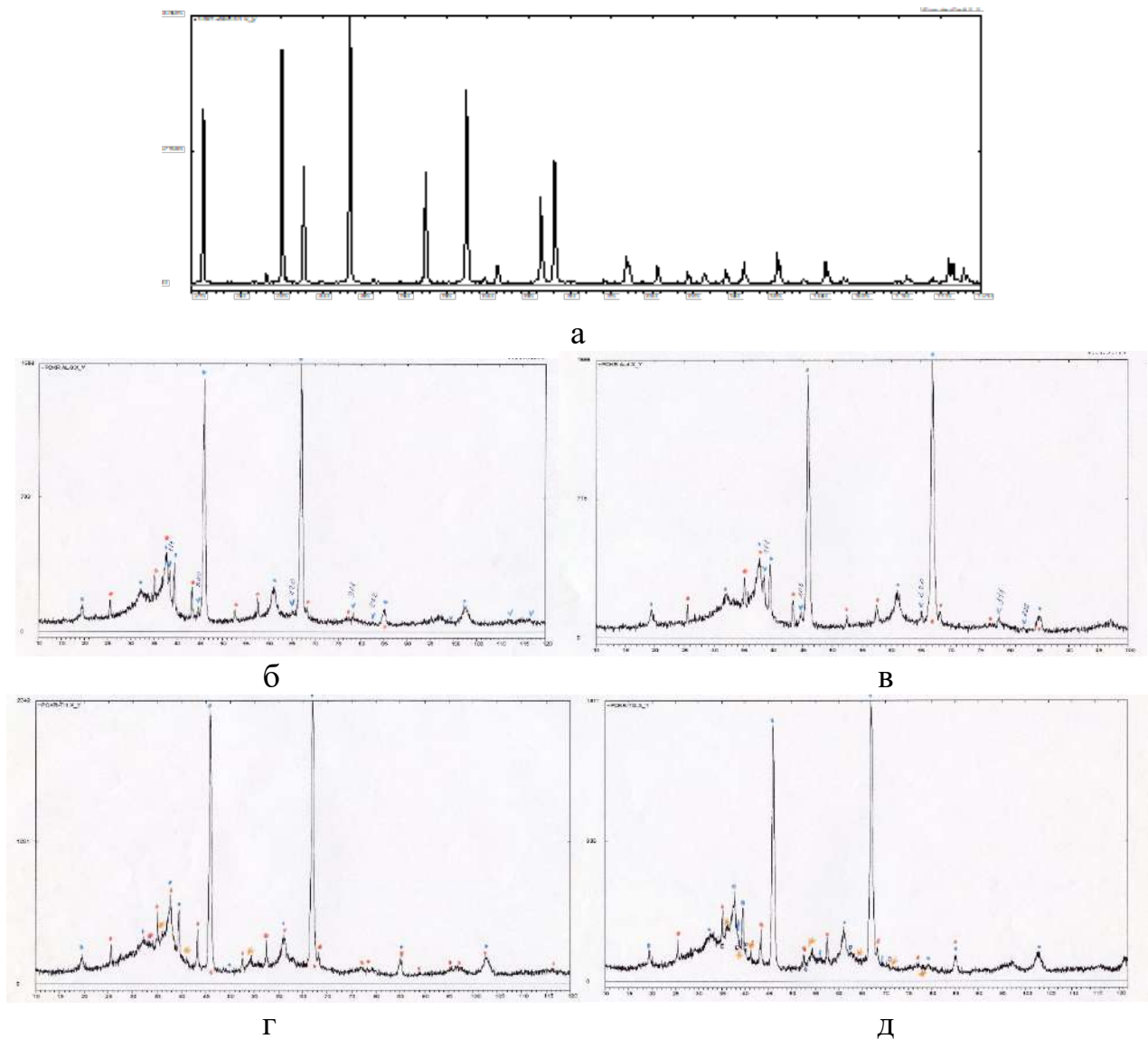


Рисунок 3.6 – Рентгенограми вихідних порошків Al_2O_3 (а) та покриттів на основі $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\% \text{Al}$ (б); $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Al}$ (в); $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\% \text{Ti}$ (г); $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Ti}$ (д)

Використання порошків $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Al}$ сприяє формуванню покриттів товщиною $\delta \sim 90 \dots 225$ мкм, з пористістю до 2,5%. Інтегральна мікротвердість ($\text{HV}_{0,5}$) в покриттях становить $\text{HV}_{0,5} = 7900 \dots 10250$ МПа. Дослідженнями фазового складу покриттів, отриманих при використанні порошків $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Al}$ встановлено, що в покриттях визначено наявність наступних фаз: $\text{Al}_{2,66}\text{O}_4 \sim 69,0\%$ (кубічна решітка); $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \sim 15,2\%$ (ромбодрічна решітка); $\text{Al} \sim 15,8\%$ (кубічна решітка).

Відповідно, при використанні порошку $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\% \text{Al}$, було отримано покриття товщиною 135...200 мкм, з пористістю до 2,4%. Мікротвердість

становить $HV_{0,5} = 8900 \dots 10520$ МПа. Фазовий склад: $Al_{2,66}O_4 \sim 69,0\%$ (кубічна решітка); $\alpha-Al_2O_3 \sim 15\%$ (ромбоедрична решітка); $Al \sim 16\%$ (кубічна решітка).

Таблиця 3.1 – Результати металографічних досліджень покриттів отриманих з порошків $Al_2O_3 + 5\% Ti/Al$

Вихідний порошок (підкладка)	Товщина покриттів, мкм	Пористість, %	Об'ємна частка ламелей, об. %	Інтегральна мікротвердість ($HV_{0,5}$), МПа
$Al_2O_3 + 3\% Ti$ (титан)	135...200	1,5...2	2,5...3	8900...10990
$Al_2O_3 + 5\% Ti$ (титан)	100...230	0,7...1,5	4,5...5	9660...13770
$Al_2O_3 + 3\% Al$ (алюміній)	115...250	1,7...2,4	1,5...2,5	8900...10520
$Al_2O_3 + 5\% Al$ (алюміній)	90...225	1,9...2,5	1,9...2,5	7900...10250

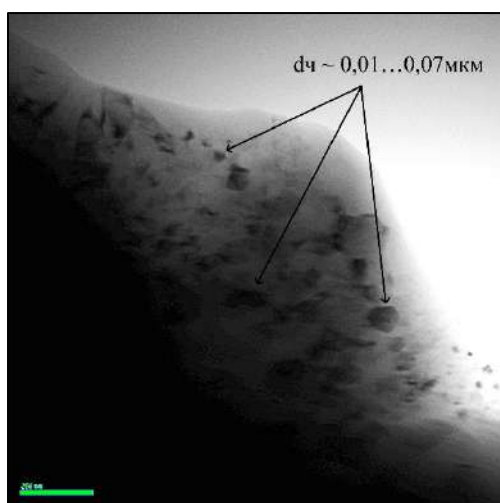
Отже, модифікація кераміки Al_2O_3 металевими порошками (3/5% Ti або Al) в призводить до змін структурно-фазового складу і твердості отриманих покриттів. Так, додавання Ti призводить до утворення інтерметалідної фази $AlTi_3$, яка обумовлює підвищення мікротвердості модифікованих покриттів. Додавання Al призводить до деякого зниження мікротвердості покриттів (в порівнянні з 100% Al_2O_3), проте сприяє утворенню м'якої металевої прошарку між оксидними частинками. Останнє сприяє підвищенню когезії покриттів і можливості матеріалу релаксувати напруження в експлуатаційних умовах.

Виконано детальні електронно-мікроскопічні дослідження особливостей структури покриттів методом ТЕМ (характеру формування субструктури, частинок фазових виділень, щільності дислокацій і т. д.). Для наступних досліджень було обрано покриття $Al_2O_3 + 5\% Ti$ та $Al_2O_3 + 5\% Al$.

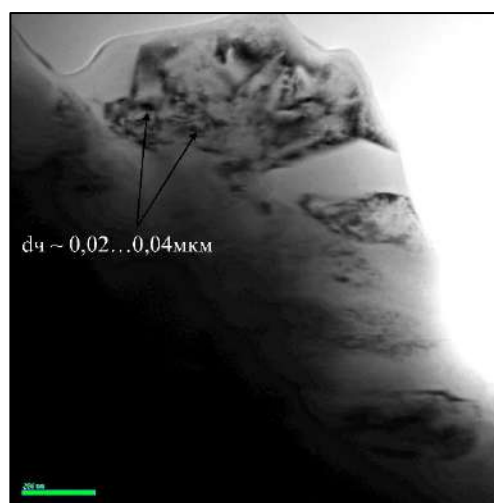
Таблиця 3.2 – РСФА покриттів отриманих з порошків $Al_2O_3 + 5\% Ti/Al$

Вихідний порошок (підкладка)	Вміст фаз, % мас.			
	Al _{2,66} O ₄	Al ₂ O ₃	AlTi ₃	Al
Al ₂ O ₃ +3% Ti (титан)	69,1	17,8	13,1	
Al ₂ O ₃ +5% Ti (титан)	67,0	18,0	15,0	-
Al ₂ O ₃ +3% Al (алюміній)	69	15		16
Al ₂ O ₃ +5% Al (алюміній)	69,0	15,2	-	15,8

Покриття Al₂O₃ + 5% Ti складається з ділянок з частинками Al₂O₃ та облямовуючих прошарків Ti, де фазові виділення (ФВ) d_ч 0,02...0,1 мкм на зовнішній поверхні зі зменшенням d_ч до лінії сплавлення 0,01...0,085 мкм, величина субзерна d_с ~ 0,1...0,4 мкм. Щільність дислокацій (ρ) в покритті: ~ 3...5×10⁹ см⁻² (на зовнішній поверхні) і ~6...7×10⁹ см⁻² (поблизу лінії сплавлення); в Ti основі ~5×10¹⁰см⁻² (поблизу лінії сплавлення) и ~6...7×10¹⁰см⁻² (на глибині 150 мкм і більше). На рисунку 3.7 показано структуру покриття на відстані δ ~10 мкм від лінії розділу покриття з підкладкою (а, б), зони лінії розділу (в, г) та підкладки (д, е), стрілками показано частинки фазових виділень.



а



б

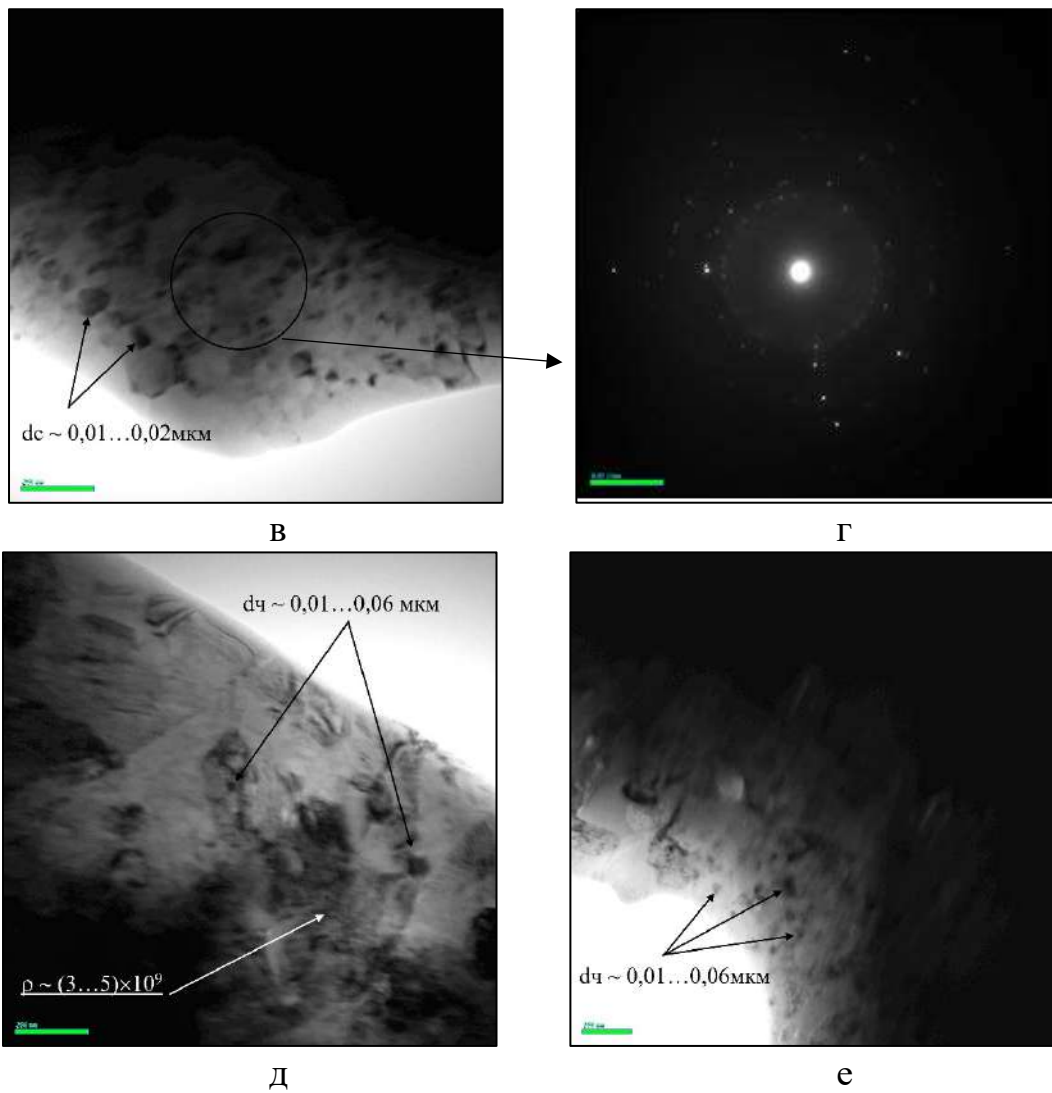
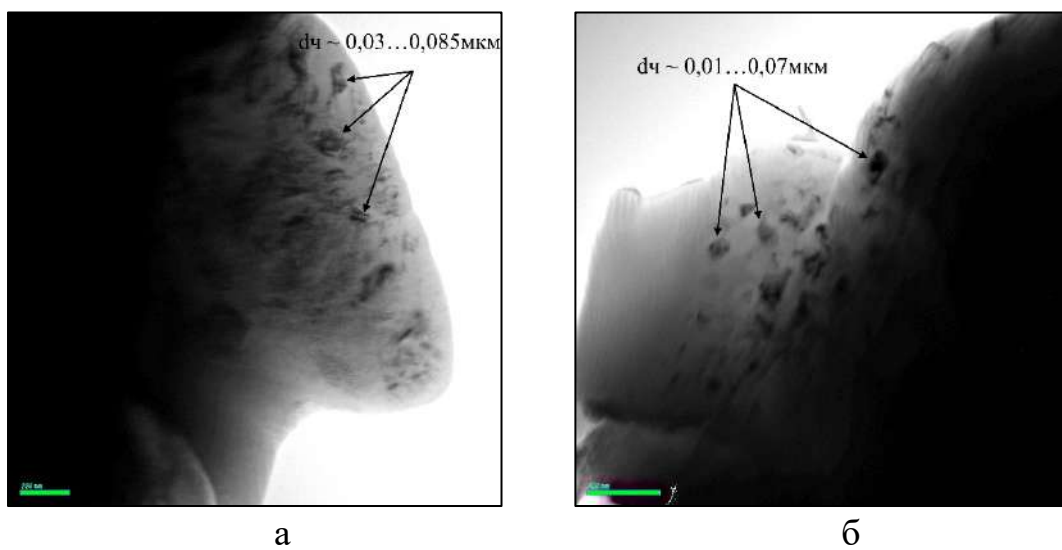


Рисунок 3.7 – ТЕМ-досліджень покриттів $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Ti}$ на відстані $\delta \sim 150 \dots 200$ мкм від лінії розділу: а, б, в, д - $\times 52000$; е $\times 70000$; г – мікродифракція



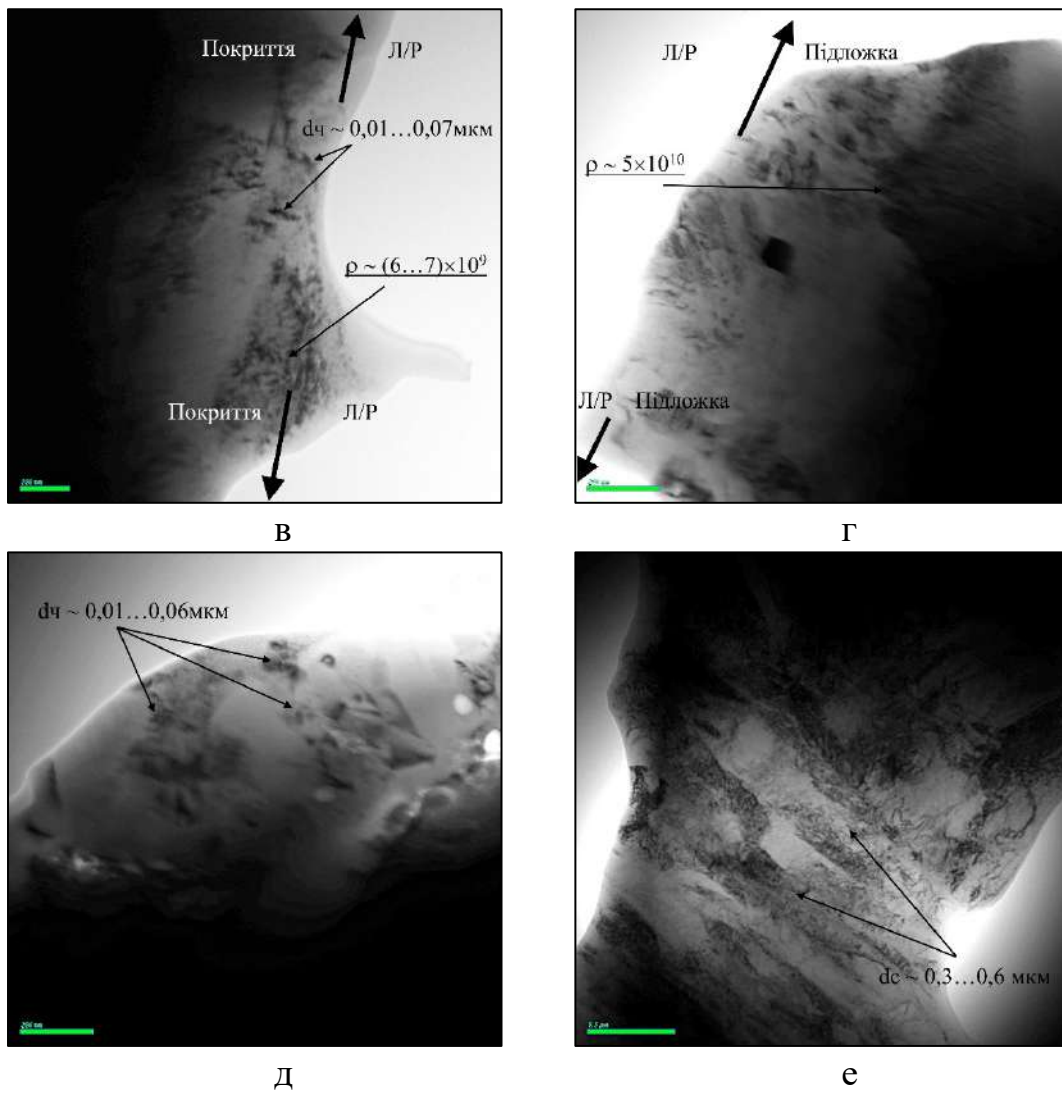


Рисунок 3.8 – ТЕМ-досліджень покриттів $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Ti}$ на відстані $\delta \sim 10$ мкм від лінії розділу (а, б - $\times 52000$), в зоні лінії розділу (в - $\times 70000$, г, д - $\times 52000$) та в підкладці (е - $\times 70000$)

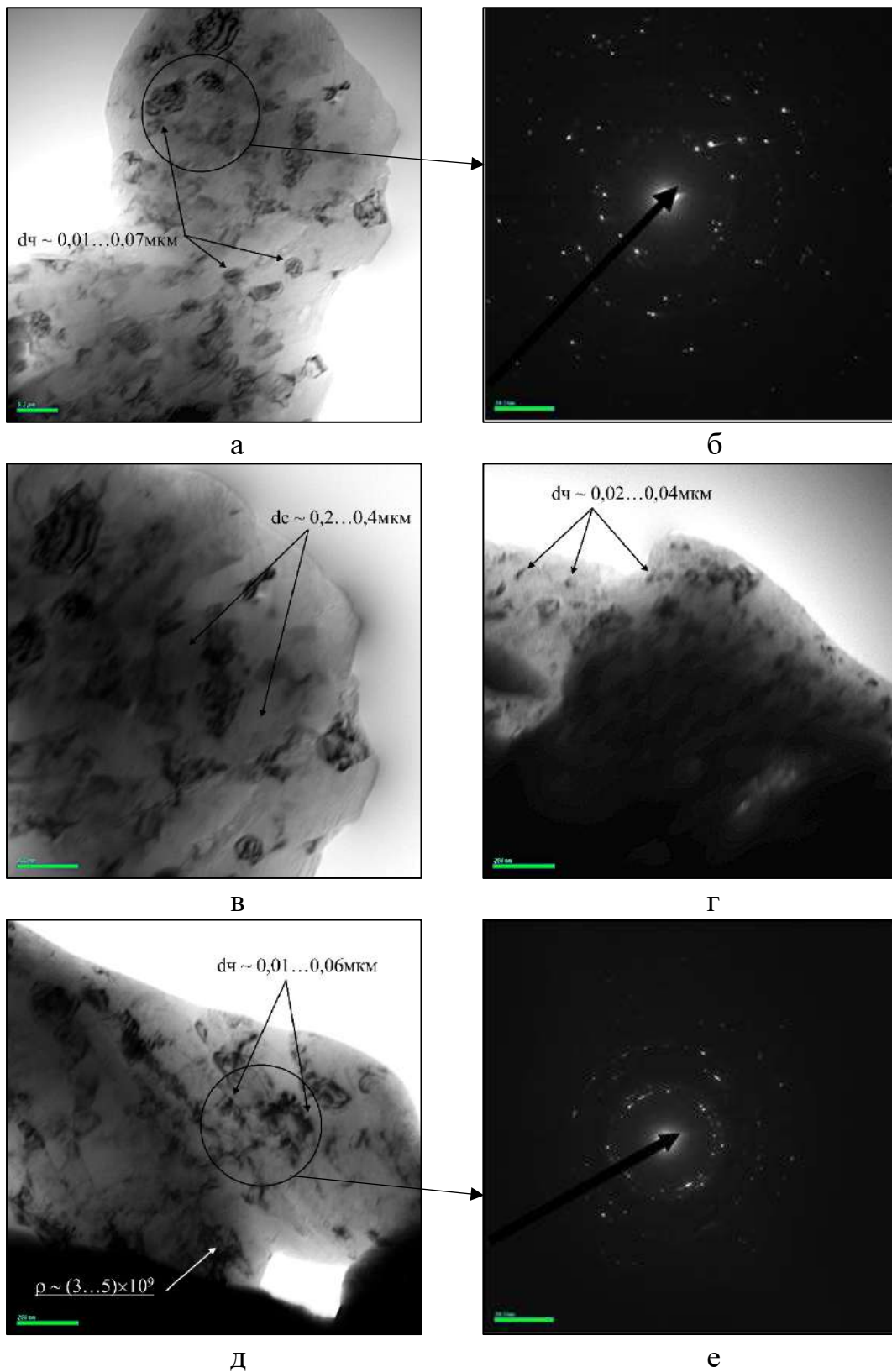


Рисунок 3.9 – ТЕМ-досліджень $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ Al}$ на відстані $\delta \sim 200 \dots 230 \mu\text{мкм}$ від лінії розділу покриття-підкладка: а - $\times 35000$; в, г, д - $\times 70000$; б, е – мікродифракція

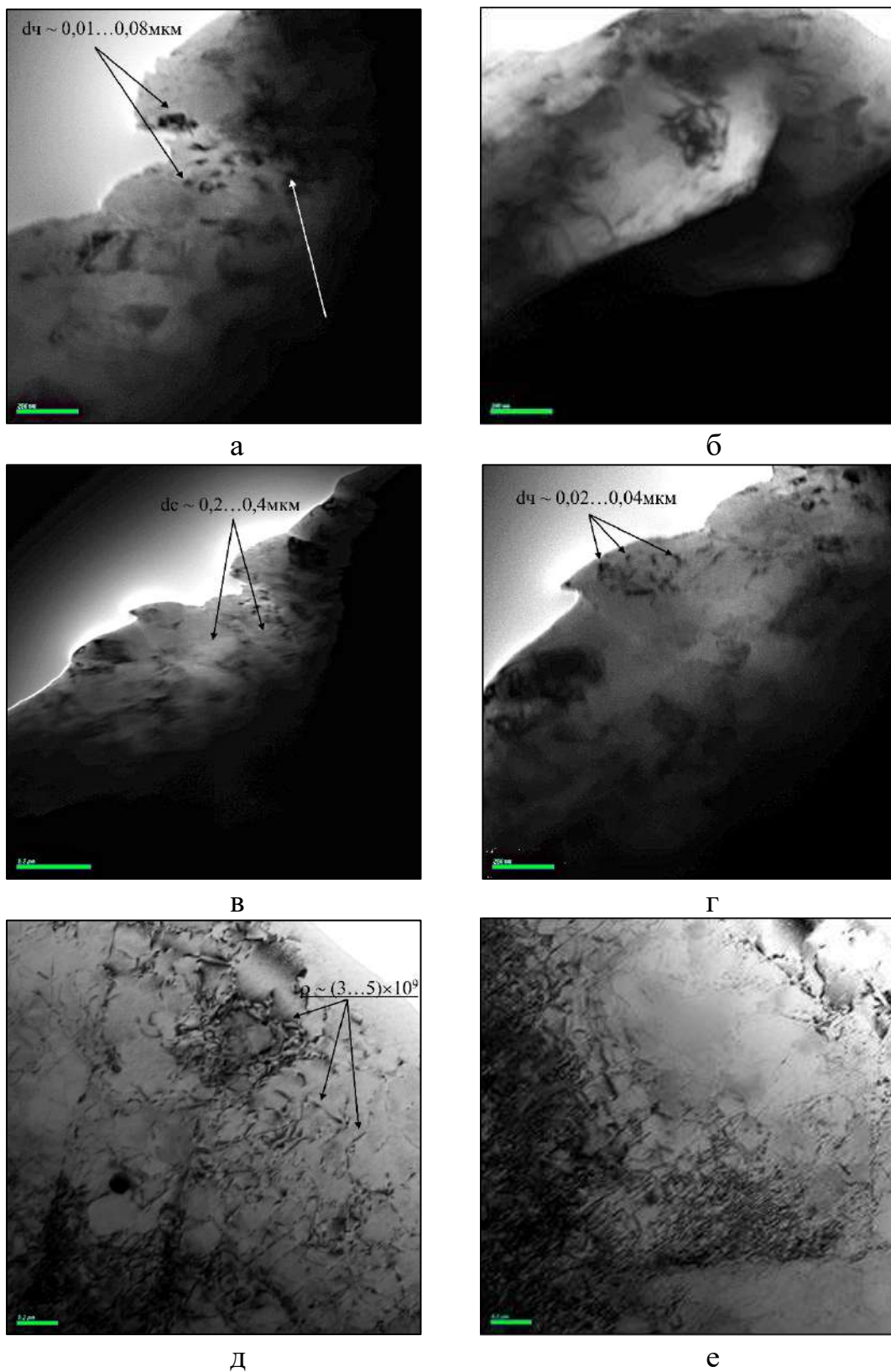


Рисунок 3.10 – ТЕМ-досліджень покриттів $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Ti}$ на відстані $\delta \sim 100 \mu\text{m}$ від лінії розділу покриття-підкладка та в підкладці біля лінії розділу: а, б, г – $\times 52000$; в – $\times 25000$; д, е - 35000

Покриття $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Al}$ складається з ділянок з частинками Al_2O_3 та облямовуючих їх прошарків Al , де ФВ $d_{\text{ч}}$ 0,02...0,12 мкм – на зовнішній поверхні зі зменшенням $d_{\text{ч}}$ до лінії сплавлення до 0,01...0,08 мкм, величина субзерна $d_{\text{с}}$ ~ 0,1...0,6 мкм. Щільність дислокацій (ρ) в покритті: ~ $2...3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ (на зовнішній поверхні) і ~ $5...6 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ (поблизу лінії сплавлення); ρ в Al основі: ~ $4...5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (поблизу лінії сплавлення) и ~ $2...3 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (на глибині 200 мкм и більше). На рисунку 3.9 показано структуру покриття на відстані $\delta \sim 100$ мкм від лінії розділу покриття з підкладкою (а-г) та підкладки біля лінії розділу (д, е). Узагальнені результати дослідження структури обох варіантів покриттів представлено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Структурні параметри покриттів отриманих з порошків $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Ti}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Al}$

Структурні параметри	№2 - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Ti}$ (підкладка – титан)	№4 - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Al}$ (підкладка – алюміній)
Фазовий склад	$\text{Al}_{2,66}\text{O}_4 \sim 67,0\%$ $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 18\%$ $\text{AlTi}_3 \sim 15\%$	$\text{Al}_{2,66}\text{O}_4 \sim 69,0\%$ $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 15,2\%$ $\text{Al} \sim 15,8\%$
$\text{HV}_{0,5}$, МПа	9660...13770	7900...10250
D_3 , мкм	1,5...3,5	1,0...4,5
$d_{\text{с}}$, мкм	0,1...0,4	0,1...0,6
$d_{\text{ч}}$, мкм	0,01...0,1	0,01...0,12
λ , мкм	0,015...0,06	0,015...0,05
ρ , см^{-2} (покриття)	$3...4 \times 10^9$	$2...3 \times 10^9$
ρ , см^{-2} (лінія розд.)	$6...7 \times 10^{10}$ (в покритті) 5×10^{10} (в Ti – основі)	$5...6 \times 10^9$ (в покритті) $4...5 \times 10^{10}$ (в Al – основі)
ρ , см^{-2} (підкладка)	$6...7 \times 10^{10}$	$2...3 \times 10^{10}$

Дослідженнями показано, що в разі використання порошку $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Ti}$, розмір часток AlTi_3 в поверхневих шарах покриттів в середньому менше (в 1,2 рази) в порівнянні з Al в $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Al}$ (№4). При цьому спостерігається (в 1,4 рази) подрібнення субструктури при підвищенні (в 1,5 ... 1,7 рази) дислокаційної щільності на зовнішній поверхні покриттів: від $\rho \sim 2 \dots 3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ в покриттях $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Al}$ до $\rho \sim 3 \dots 5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ в покриттях $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Ti}$, а також, практично на порядок, в покритті поблизу лінії розділу від $\rho \sim 5 \dots 6 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ до $\rho \sim 6 \dots 7 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

В результаті досліджень встановлено, що в покриттях $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Ti}$ (підкладка Ti) і $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Al}$ (підкладка Al) приблизно однаковий вміст основних фазових складових, таких як $\text{Al}_{2,66}\text{O}_4$ ($\sim 67 \dots 69\%$) і Al_2O_3 ($\sim 18 \dots 15\%$), решта, відповідно: $\text{AlTi}_3 \sim 15\%$ і $\text{Al} \sim 15,8\%$. Однак, покриття $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Ti}$ (підкладка Ti) характеризуються більшими (в 1,2 ... 1,3 рази) значеннями інтегральної мікротвердості, деяким подрібненням (на 10 ... 15%) зереної і субзеренної структури. Однак в покриттях $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Al}$ (підкладка Al) спостерігається більш рівномірний розподіл щільності дислокацій при переході від поверхневих шарів покриття до лінії з'єднання і в метал підкладки (Al), тобто градієнти по дислокаційній щільності практично відсутні, що має забезпечувати тріщиностійкість отриманих покриттів [74,75].

3.2 Покриття на основі ZrSiO_4

Покриття $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, що утворюються в результаті розпаду ZrSiO_4 , завдяки високим показникам зносостійкості, хімічної стабільності та біоінертності, здобули широкого використання для надання зносостійкості виробам, що працюють в умовах до 900°C . Завдяки низькому коефіцієнту термічного розширення використовуються в деталях газових турбін та дизельних двигунів. В останні роки особливого поширення дані покриття здобули в біомедицині [76-78].

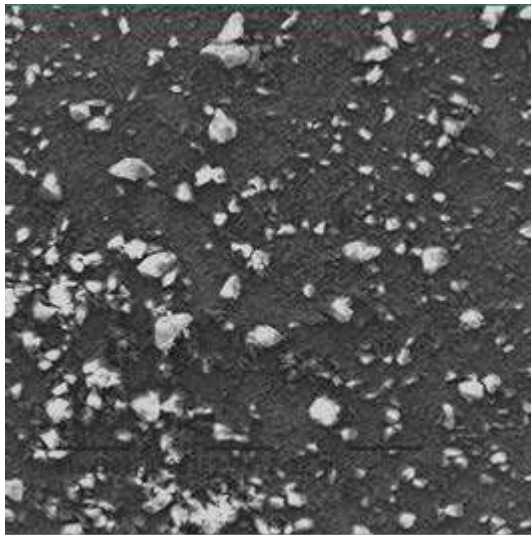
Досліджено покриття, отримані з порошків $ZrSiO_4$ (рис. 3.11 а, б), напилених на титанову та алюмінієву основи. Режим напилення представлено в таблиці 2.2. Для забезпечення зчеплення покриття з алюмінієвою основою використовували типовий для даного типу покриттів підшар $CoCrAlY$ (рис. 3.11 в, г).

Дослідженнями встановлено, що при напиленні $ZrSiO_4$ на Ti - основу формуються покриття товщиною до 300 мкм з інтегральною мікротвердістю ($HV_{0,5}$) 5270-7360 МПа. Пористість не перевищує 2-3%. Покриття складається з ламелізованої матриці і рівномірно розподілених в ній оксидних частинок з розміром ($d_{ч}$) \approx 5-15 мкм, тріщин та інших дефектів в покритті I не виявлено (табл. 3.4, рис. 3.10 а, б).

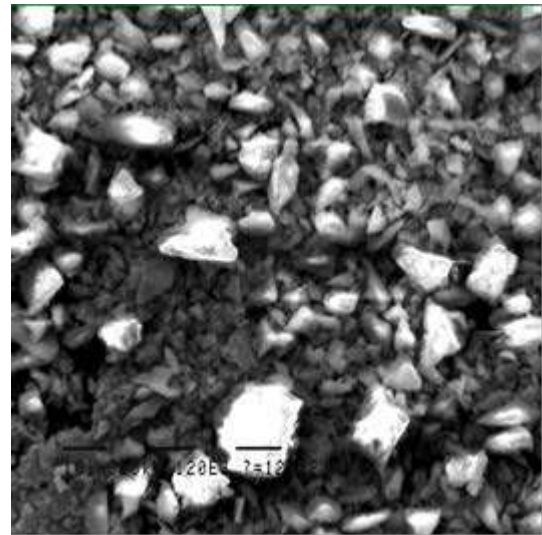
При напиленні $ZrSiO_4$ на Al – основу з підшаром $Co-Cr-Al-Y$ товщина покриття $ZrSiO_4$ складає до 140 мкм, товщина підшару - до 120 мкм. Інтегральна мікротвердість покриття ($HV_{0,5}$) 7100-8560 МПа, $HV_{0,5}$ підшару - 5790-6180 МПа. Пористість покриття не перевищує 2-3%, пористість підшару - не більше 1,5%. Структура покриття аналогічна структурі покриття I і складається з ламелізованої матриці і рівномірно розподілених в ній оксидних частинок з розміром ($d_{ч}$) \approx 5-15 мкм. Тріщин та інших дефектів в покритті II також не виявлено (табл. 3.4, рис. 3.12 в, г).

Таблиця 3.4 – Результати металографічних досліджень покриттів на основі порошку $ZrSiO_4$

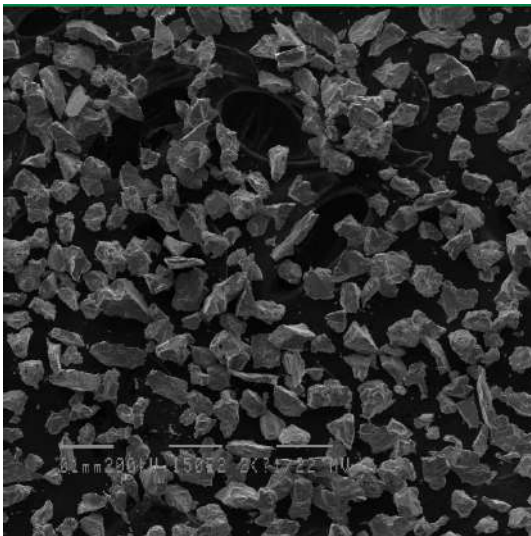
Вихідний порошок (підкладка)	Максимальна товщина покриттів, мкм	Пористість, %	Інтегральна мікротвердість ($HV_{0,5}$), МПа
100% $ZrSiO_4$ (на титан)	300	< 3	5270-7360
100% $ZrSiO_4$ с підшаром (Co-Cr-Al-Y) (на алюміній)	280	< 3	7100-8560 5790-6180 (підшар)



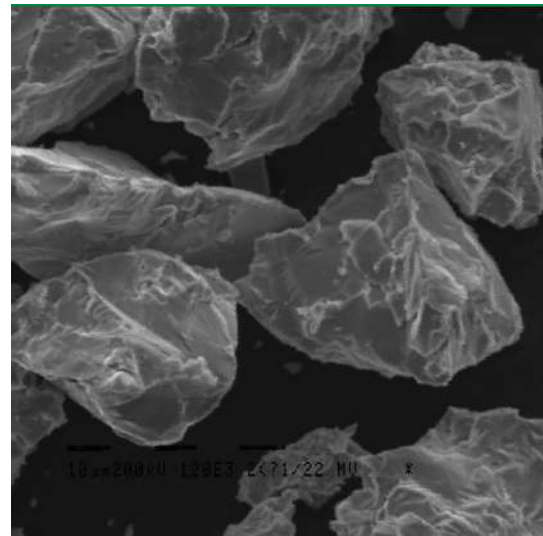
а



б



в



г

Рисунок 3.11 – Зовнішній вигляд вихідних порошків $ZrSiO_4$ (а, б) та $CoCrAlY$ (в, г); а $\times 203$; в $\times 150$; б, г $\times 1200$

Дослідженнями хімічного і фазового складу встановлено, що покриття з підшаром та без, складаються з продуктів дисоціації $ZrSiO_4$: оксидів ZrO_2 моноклінної і тетрагональної модифікацій і SiO_2 , а також залишкового $ZrSiO_4$.

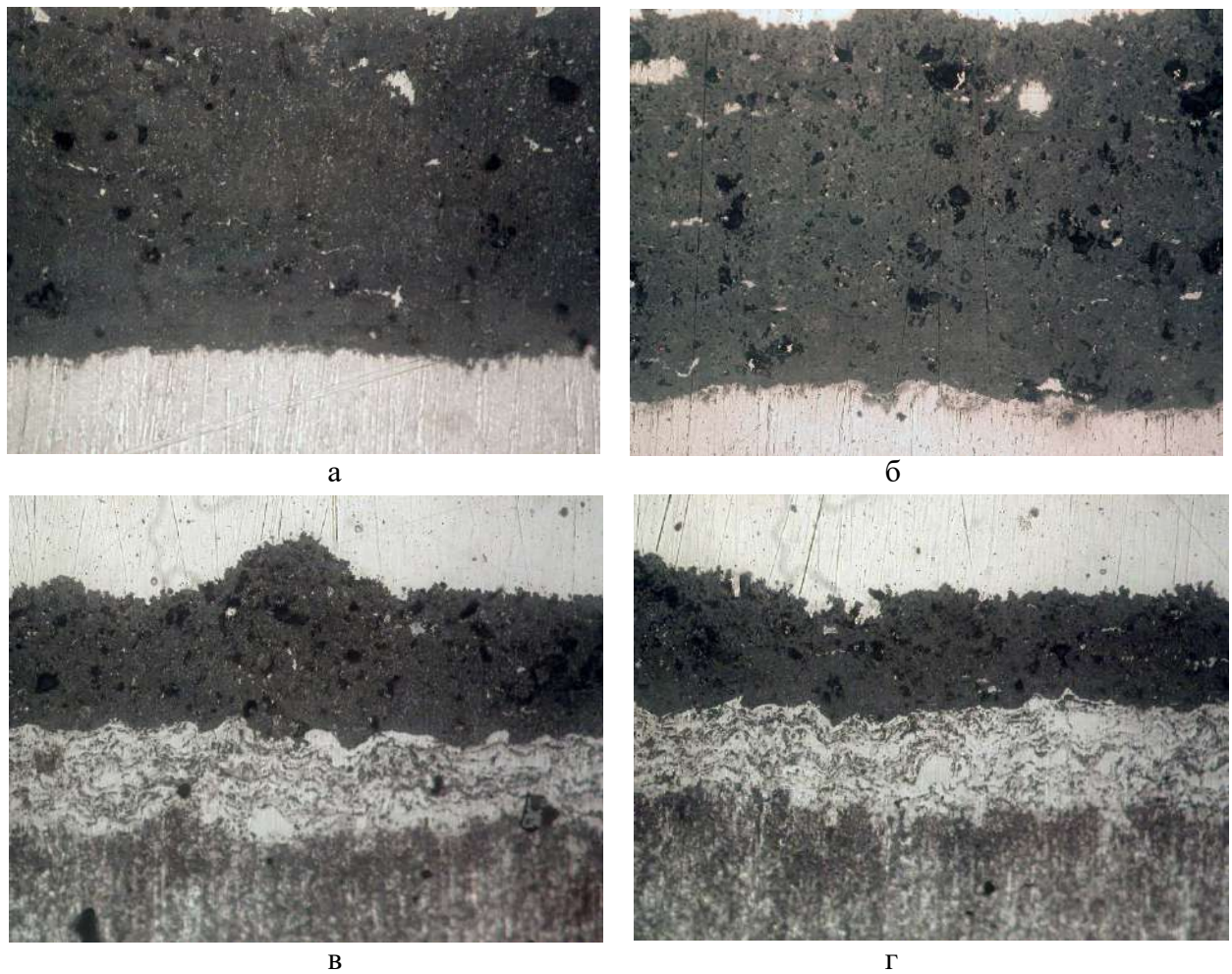


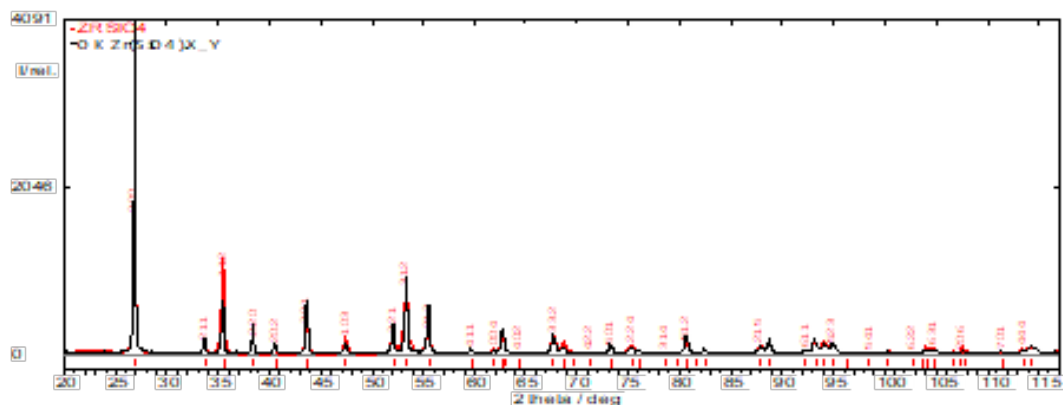
Рисунок 3.12 – Мікроструктура покриттів: а, б – без підшару; в, г – з підшаром, $\times 320$

Таблиця 3.5 – РСФА покриттів отриманих з порошку $ZrSiO_4$

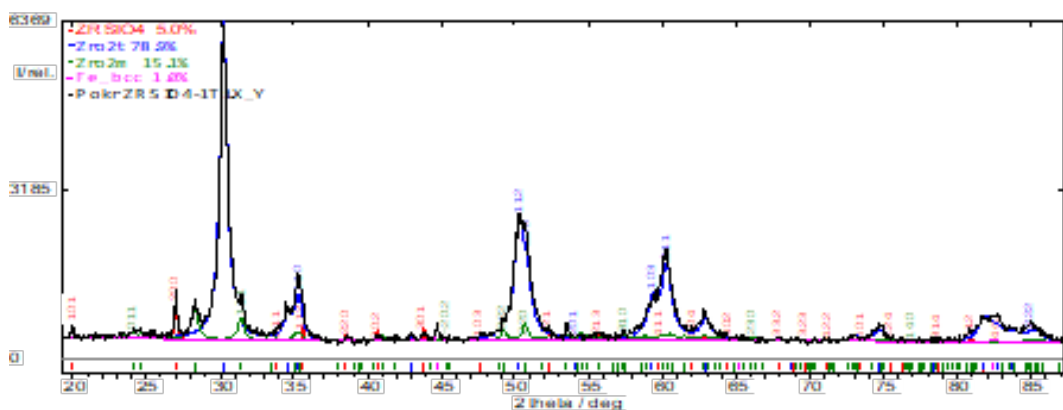
	Вміст фаз, % масс.			
	ZrO_2 (тетрагон.)	ZrO_2 (моноклин.)	SiO_2	$ZrSiO_4$.
Без підшару	53,44	10,12	33	3,35
З підшаром	49,3	11,7	33	5,77

Рентгеноструктурний аналіз показав, що в результаті напилення відбувся майже повний розпад $ZrSiO_4$ на SiO_2 та ZrO_2 . При цьому, за наявності підшару, спостерігається більший вміст залишкового $ZrSiO_4$ та моноклинної модифікації ZrO_2 , при нижчому вмісті ZrO_2 з тетрагональною ґраткою. Результати досліджень інтегральної мікротвердості отриманих покриттів, а також фазового

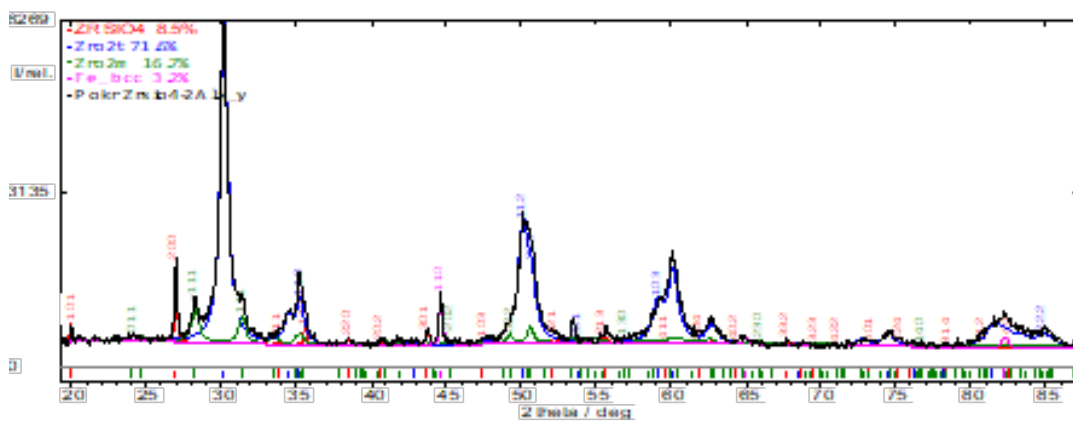
складу вихідного порошку і покриттів представлені в таблиці 3.5 та на рисунках 3.13 і 3.14, відповідно.



а

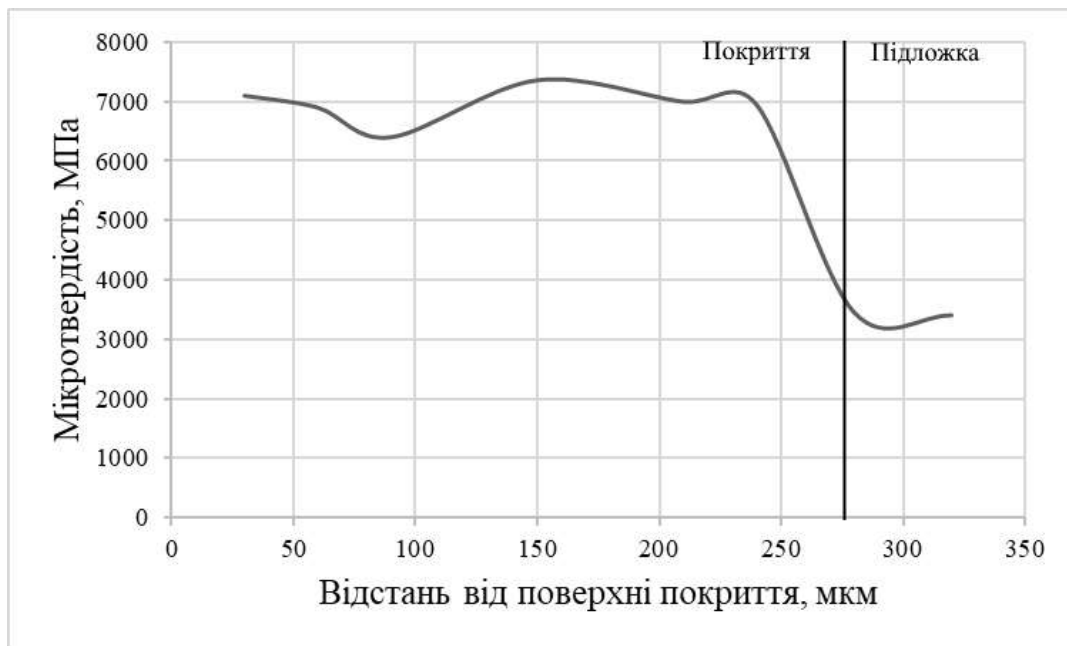


б

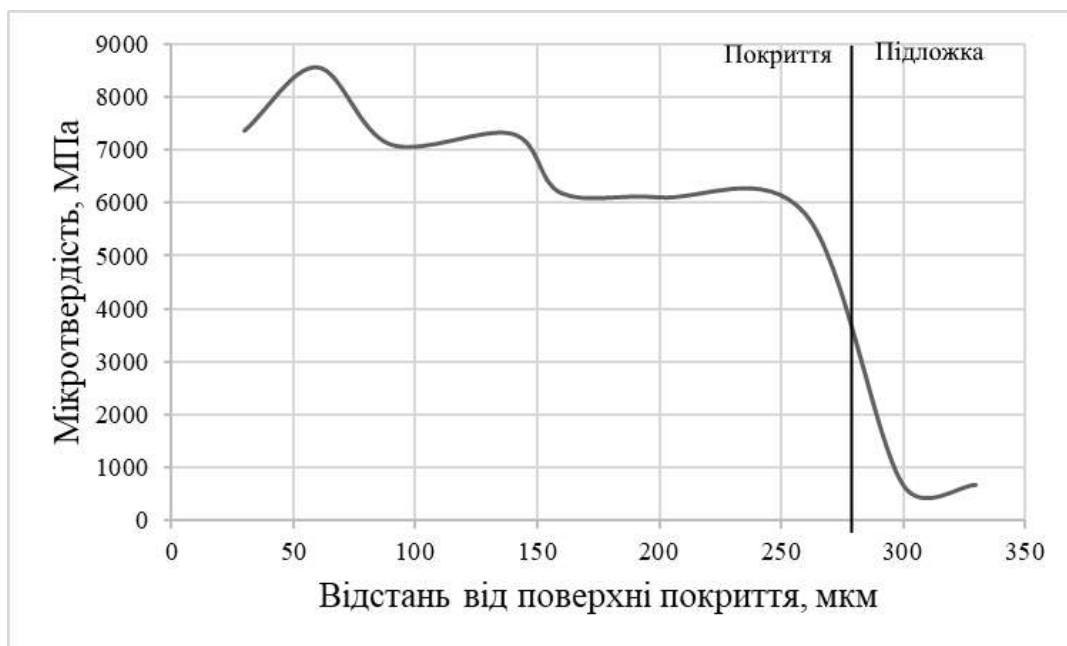


в

Рисунок 3.13 – Рентгенограми: а - вихідного порошку; б – покриття без підшару; в – покриття з підшаром



а



б

Рисунок 3.14 – Зміна інтегральної мікротвердості покриттів, отриманих з порошку $ZrSiO_4$: а – покриття без підшару; б – покриття з підшаром

Виконано детальні дослідження особливостей структури отриманих покриттів методом трансмісійної електронної мікроскопії.

Покриття без підшару характеризуються наступними параметрами структури: товщина покриття $\delta \sim 300$ мкм; $HV_{0,5} = 5270...7360$ МПа, розміри частинок ($d_{\text{ч}}$) фазових виділень ZrO_2 и SiO_2 $d_{\text{ч}} \sim 0,03...0,1$ мкм; щільність дислокацій (ρ) в покритті $\rho \sim 6 \times 10^9...10^{10}$ при рівномірному їх розподілу як по границям, так і в об'ємі структурних складових (рис. 3.15).

Таблиця 3.6 – Структурні параметри покриттів, отриманих з порошку $ZrSiO_4$

Структурні параметри	Режим 1 – підкладка Ti	Режим 2 - підкладка Al (підшар Co-Cr-Al-Y)
Фазовий склад	ZrO_2 . $\sim 53,44$ %(тетраг.) ZrO_2 . $\sim 10,12$ %(монокл.) $SiO_2 \sim 33\%$ $ZrSiO_4 \sim 3,35\%$	ZrO_2 . $\sim 49,3$ %(тетраг.) ZrO_2 . $\sim 11,7$ %(монокл.) $SiO_2 \sim 33\%$ $ZrSiO_4 \sim 5,77\%$
$HV_{0,5}$, МПа	5270...7360 МПа	7100...8560 МПа (покр. $\delta \sim 160$ мкм); 5790...6180 МПа (підшар $\delta \sim 120$ мкм);
D_3 , мкм	20...32 (покр.) (20...30 – підкладка)	16...26 (покр. $\delta \sim 160$ мкм); 6...12 (підшар $\delta \sim 120$ мкм); (12...16 – підкладка)
d_c , мкм	0,2...0,5	0,3...0,5
$d_{\text{ч}}$, мкм	0,03...0,1	0,02...0,1
λ , мкм	0,02...0,5	0,01...0,5
ρ , см^{-2} (покр.)	$6 \times 10^9 ... 10^{10}$	$(5...9) \times 10^9$
ρ , см^{-2} (підкл.)	$(2...4) \times 10^{10}$	$(4...6) \times 10^9$

Покриття з підшаром відрізняються наступними структурними параметрами: товщина покриття $\delta \sim 280$ мкм; $HV_{0,5} = 7100...8560$ МПа, розміри частинок ($d_{\text{ч}}$) фазових виділень ZrO_2 $d_{\text{ч}} \sim 0,02...0,1$ мкм; щільність дислокацій в покритті $\rho \sim 5 \times 10^9...9 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ при рівномірному їх розподілі (рис. 3.16).

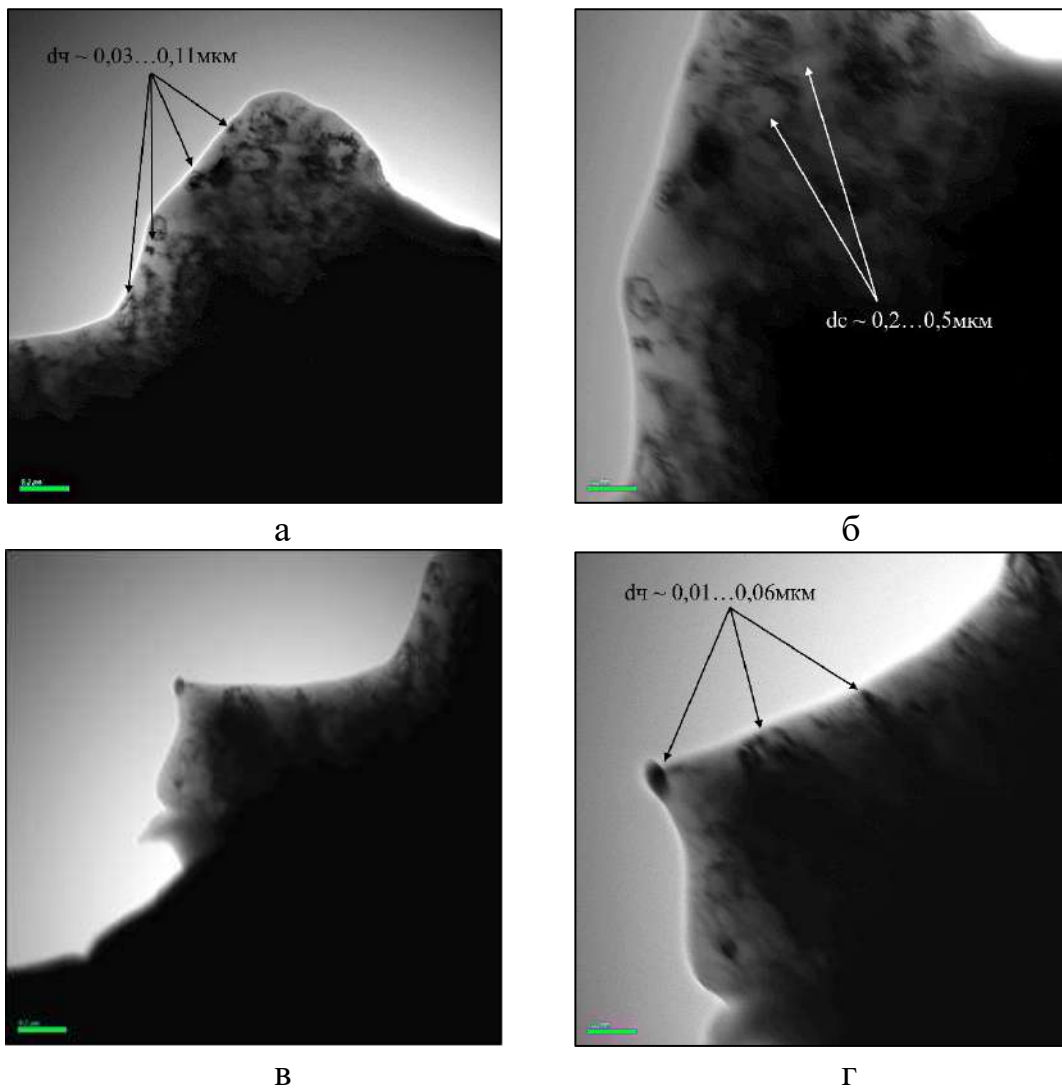


Рисунок 3.15 – ТЕМ дослідження покриттів ZrSiO_4 нанесених на титанову основу на відстані $\delta \sim 200 \dots 300 \mu\text{м}$ від лінії розділу: а, в - $\times 52000$; б, г - 70000

Узагальнені результати дослідження структури обох варіантів покриттів представлено в таблиці 3.6.

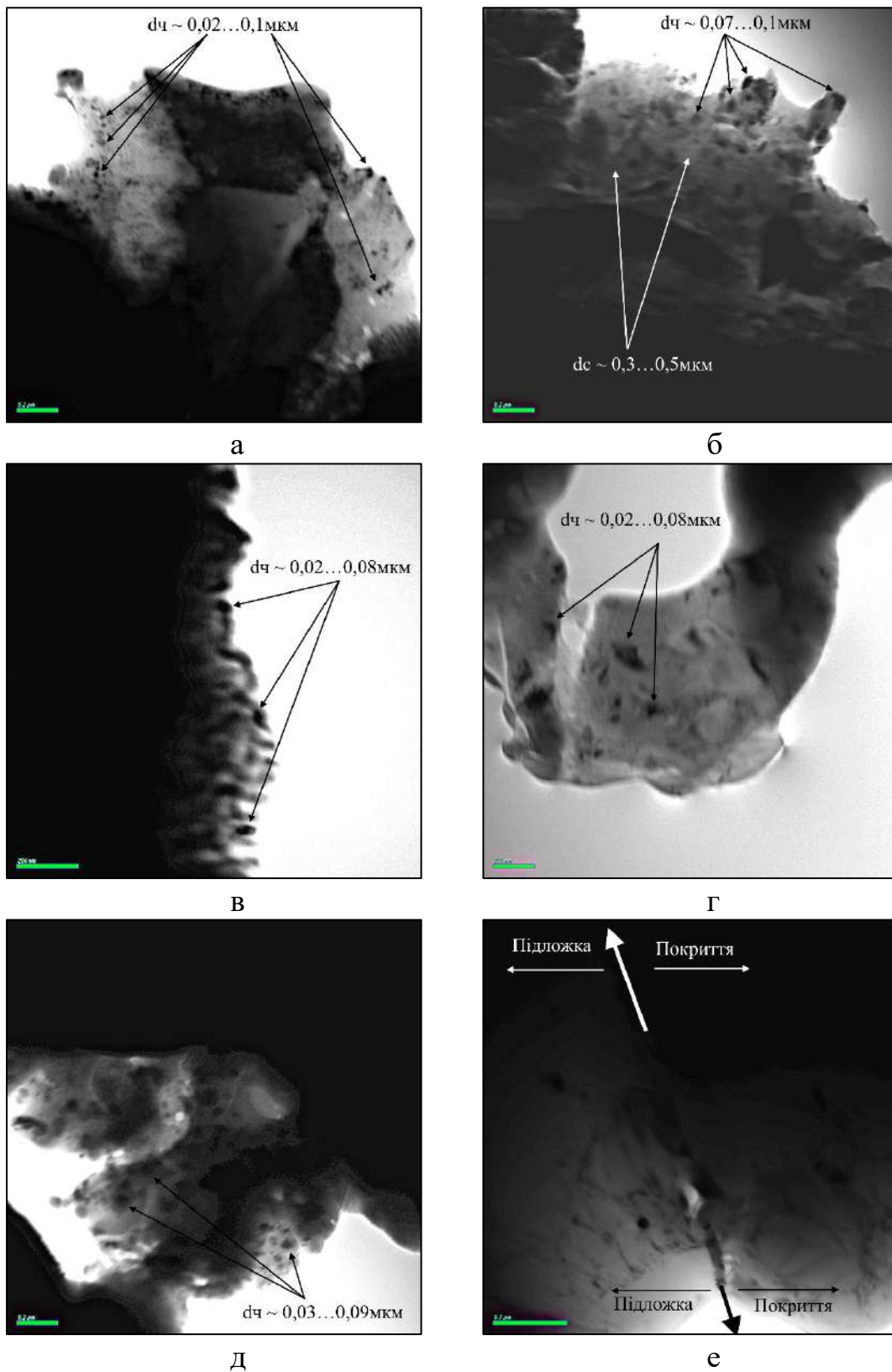


Рисунок 3.16 – ТЕМ дослідження покриттів ZrSiO_4 нанесених на титанову основу з підшаром Co-Cr-Al-Y на відстані: а, б – 260...280 мкм від лінії розділу; в, г - 150...200 мкм; д – 10 мкм; е – в зоні лінії розподілу; а, б, д - $\times 35000$; г - $\times 70000$; е - $\times 25000$

Таким чином, проведеними дослідженнями показано, що при напиленні покриттів $ZrSiO_4$ на титанову основу без підшару та з підшаром Co-Cr-Al-Y на алюмінієву основу фазовий склад покриттів однаковий (ZrO_2 , SiO_2 і залишковий $ZrSiO_4$), співвідношення фазових складових практично не змінюється; проте у покриттях з підшаром зменшується в 1,2 рази розмір зерен структури при збільшенні мікротвердості в середньому на 24%. При цьому, розмір частинок фаз ZrO_2 однаковий при рівномірному їх розподілі в матриці. Градієнти щільності дислокацій $\Delta\rho$, що формуються в матеріалі покриттів, є незначними: від $\rho \sim 5...6 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ до $\rho \sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (1,8 ... 2 рази) [79].

3.3 Покриття на основі Cr_3C_2 -NiCr

Покриття Cr_3C_2 -NiCr широко використовуються для захисту поверхонь від різних видів зношування, таких як ковзання, фреттинг, абразивний та ерозійний знос [80-83]. Максимальна робоча температура таких покриттів не має перевищувати 870 °С. Прикладами застосування є клапанні системи, компоненти турбін, оправки твелів та ін.

Проведено металографічні дослідження покриттів, отриманих з порошків Cr_3C_2 -NiCr (рис. 3.17). Режими напилення представлено в таблиці 2.3 Було отримано 3 варіанти покриттів товщиною до 350...400 мкм (табл. 3.7), мікроструктура яких представлена на рис. 3.18. Пористість покриттів отриманих на режимі 1 досягає 1%, а покриттів, отриманих на режимі 3 – 4%, а на режимі 2 – досягає 13%. Підвищення пористості спостерігається при збільшенні температури детонації шляхом зміни співвідношення газів в бік підвищення вмісту C_3H_8 та O_2 . Покриття також відрізняються між собою ступенем ламелізації: покриття, отримані на режимі 1, мають середню об'ємну частку ламелей в матриці - 18...22%, 2 – 15-18, 3 - 22...24%. Мікротвердість покриттів, напилених із застосуванням режиму 1, становить 7100...13240 МПа, режиму 2 - 7410...8450 МПа, режиму 3 - 7360...9270 МПа (табл. 3.7).

Результати досліджень інтегральної мікротвердості отриманих покриттів представлені на рис. 3.19. Рентгеноструктурні дослідження (рис. 3.20) напилених покриттів показали, що в покриттях, напилених із застосуванням режиму 3 ($V_d \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \approx 40\%$) спостерігається найвищий рівень декарбонізації карбідних частинок, порівняно з покриттями, напиленими на режимі 1, що показали середній ступінь знеуглецювання карбідних частинок ($V_d \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \approx 26\%$), а режим 2 має найнижчий показник – 13%.

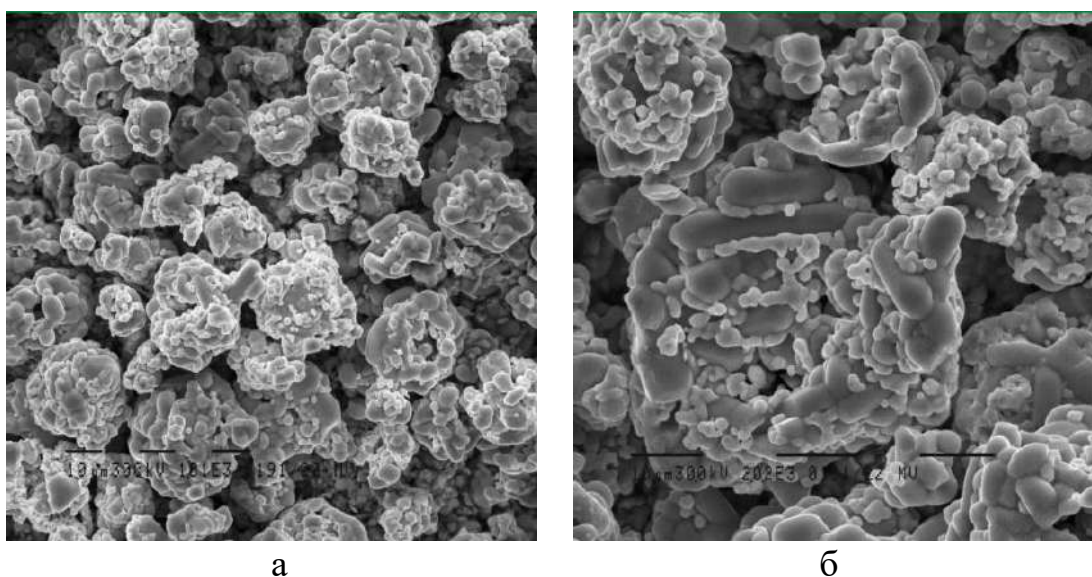
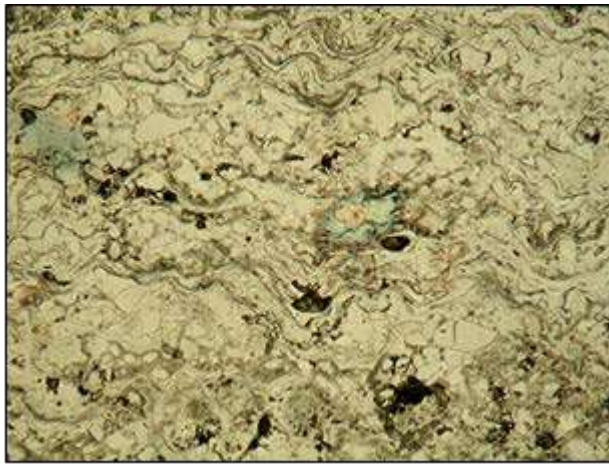


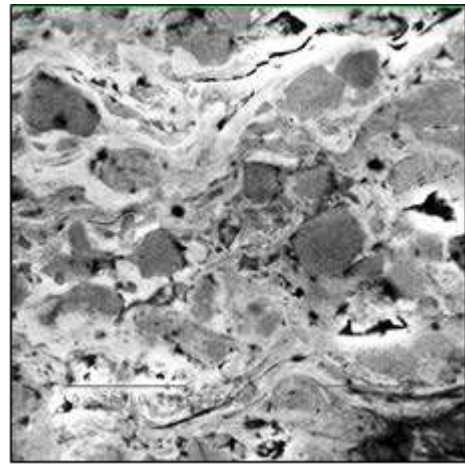
Рисунок 3.17 – Зовнішній вигляд вихідного порошку $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$; а $\times 1010$; б $\times 2020$

Таблиця 3.7 – Результати металографічних досліджень покриттів отриманих з порошку $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$

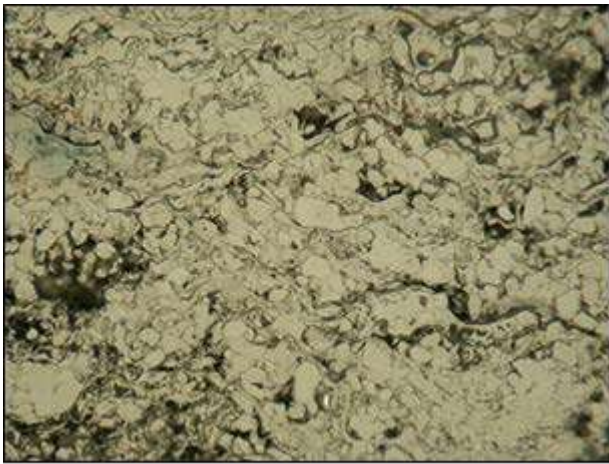
№ режиму	Товщина покриттів, мкм	Пористість, об. %	Об'ємна частка ламелей, %	Інтегральна мікротвердість ($\text{HV}_{0,5}$), МПа
1	400	0,7...1,3	18...22	7000...13240
2	375	9...13	15...18	7410...8450
3	375	1...4	22..24	7360...9270



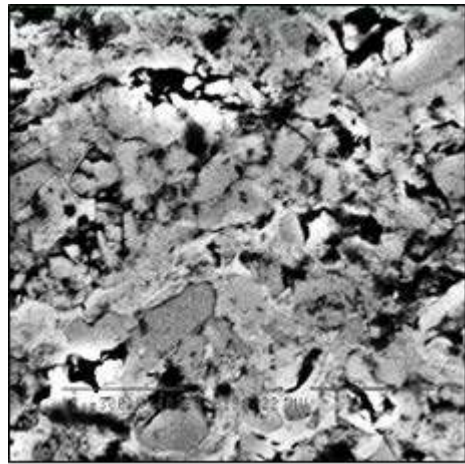
а



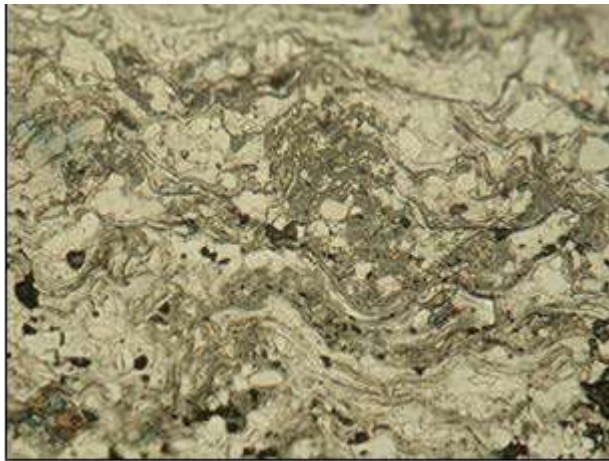
б



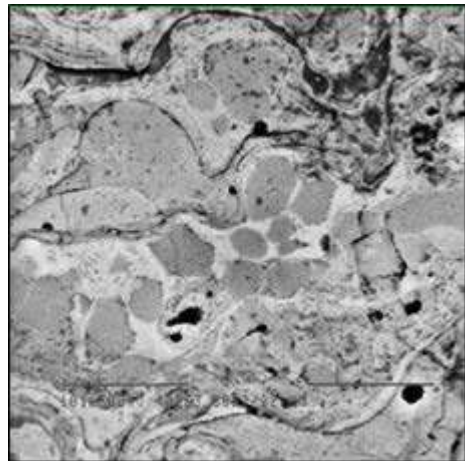
в



г

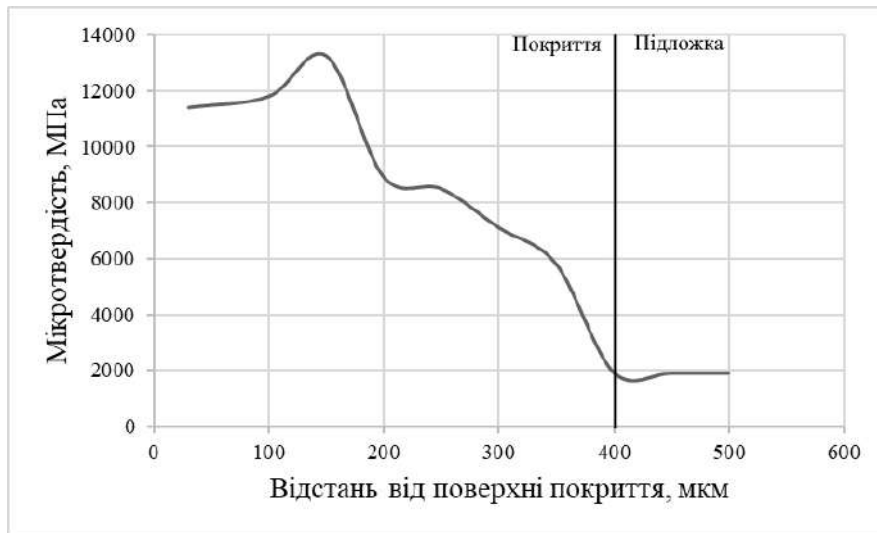


д



е

Рисунок 3.18 – Мікроструктура покриттів $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ отриманих на режимах 1 (а, б), 2 (в, г) та 3 (д, е); а, в, д $\times 800$; б, г, е $\times 4200$



а



б



в

Рисунок 3.19 – Зміна інтегральної мікротвердості покриттів $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, напилених на режимах: а – режим 1; б – режим 2, в – режим 3.

Виконано детальні електронно-мікроскопічні дослідження особливостей структури отриманих покриттів методом ТЕМ. Покриття, отримані на режимі 2 в подальшому не досліджувалися через високу пористість. В обох випадках чітко виявлена шарувата структура областей карбідних частинок і матричного металу в безпосередній близькості від межі «карбід-матриця». У центрі карбідної частинки знаходиться вищий карбід Cr_3C_2 , навколо якого сформовані поля карбіду Cr_7C_3 і оксиду Cr_2O_3 , відзначається міграція вуглецю від карбідних частинок в NiCr матрицю з утворенням в ній дисперсних частинок вторинних карбідів.

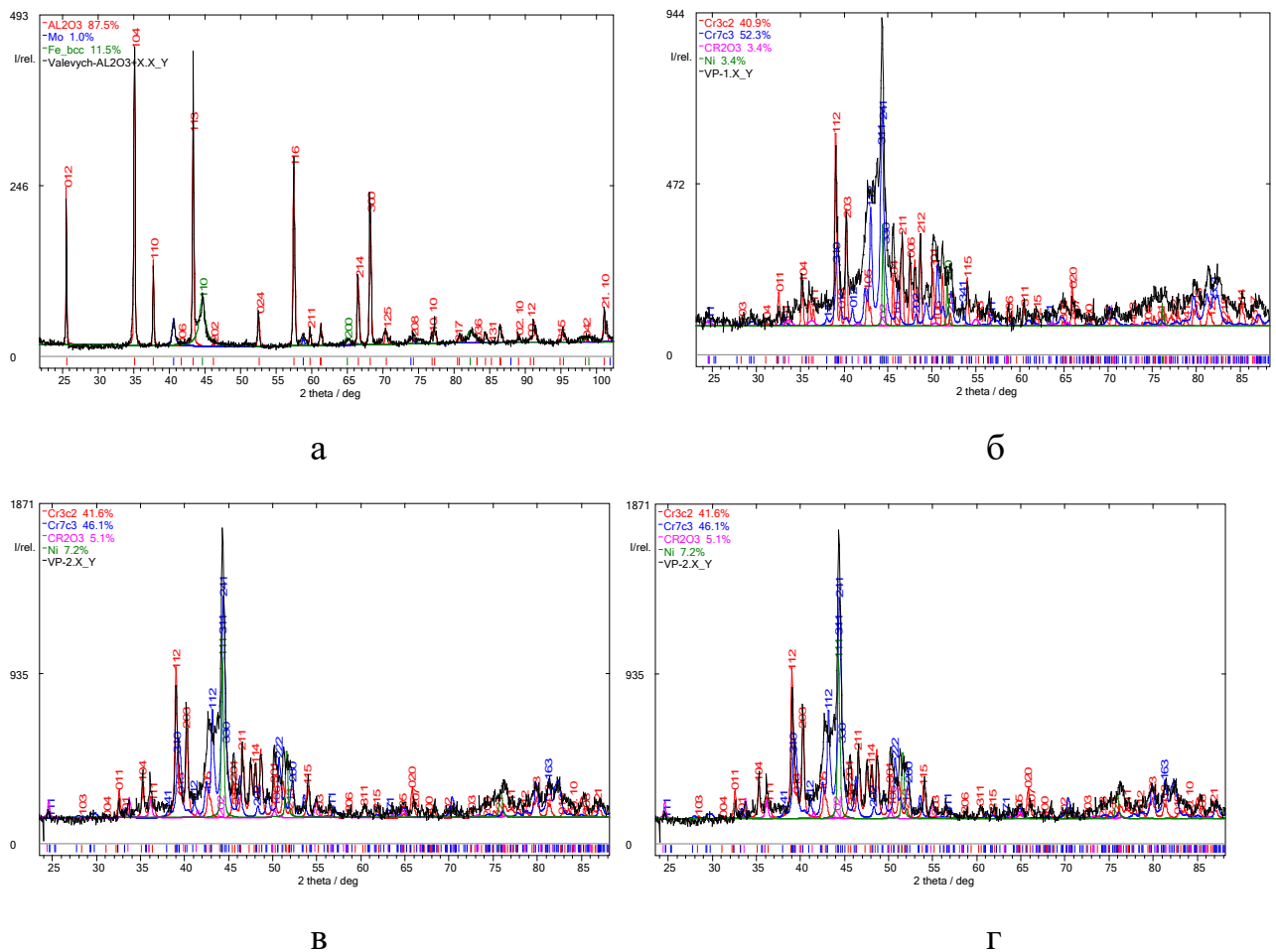


Рисунок 3.20 – Рентгенограми покриттів: а - вихідний порошок; б-г - покриття, напилені на режимах 1-3.

У покриттях, напилених на режимі 1 (рис. 3.21, 3.22, табл. 3.8), в NiCr матриці було виявлено підвищення концентрації вуглецю та утворення

вторинних карбідних частинок із середнім розміром близько $d_{\text{ч}} \sim 0,0475$ мкм (47,5 нм). Відстань між частинками вторинних карбідів (λ) не більше 190 нм. Щільність дислокацій (ρ) в обсязі ламелей NiCr матриці склала $\rho \sim 2 \times 10^{10}$ см⁻², на кордоні «ламель-ламель» $\rho \sim 4 \times 10^{10}$, на межі «карбід-ламель» $\rho \sim (5 \dots 6) \times 10^{10}$ см⁻². Встановлено, що товщина ламелей в цьому випадку $D_z = 1,5$ мкм, а середній розмір субструктури NiCr матриці 247 нм.

У зразках покриття, напиленого на режимі 3 (рис. 3.23, 3.24, табл. 3.8), в NiCr матриці було виявлено більш значне підвищення концентрації вуглецю і, як наслідок, більші частки вторинних карбідів із середнім діаметром $d_{\text{ч}} \sim 0,0765$ мкм (76,5 нм). Відстань (λ) між границями вторинних карбідів склало не більше 90 нм. Відзначено утворення значних градієнтів дислокаційної щільності. Якщо щільність дислокацій в об'ємі NiCr ламелей склала $8 \dots 9 \times 10^9$ см⁻², а на кордоні «ламель-ламель» $\rho \sim 8 \times 10^{10}$ см⁻², то на кордонах «карбід-ламель» за рахунок утворення більш масивних прошарків з Cr_7C_3 і Cr_2O_3 щільність дислокації досягла значень $\rho \sim 9 \times 10^{11}$ см⁻². Крім підвищення скалярної дислокаційної щільності в даному зразку було відзначено формування протяжних дислокаційних скупчень - потенційних джерел утворення тріщин. Крім того, в разі покриття, напиленого на режимі 3, відзначається подрібнення структури і субструктури. Середній розмір зерна NiCr матриці $D_z = 1,25$ мкм, а середній розмір субструктури не більше 200 нм.

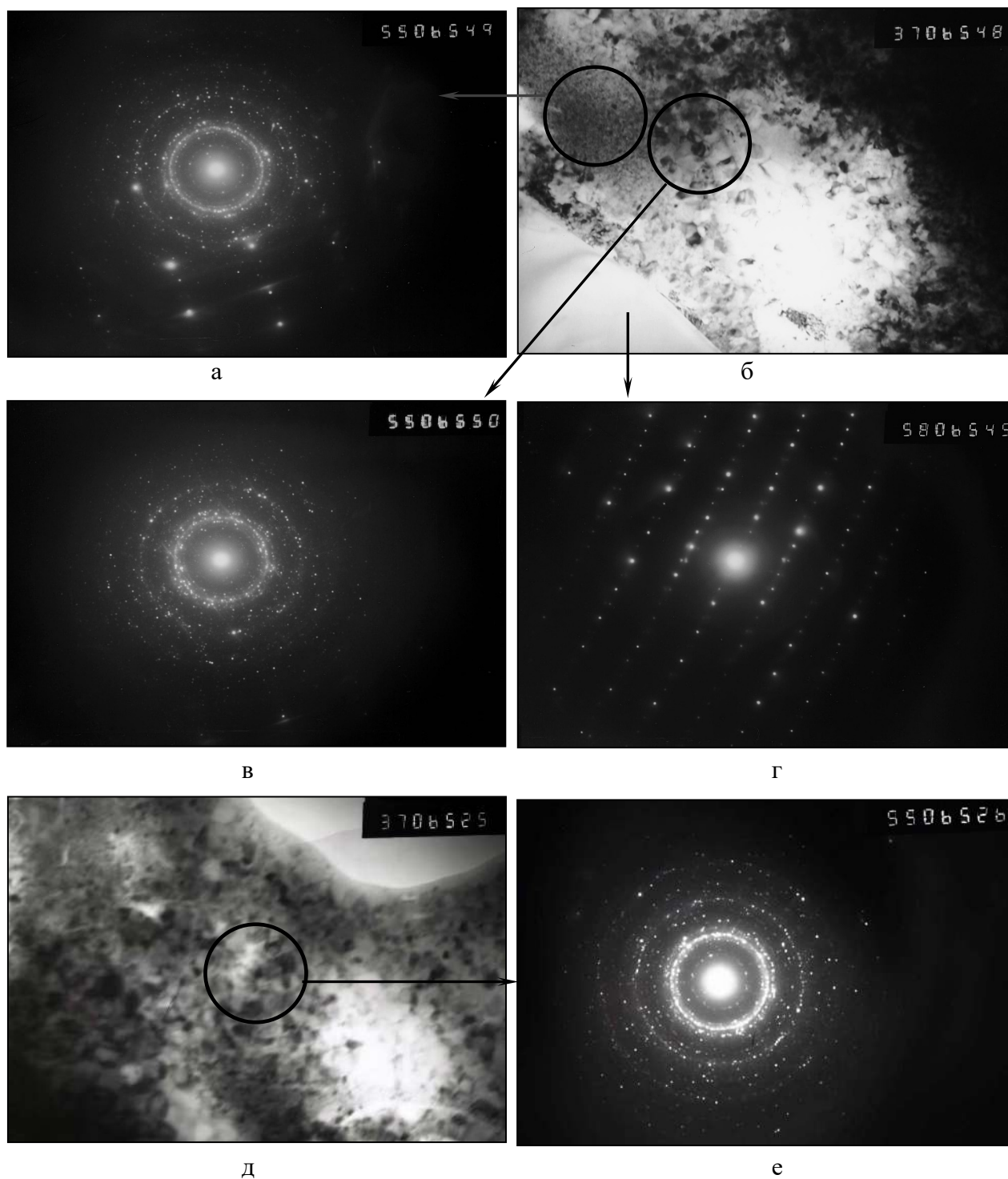


Рисунок 3.21 – Результати мікродифрактографічних досліджень покриттів Cr_3C_2 - NiCr (режим 1) на відстані $\delta \sim 40$ мкм від підкладки (б, д - $\times 37000$)



а



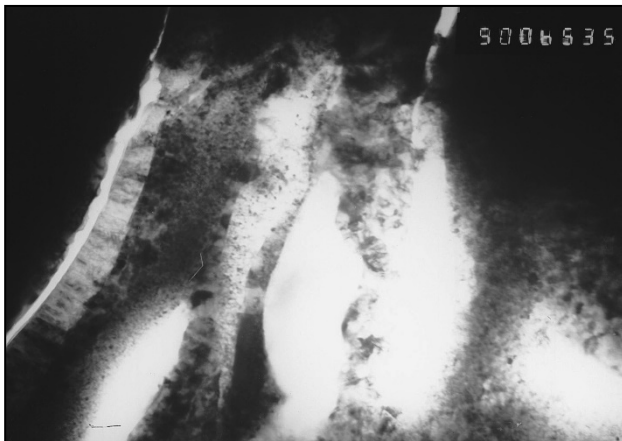
б



в



г



д



е

Рисунок 3.22 – Структура покриттів $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ (режим 1) на відстані $\delta \sim 200 \dots 400$ мкм від підкладки (а $\times 50000$; б, в $\times 37000$; г, д $\times 50000$; е $\times 37000$)

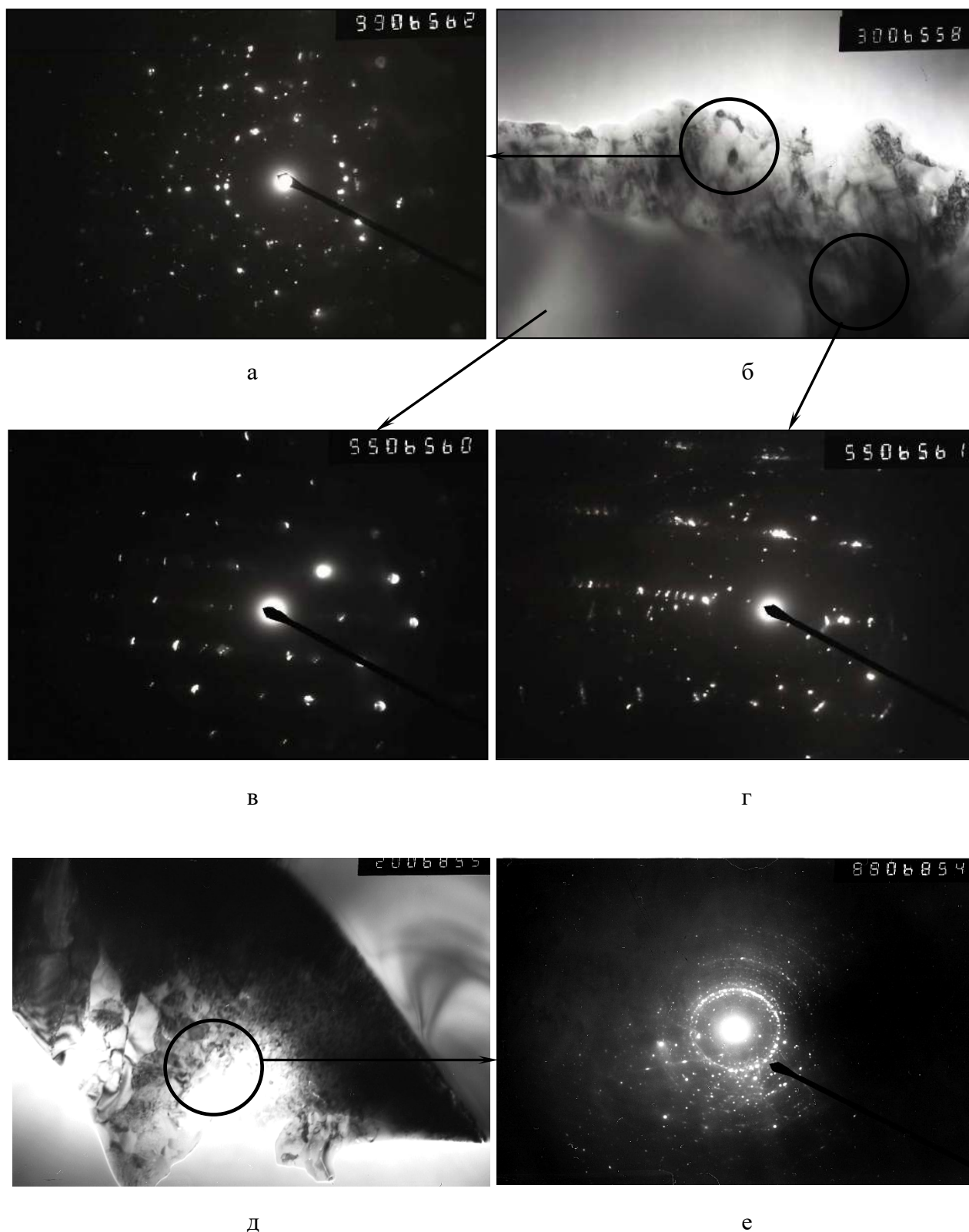
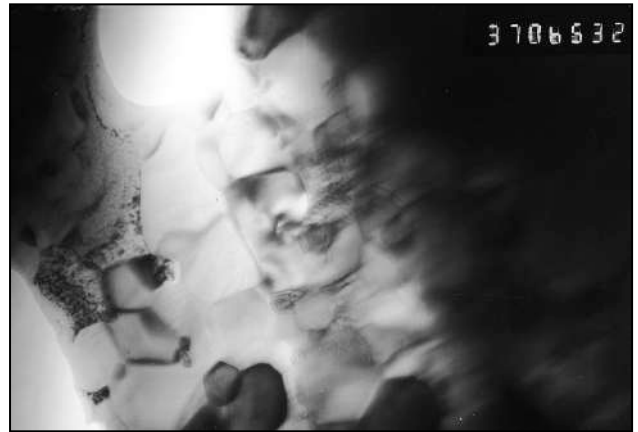


Рисунок 3.23 – Результати мікродифрактографічних досліджень покриттів Cr_3C_2 - NiCr (режим 3) на відстані $\delta \sim 100 \dots 200$ мкм від підкладки (б, д - $\times 37000$)



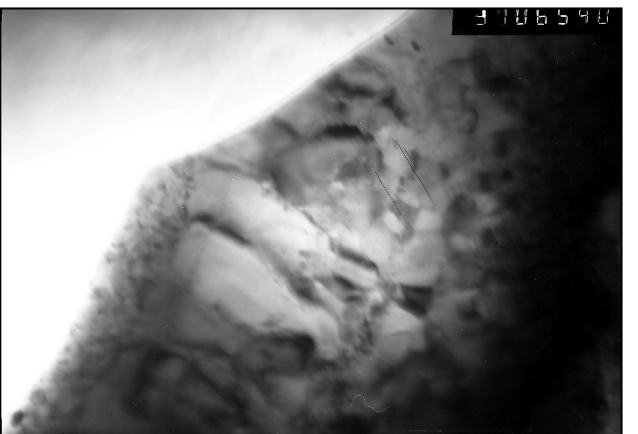
а



б



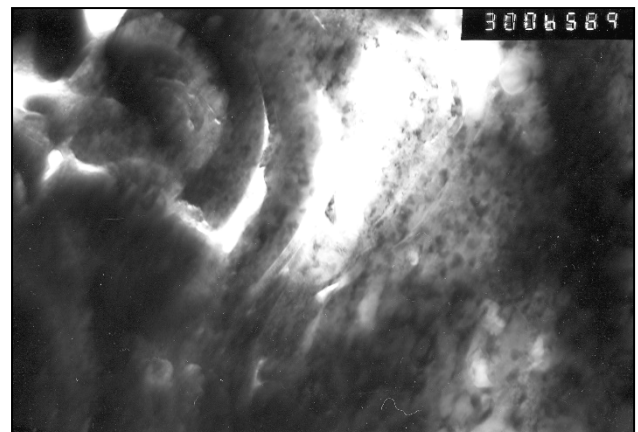
в



г



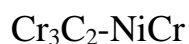
д



е

Рисунок 3.24 – Структура покриттів $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ (режим 3) на відстані $\delta \sim 200 \dots 300$ мкм від підкладки (а $\times 50000$; б, в $\times 37000$; г, д $\times 50000$; е $\times 37000$)

Таблиця 3.8 – Структурні параметри покриттів отриманих з порошку



Структурні параметри	Режим 1	Режим 3
Фазовий склад	$\text{Cr}_3\text{C}_2 \sim 49\%$ $(\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3) \sim 26\%$ Матриця (Ni-Cr): ламелі $\sim 22\%$ Частинки (не розпл.) $\leq 3\%$	$\text{Cr}_3\text{C}_2 \sim 32\%$ $(\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3) \sim 40\%$ Матриця (Ni-Cr): ламелі $\sim 22...24\%$ Частинки (не розпл.) $\leq 1\%$
HV _{0,5} , МПа	7100...13240	7360...9270
D _з , мкм	1,5...3,5	1,0...2,0
d _c , мкм	0,1...0,3	0,2...0,3
d _ч , мкм	1,0...10 (Cr ₃ C ₂) 0,01...0,05 (Cr ₇ C ₃ + Cr ₂ O ₃)	1,0...10 (Cr ₃ C ₂) 0,015...0,08 (Cr ₇ C ₃ + Cr ₂ O ₃)
λ, мкм	1,0...10 (Cr ₃ C ₂) 0,1...0,19 (Cr ₇ C ₃ + Cr ₂ O ₃)	1,0...10 (Cr ₃ C ₂) 0,07...0,09 (Cr ₇ C ₃ + Cr ₂ O ₃)
ρ, см ⁻² (покрыттие)	2×10 ¹⁰ (ламель) 4×10 ¹⁰ (ламель/ламель) (5...6)×10 ¹⁰ (карбід/ламель)	(8...9)×10 ⁹ (ламель) 8×10 ¹⁰ (ламель/ламель) 9×10 ¹¹ (карбід/ламель)
ρ, см ⁻² (лінія розд.)	4...5×10 ¹⁰	6...7×10 ¹⁰
ρ, см ⁻² (підкладка сталь 3)	1...2×10 ¹⁰	1...2×10 ¹⁰

Результати дослідження показали, що застосування режиму 1 при детонаційному напиленні металокераміки $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ є рекомендованим. Такі покриття відрізняються нижчим вмістом ламелей, ступенем дисоціації карбідних частинок та нижчою пористістю в порівнянні з режимом 3. Дослідженнями на трансмісійному електронному мікроскопі показано, що при переході від режиму 1 до режиму 3: зменшується (в 1,5 рази) об'ємна частка карбіду Cr_3C_2 (від 49% до 32%) при збільшенні (1,54 рази) складової ($\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) - від 26% до 40% при деякому укрупненні (в 1,2 рази) субструктури. Покриттям, отриманим на режимі

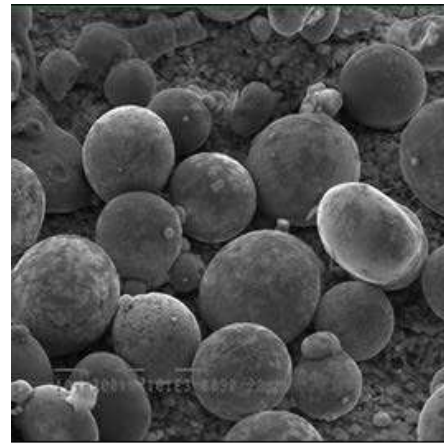
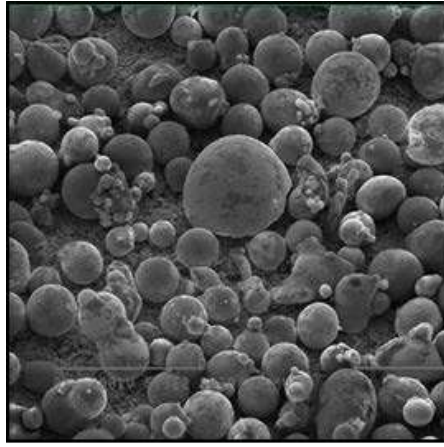
З характерно також формування протяжних дислокаційних скупчень на кордонах «карбід-ламель» за рахунок утворення прошарків з Cr_7C_3 і Cr_2O_3 при підвищенні щільності дислокації від $\rho \sim (5\dots6) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ до $\rho \sim 9 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, в порівнянні з покриттями отриманими на режимі 1. При цьому градієнти по щільності дислокації від $(8\dots9) \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ в об'ємі NiCr ламелей до $\rho \sim 8 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ по їх границям і $\rho \sim 9 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ по межах карбід/ламель - максимальні, що повинно призводити до підвищення рівня локальних внутрішніх напружень - потенційних джерел утворення тріщин [84].

Таким чином, використання режиму 1 призводить до формування більш рівномірної структури, що має забезпечувати високі показники механічних властивостей.

3.4 Покриття на основі Ni-Cr-Si-B

Покриття з порошків самофлюсуючого сплаву системи Ni-Cr-Si-B використовуються для захисту поверхонь від кавітаційного, фретингового та ерозійного зношування в умовах підвищених температур до 820 °С. Покриття мають високу корозійну стійкість. Прикладами застосування покриттів Ni-Cr-Si-B є: рукава насосів, поршневі кільця, інструменти для кування, плунжери скляних форм та ін [85-89].

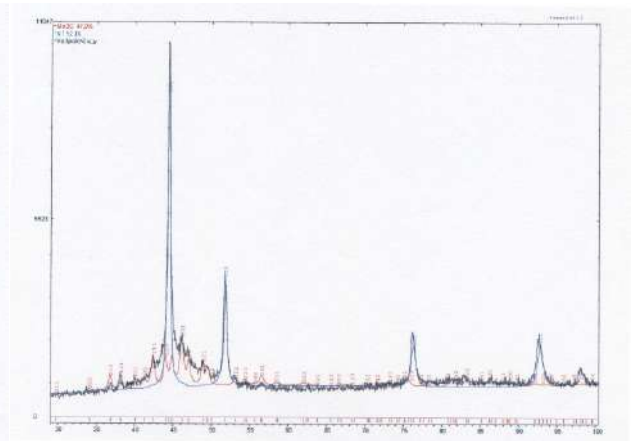
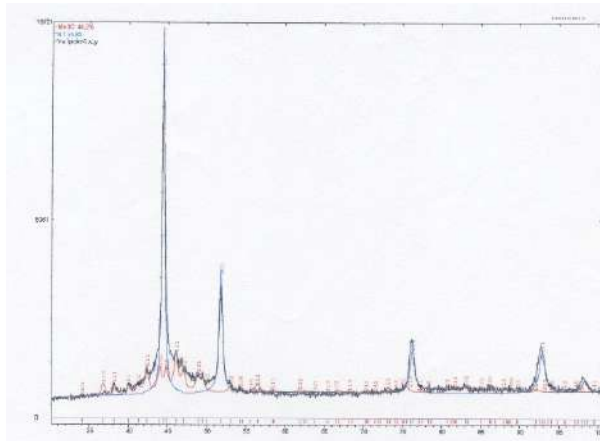
Проведено металографічні та рентгенографічні дослідження покриттів, отриманих з порошків Ni-Cr-Si-B (рис. 3.25). Режими напилення представлено в таблиці 2.4



а

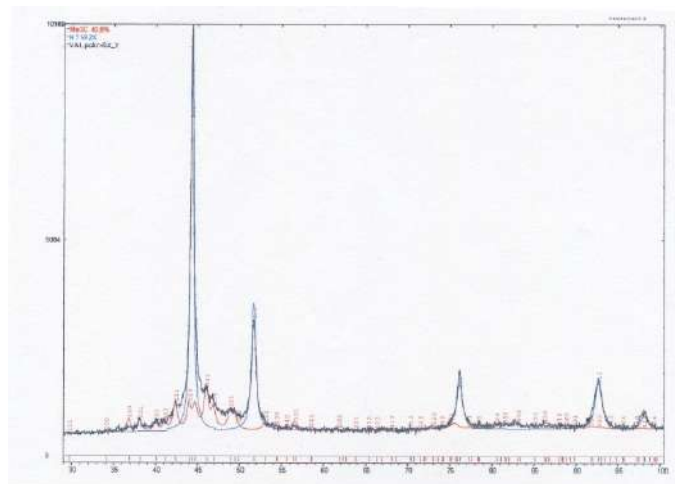
б

Рисунок 3.25 – Загальний вигляд вихідного порошку Ni-Cr-Si-B; а×503; б×1010



а

б



в

Рисунок 3.26 – Рентгенограми покриттів, отриманих з порошку Ni-Cr-Si-B на режимах: а – режим 1; б – режим 2, в – режим 3.

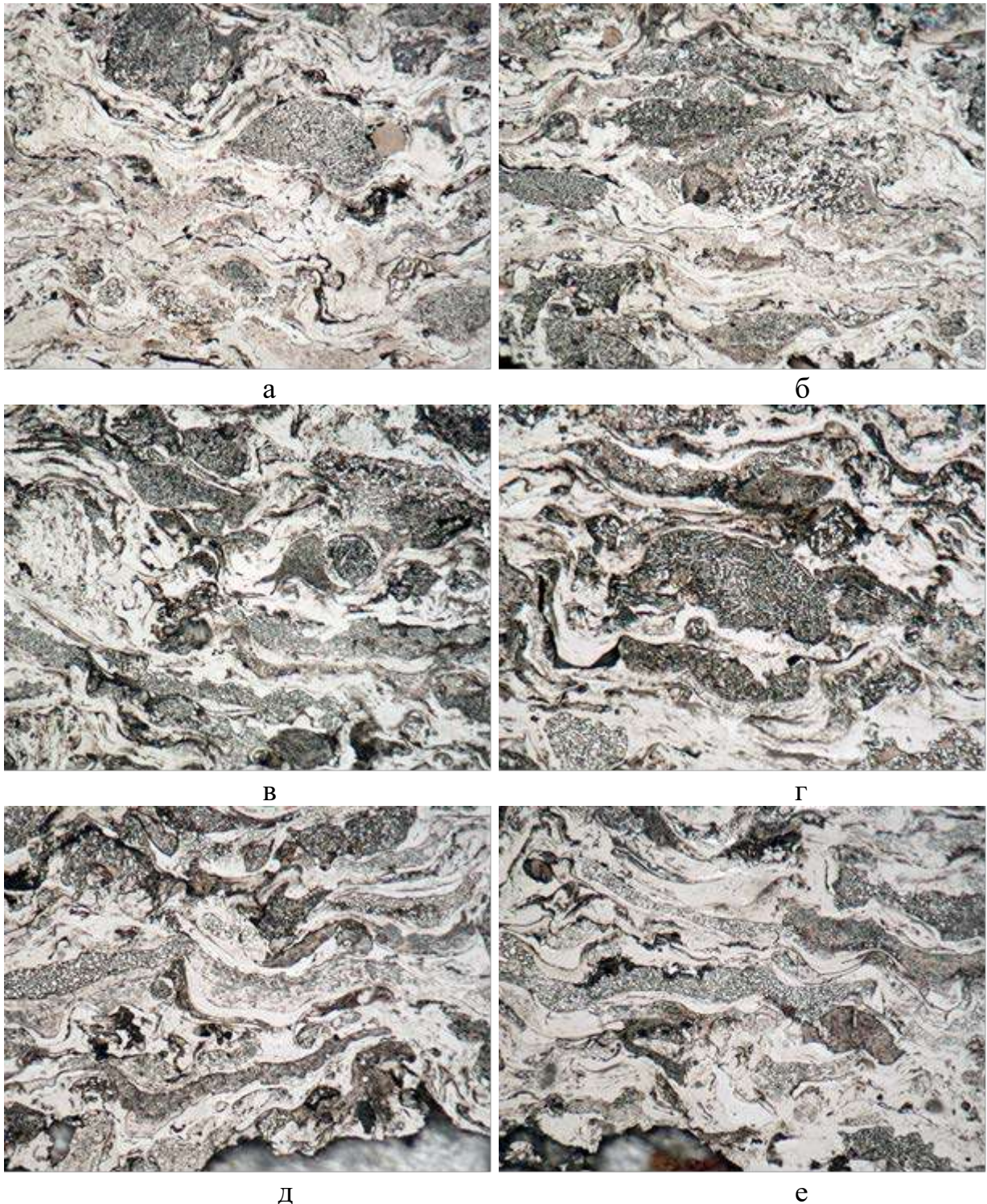


Рисунок 3.27 – Мікроструктура покриттів Ni-Cr-Si-B, отриманих на режимах 1 (а, б), 2 (в, г) та 3 (д, е); $\times 800$

Методом рентгеноструктурного фазового аналізу встановлено (рис. 3.26), що вихідний порошок складається з твердого розчину на основі нікелю і хрому, що містить боридні, силіцидні і карбідні фази в чистому вигляді, а також інтерметаліди і карбобориди в невеликій кількості. Основу вихідного порошку

складають: Ni - 41, 7 мас.%, складний карбід типу Me_3C - 41, 4 мас.% і інтерметалід Ni_3Fe 16,9 мас.%, можлива присутність незначної кількості Al. Точна його ідентифікація ускладнена через накладення ліній Al на лінії інших фаз.

Проведеними дослідженнями показано, що напилення із застосуванням режиму 1 призводить до формування покриття (рис. 3.27 а, б) товщиною (δ) ~ до 125 мкм з інтегральною мікротвердістю ($HV_{0,5}$) порядку 3620-4410 МПа (рис. 3.28). Об'ємна частка (V_d) ламелей в покритті 1 становить $\approx 65\%$ при 25% нерозплавлених частинок і 10% інших структурних складових. Пористість такого покриття знаходиться на рівні 2,8-3,0%.

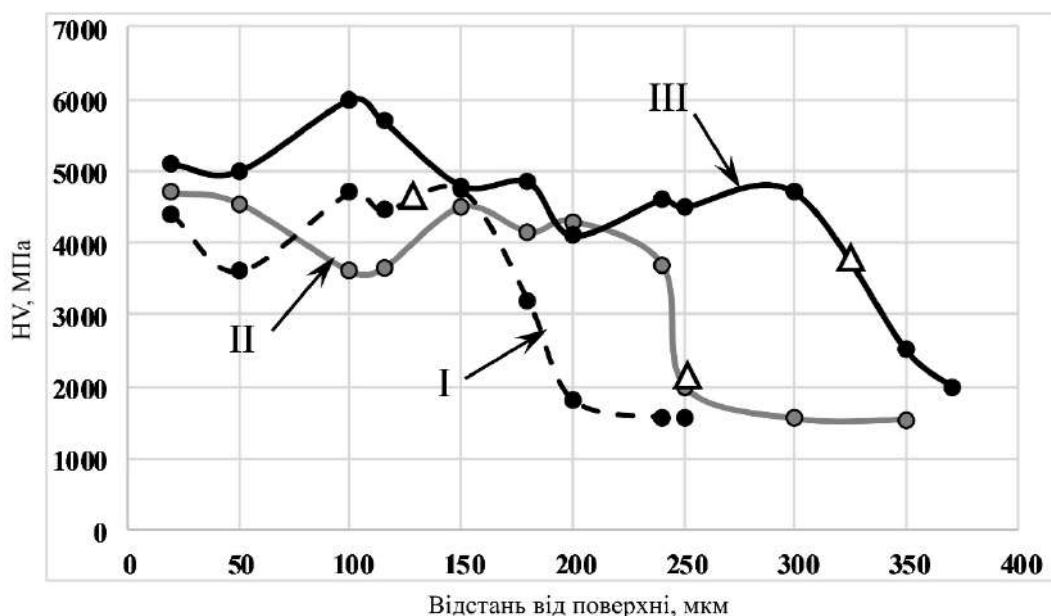


Рисунок 3.28 – Інтегральна мікротвердість покриттів, отриманих з порошку Ni-Cr-Si-B; I – режим 1, II – режим 2, III – режим 3; Δ - лінія розподілу покриття-підкладка

При збільшенні часу перебування порошку в середовищі газової суміші, а тому і ступені нагріву, за рахунок зміни співвідношення довжини до діаметра ствола гармати (l/d) до 330/20 мм (режим 2) формується покриття завтовшки (δ) ~ до 250 мкм (рис. 3.27, в г). Значення інтегральної мікротвердості перебувають у рівні 3620-4730 МПа, що у 10 % вище, ніж при режимі 1 (рис. 3.28). Об'ємна

частка (V_d) ламелей у покриттях напилених на режимі 2 становить $\approx 70\%$ при 20% нерозплавлених частинок та 10% інших структурних складових, табл. 1.2.5. Пористість покриттів зменшується \sim у 2 рази порівняно з покриттями напиленими на режимі 1 і становить 1,0-1,5%.

Напилення досліджуваного порошку при використанні режиму 3 призводить до формування покриття (рис. 3.27 в, г) товщиною (δ) \sim до 325 мкм. Інтегральна мікротвердість становить 3810-5930 МПа, що на $\sim 25\%$ вище, ніж при режимі 1 (рис. 3.28). Об'ємна частка (V_d) ламелей в покриттях 3 складає $\approx 75\%$ при 15% нерозплавлених частинок і 10% інших структурних складових. Пористість покриття є низькою і знаходиться на рівні 0,8-1,0%.

На рентгенограмах покриттів, напилених на режимах 1-3 виявлено наявність наступних фаз: твердого розчину на основі Ni-Cr-Si-B, боридів нікелю Ni_3B і хрому CrB і Cr_5B_5 , в невеликій кількості силіциду нікелю Ni_5Si_2 і карбїду хрому Cr_7C_3 . Значних змін фазового складу між покриттями не виявлено. Для всіх досліджуваних покриттів, в порівнянні з рентгенограмою вихідного порошку, характерна наявність галло в інтервалі $37^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, що свідчить про аморфно-нанокристалічний стан матриці покриттів, пов'язаний з високими швидкостями охолодження (до 107 К/с), характерного для багатокамерного детонаційного методу напилення. Це також підтверджується даними растрової електронної мікроскопії.

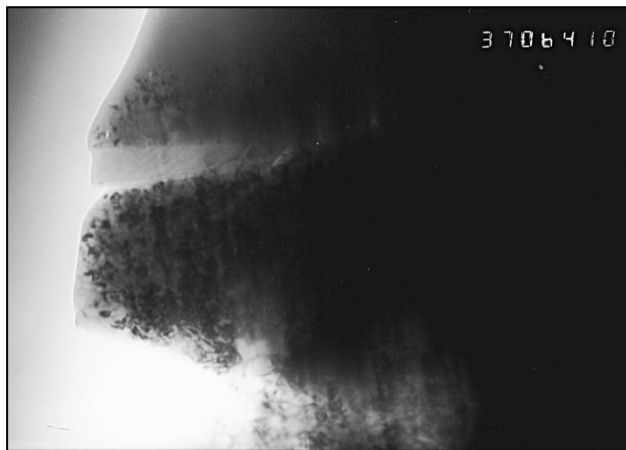
Проведено дослідження структури покриттів, отриманих на режимах 1 та 3 методом трансмісійної електронної мікроскопії. Результати показали наступні параметри структури покриттів, отриманих при використанні режиму 3: товщина покриття $\delta \sim 325$ мкм; $HV_{0,5} = 3800 \dots 5930$ МПа, розміри частинок $d_c \sim 0,01 \dots 0,03$ мкм; щільність дислокацій в покритті $\rho \sim (3 \dots 4) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, у лінії сплавлення - $\rho \sim (5 \dots 6) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ при рівномірному її розподілі як по межах, так і в обсязі структурних складових (рис. 3.29).



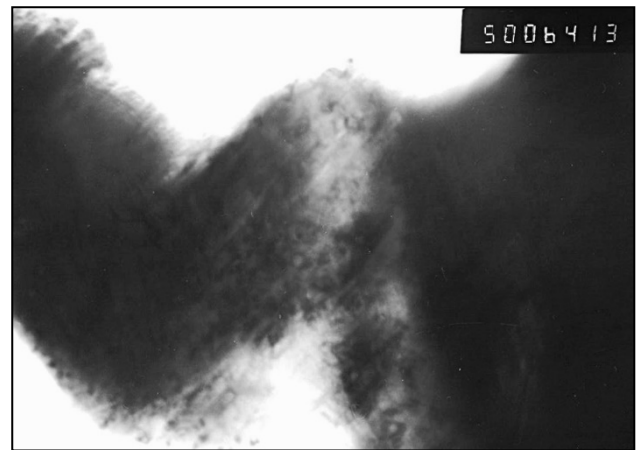
а



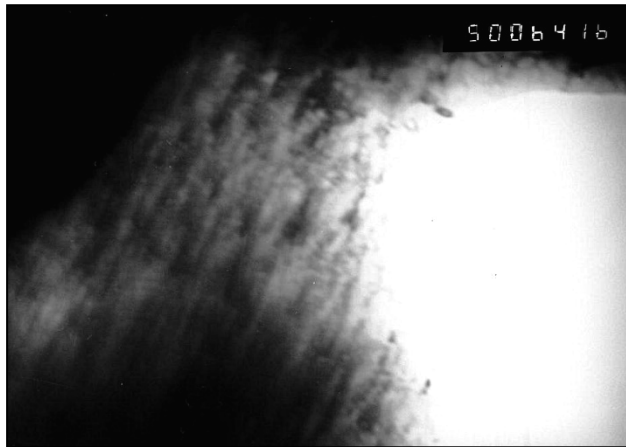
б



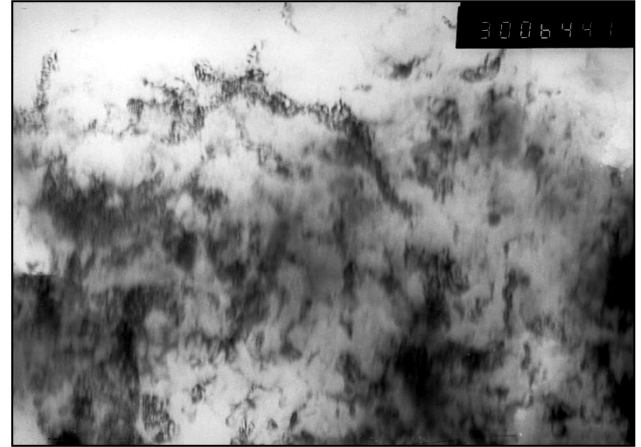
в



г



д



е

Рисунок 3.29 – ТЕМ дослідження покриттів Ni-Cr-Si-B, режим 3; а, б $\times 50000$; в $\times 37000$; г, д $\times 50000$; е $\times 30000$

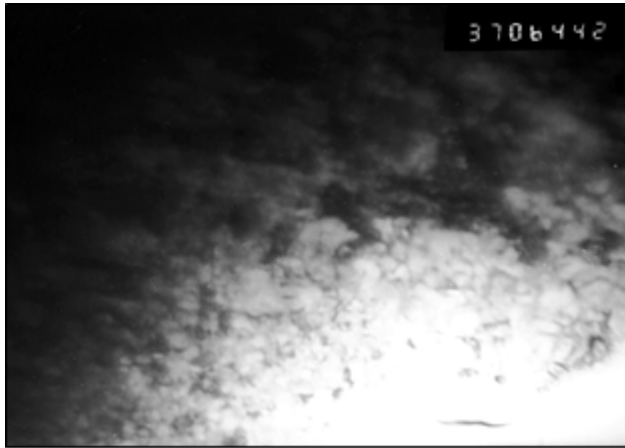
Покриття отримані напиленням на режимі 1 характеризуються наступними параметрами: товщина покриття $\delta \sim 125$ мкм; $HV_{0,5} = 3620 \dots 4410$ МПа; розміри частинок зміцнюючих фаз $d_{ч} \sim 0,01 \dots 0,06$ мкм і формування градієнта щільності

дислокацій $\Delta\rho$: від $\rho \sim (2...3) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ до $\rho \sim (6...7) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (рис. 3.30).
 Результати дослідження структури обох покриттів представлено в таблиці 3.9.

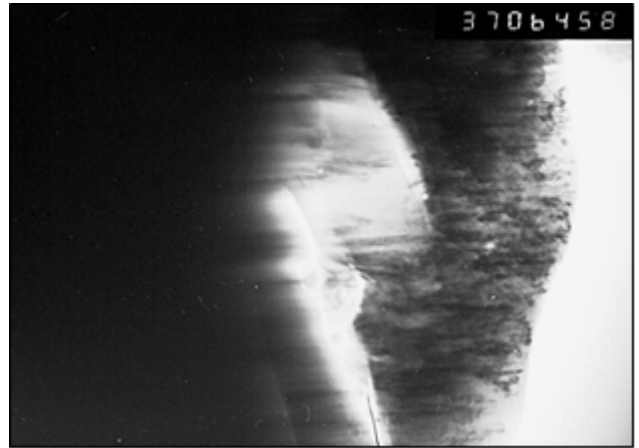
Таблиця 3.9 – Структурні параметри покриттів отриманих з порошку Ni-Cr-Si-B

Структурні параметри	Режим 1	Режим 3
Фазовий склад	Ламелі ~ 65% Нерозплавлені частинки ~ 25%	Ламелі ~ 75% Нерозплавлені частинки ~ 15%
HV _{0,5} , МПа	5790...9270	4060...13910
D ₃ , мкм	6...30	4...20
d _c , мкм	0,4...0,8	0,2...0,4
d _ч , мкм	0,01...0,06	0,01...0,03
λ , мкм	0,02...0,1	0,02...0,05
ρ , см ⁻² (покриття)	$2...3 \times 10^{10} / 6...7 \times 10^{10}$	$3...4 \times 10^{10} / 5 \times 10^{10}$
ρ , см ⁻² (лінія розд.)	$6...7 \times 10^{10}$	$5...6 \times 10^{10}$
ρ , см ⁻² (підкладка- сталь 3)	$1...2 \times 10^{10}$	$1...2 \times 10^{10}$

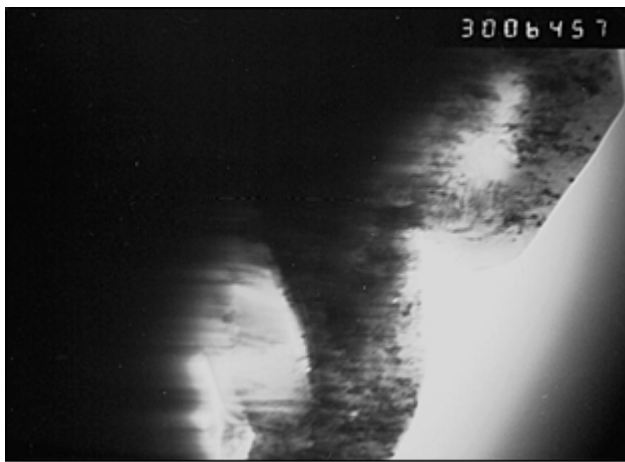
Таким чином, проведеними дослідженнями покриттів показано, що режим 3 є рекомендованим для формування більш сприятливого для забезпечення необхідних механічних властивостей структурно-фазового стану матеріалу покриття, де відмічається більш високі об'ємна частка ламелей і інтегральна мікротвердість, а також нижча пористість в поєднанні зі значним ступенем аморфізації Ni-Cr матриці, а також менший (в 2 рази) розмір субзеренної структури і розмір часток фазових виділень (в 1,8 рази). При режимі 1 формуються градієнти щільності дислокацій від 2 до $7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [90].



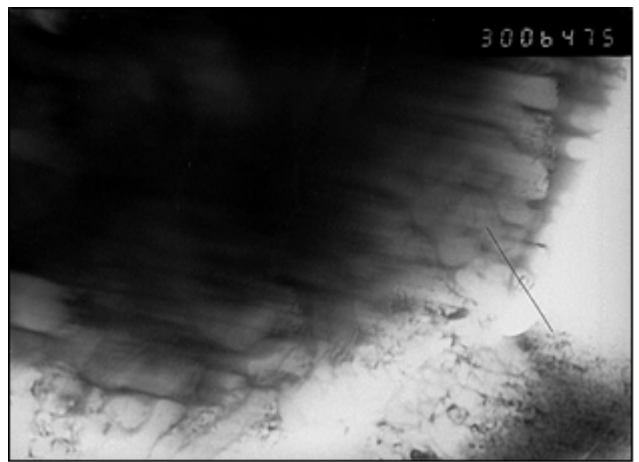
а



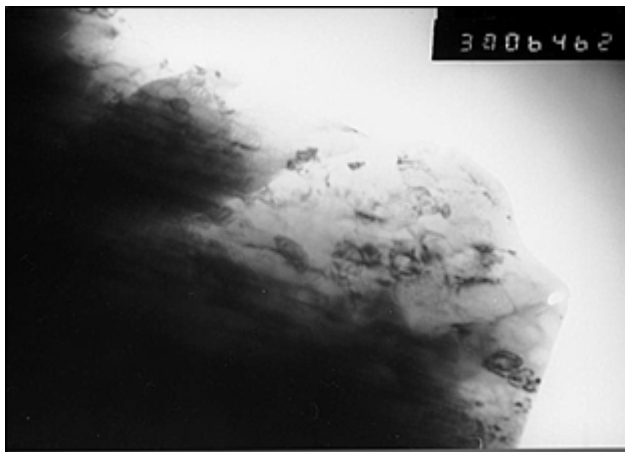
б



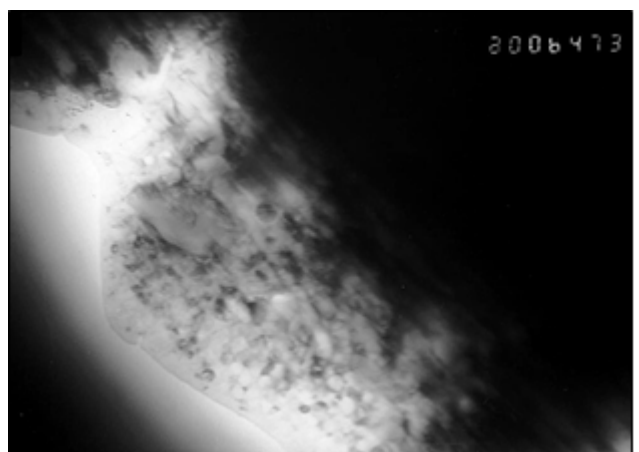
в



г



д



е

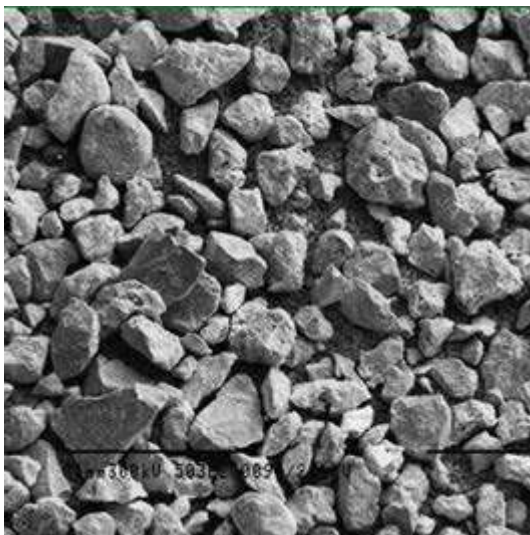
Рисунок 3.30 – ТЕМ дослідження покриттів Ni-Cr-Si-B, режим 1; а, б $\times 37000$;
в, г, д $\times 30000$; е $\times 20000$

3.5 Покриття на основі WC-Co-Cr

Покриття, отримані з порошків WC-Co-Cr зазвичай характеризуються високою стійкістю до зносу та корозії при роботі у водних розчинах та суспензіях при температурах до 500 °С, а також високою кавітаційною стійкістю. Завдяки цим параметрам, покриття WC-Co-Cr використовуються для нанесення покриттів на ротори двигунів, бурове обладнання, гідроелектричні бігуни та устаткування паперової промисловості [91-94].

Досліджено вплив технологічних параметрів багатокамерного детонаційного напилення металокерамічного порошку WC-Co-Cr на зміни структурно-фазового стану (D_3 , $HV_{0,5}$, фазові утворення), хімічного складу за глибиною (δ) газотермічних покриттів. Режими напилення представлено в таблиці 2.5

В якості вихідного матеріалу для детонаційного напилення застосовувався композиційний порошок Amperit 554.074 (86%WC+10%Co+4%Cr) з розміром частинок (d_{ch}) $\approx 15...45$ мкм. Зовнішній вигляд порошку представлений на рис 3.31. Напилення проводилося на підкладки виготовлені зі сталі 3.



а



б

Рисунок 3.31 – Зовнішній вигляд порошку WC-Co-Cr, а×503; б×1010

Дослідження структури показали, що покриття отримані на режимах 1-3 складаються з карбідних частинок діаметром ($d_{ч}$) від 0,1 до 1,5 мкм і прошарків Co-Cr матриці з товщиною до 0,5 мкм. Результати аналізу пористості та мікротвердості покриттів представлені в табл. 3.10. Структура покриттів представлена на рисунку 3.32.

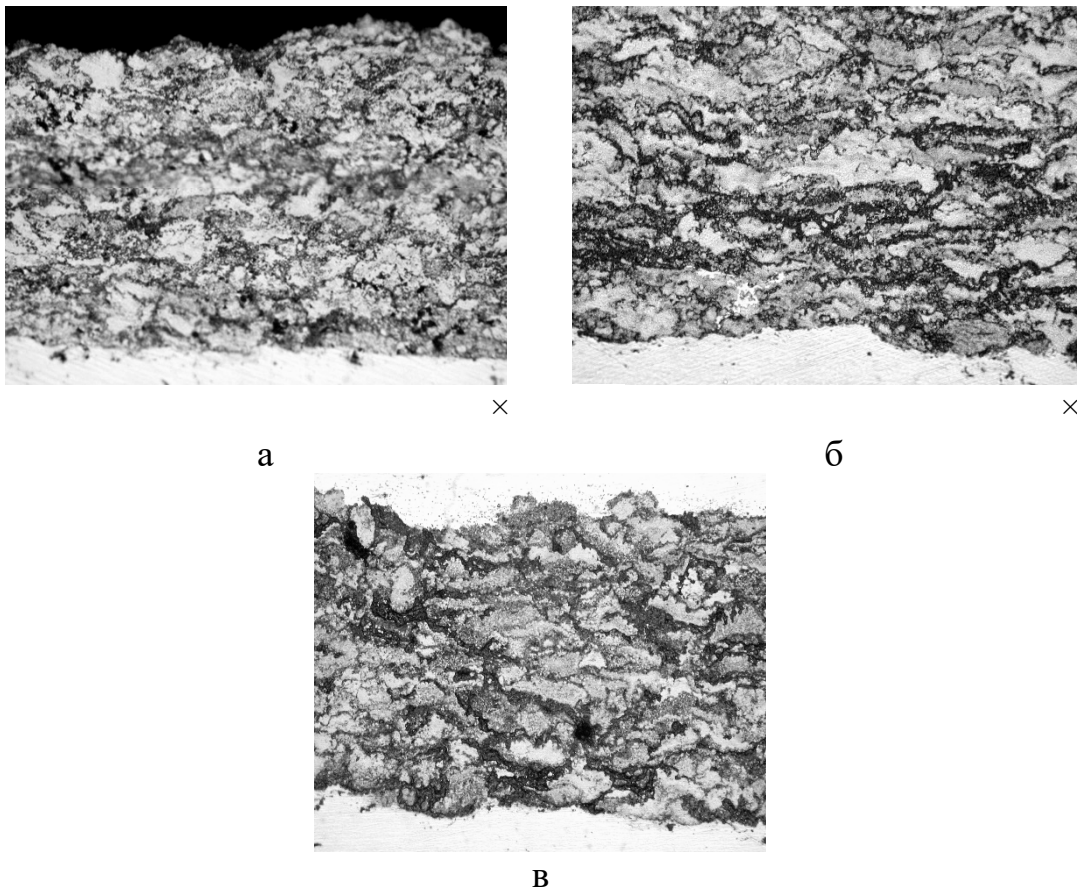


Рисунок 3.32 – Мікроструктура покриттів, отриманих з порошку WC-Co-Cr, отриманих на режимах: а – режим 1, б – режим 2, в – режим 3; $\times 400$.

Проведено рентгеноструктурні дослідження порошку та отриманих покриттів (рис. 3.33). У вихідному порошку WC - основна фаза (більше 80%), виявлено до 12-14% фази Co_3W_3C , присутність якої, очевидно, є результатом процесу спікання вихідного порошку на стадії виготовлення, решта - Co-Cr металева матриця .

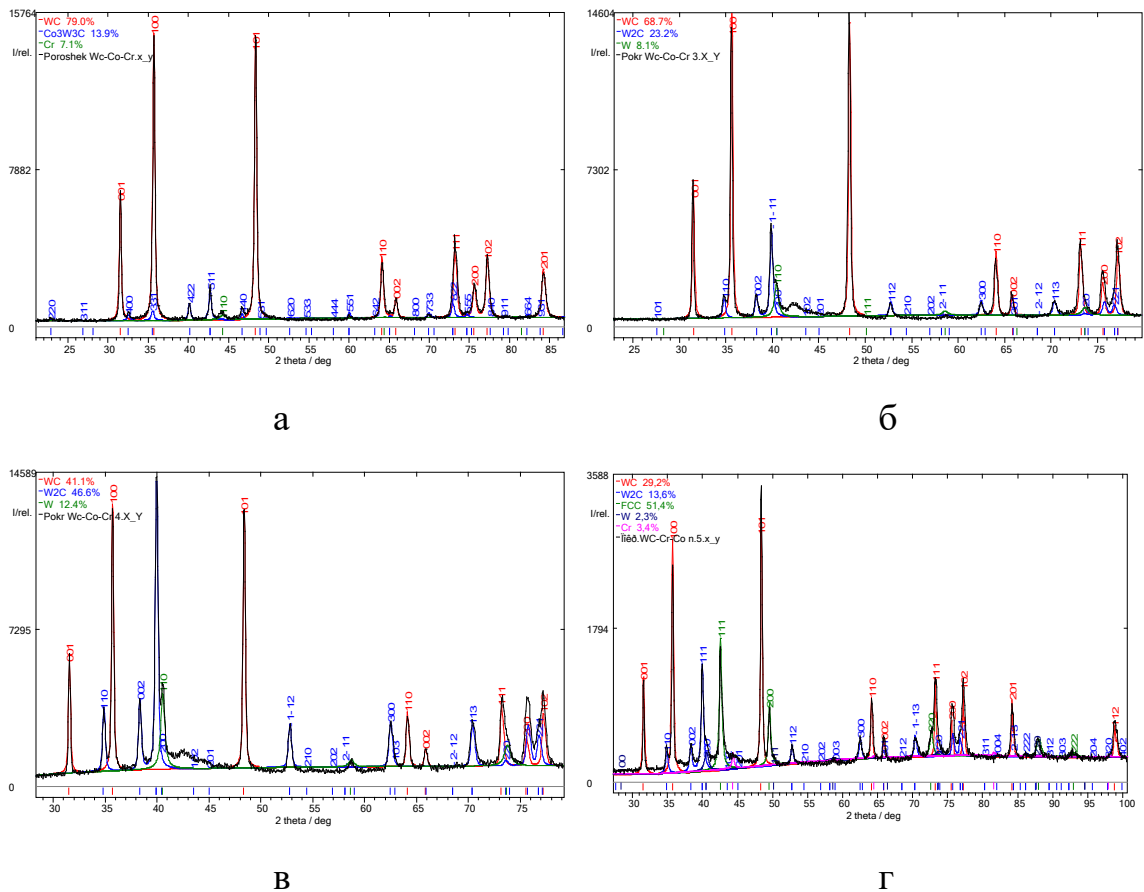


Рисунок 3.33 – Рентгенограми вихідного порошку WC-Co-Cr (а) та покриттів отриманих на режимах 1-3 (б-в)

Таблиця 3.10 – Результати світлової металографії та дюрOMETричного аналізу покриттів з порошку WC-Co-Cr

№ режиму	Максимальна товщина покриття, мкм	Пористість, %	Інтегральна мікротвердість (HV _{0,5}), МПа
1	450	1...2	5540...11600
2	300	2...3	4060...13910
3	300	1...2	4060...10990

У процесі напилення відбувається суттєве перетворення фазового стану системи WC-Co-Cr, результатом якого є фазовий склад покриттів, представлений у таблиці 3.11. Слід зазначити, що в результатах РСФА не виявляються фази, що

містять Co або Cr , що обумовлено аморфно-нанокристалічним станом Co-Cr матриці внаслідок високих швидкостей охолодження напилюваного матеріалу в умовах детонаційного напилення ($\approx 10^6$ °C/с).

Таблиця 3.11 – РСФА покриттів, отриманих з порошку WC-Co-Cr

№ режиму	Вміст фаз, % мас.			
	WC	W ₂ C	W	WC _{1-x}
1	68,7	23,2	8,14	Сліди
2	41,09	46,56	12,35	Сліди
3	29,16	13,63	2,34	51,42

Дослідженнями встановлено, що фазовий склад отриманих на режимах 1-3 покриттів значно відрізняється як між собою, так і від фазового складу вихідного порошку. У покриттях, сформованих із застосуванням режиму 1 (l/d = 300/18 мм; витрата порошку 2500 г/ч) частка вищого карбіду WC становить 68,7%. При застосуванні режиму 3 (l/d = 300/18 мм; витрата порошку 1260 г/ч), частку вищого карбіду WC становить вже 41,09% при 46,56% W₂C, а також \approx 12% металевого W, що свідчить про значне зневуглицювання карбідних частинок. Це ж опосередковано підтверджується даними, отриманими при дослідженні мікротвердості покриттів, де підвищення інтегральної мікротвердості покриттів отриманих на режимі 2 (13910 МПа проти 11600 МПа у покриттів отриманих на режимі 1) можна пов'язати з більш інтенсивним формуванням більш твердої W₂C фаз. Слід зазначити, що «жорсткість» процесу при використанні режимів 1 і 2 не відрізнялася значною мірою, оскільки при збільшенні витрати порошку з 1260 до 2500 г/год (режим 1) одночасно, за рахунок збільшення співвідношення окислювач/горючий газ, збільшувалася і питома енергія. А зменшення вмісту вищого карбіду WC в покриттях, напилених із застосуванням режиму 1 пов'язано, очевидно, зі значним збільшенням частки кисню в газовій суміші. Фазовий склад покриттів, напилених із застосуванням

режиму 3 відрізняється від покриттів 1 і 2 найменшим вмістом WC (29,16%) і присутністю до 52% високо-температурної модифікації WC_{1-x}. Це пов'язано зі збільшенням довжини ствола гармати до 500 мм при збереженні витрати порошку і співвідношення окислювач/горючий газ на рівні режиму 2. Зі збільшенням довжини ствола гармати, збільшився час знаходження напилюваного порошку у високотемпературному газовому середовищі в ході процесу напилення, що сприяло інтенсифікації процесу знеуглецювання карбідних частинок, а також нагрівання порошку до більш високих температур (згідно з діаграмою стану WC область існування модифікації WC_{1-x} лежить вище 2530°C).

Дослідження структури покриттів на трансмісійному електронному мікроскопі проводили на покриттях отриманих на режимі 1 з найбільш сприятливими для забезпечення високих параметрів міцності структурними параметрами, які в подальшому проходили експериментальні дослідження, та режиму 3, для якого спостерігається найбільший рівень знеуглецювання.

Дослідження показали, що використання режиму 1 дозволяє отримати покриття з наступними структурними параметрами: товщина покриття $\delta \sim 450$ мкм; $HV_{0,5} = 4060 \dots 13910$ МПа, розміри частинок (d_c) WC - $\sim 0,2 \dots 0,5$ мкм; W_2C - $d_c \sim 0,01 \dots 0,012$ мкм; щільність дислокацій (ρ) в покритті $\rho \sim (3 \dots 4) \times 10^{10}$, у лінії з'єднання - $\rho \sim (4 \dots 5) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ при рівномірному їх розподілі як по границям, так і в об'ємі структурних складових, рис. 3.34, табл. 3.12.

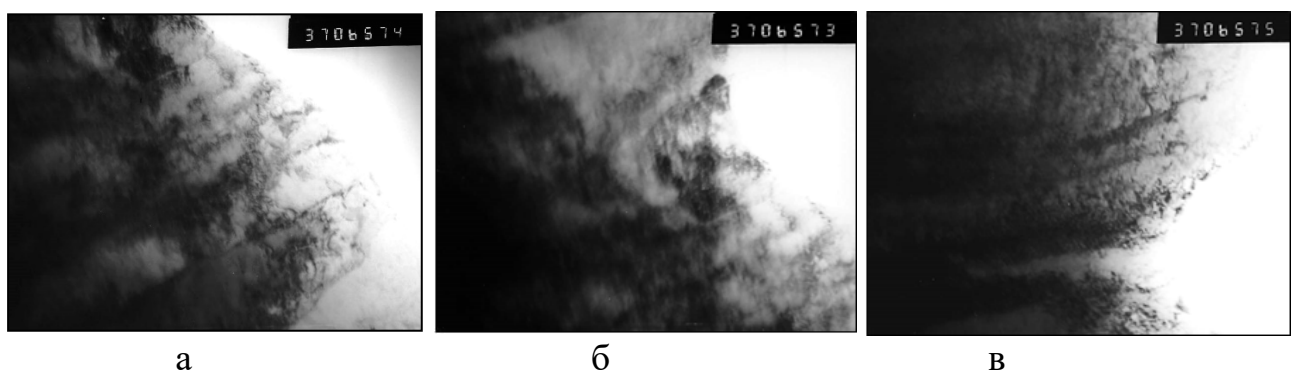


Рисунок 3.34 – Структура покриттів, отриманих з порошку WC-Co-Cr на режимі 1; відстань від підкладки $\delta \sim 20$ мкм; $\times 37000$

Таблиця 3.12 – Структурні параметри покриттів, отриманих з порошку WC-Co-Cr

	Покриття WC-Co-Cr	
	Режим 1	Режим 3
Фазовий склад	WC ~ 70% W ₂ C ~ 19% Матриця (W + Co-Cr) ~ 11%	WC ~ 48% W ₂ C ~ 38% Матриця (W + Co-Cr) ~ 14%
HV _{0,5} , МПа	4060...13910	5790...9270
D ₃ , мкм	10...50	20...65
d _c , мкм	0,3...0,6	0,8...1,0
d _ч , мкм	0,2...0,5 (WC) 0,01...0,012 (W ₂ C)	0,7...0,8 (WC) 0,015...0,02 (W ₂ C)
λ, мкм	0,2...0,4 (WC) 0,015...0,02 (W ₂ C)	0,6...0,7 (WC) 0,015...0,025 (W ₂ C)
ρ, см ⁻² , покриття	3...4×10 ¹⁰	3...4×10 ¹⁰ / 6...7×10 ¹⁰
ρ, см ⁻² , лінія контакту	4...5×10 ¹⁰	5...6×10 ¹⁰
ρ, см ⁻² , підкладка	1...2×10 ¹⁰	1...2×10 ¹⁰

Таким чином, застосування режиму 1, який характеризується меншою довжиною ствола гармати, ніж режим 3, та більшим заповненням камери порошком ніж при режимі 2, призводить до отримання покриттів з більш сприятливими для забезпечення високої міцності структурними параметрами. Це пояснюється нижчим рівнем тепловкладення в напилюваний порошок. Перегрів порошку WC-Co-Cr призводить до втрат вуглецю з подальшим утворенням нижчого карбіду W₂C. Як видно з результатів трансмісійної електронної

мікроскопії, дрібні частинки W_2C розташовуються полями навколо крупніших частинок вищого карбіду WC . Це заважає механізму дисперсного зміцнення матеріалу та створює зони скупчення дислокацій, що в свою чергу може призводити до зародження тріщин. Тому, слід мінімізувати перегріву напилюваного матеріалу та наступного утворення фази W_2C шляхом регулювання вищезазначених параметрів детонаційного напилення.

3.5 Висновки до розділу 3

В результаті проведених комплексних досліджень структури та фазового складу 5 груп покриттів систем Al_2O_3-Al/Ti ; $ZrSiO_4$; Cr_3C_2-NiCr ; $WC-Co-Cr$; $Ni-Cr-Si-B$, встановлено наступне:

1. У покриттях з вихідного порошку Al_2O_3 з додаванням 5% Ti або Al , напилених, відповідно, на Ti та Al підкладки, приблизно однаковий вміст основних фазових складових $\gamma-Al_2O_3$ (67...69%) та $\alpha-Al_2O_3$ (18...15%), решта – $AlTi_3$ та Al відповідно. Покриття $Al_2O_3 + 5\% Ti$ (підкладка Ti) характеризується більшими значеннями інтегральної мікротвердості (9660...13770 МПа), подрібненням зеренної (на 10...15%) та субзеренної структури (до 100...400 нм), наявністю частинок фаз (розміром 10...100 нм) та мінімальними градієнтами щільності дислокацій (від $\rho \sim 5...6 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ до $\rho \sim 6...7 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$).

2. При напиленні $ZrSiO_4$, на різні підкладки (титанову і алюмінієву) фазовий склад покриттів однаковий (ZrO_2 , SiO_2 , залишковий $ZrSiO_4$), співвідношення фазових складових практично не змінюється. При напиленні на алюмінієву підкладку з підшаром зменшується в 1,2 рази розмір зеренної структури при збільшенні мікротвердості в середньому на 24%, розмір часток фазових виділень (ZrO_2) однаковий (20...100 нм) при рівномірному їх розподілі у матриці, градієнти дислокаційної щільності що формуються в матеріалі покриття є незначними (від $\rho \sim 5...6 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ до $\rho \sim 4 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$).

3. У процесі напилення порошку Cr_3C_2-NiCr при зменшенні витрат повітря (від 1,24...1,5 м³/год до 0,84...1,09 м³/год) і, відповідно, збільшенню

витрат пропан-бутану за рахунок більш високої температури відбувається зміна співвідношення фазових складових: збільшується (від 32% до 49%) кількість Cr_3C_2 при зниженні частки ($\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) (от 40 % до 26 %), зменшується пористість, збільшується (у середньому на 18%) мікротвердість, подрібнюється структура та субструктура (у 1,2 рази) та розмір частинок фаз, градієнти дислокаційної щільності в матеріалі покриття є незначними (від $\rho \sim 2 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ до $\rho \sim 5 \dots 6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$).

4. У покриттях системи Ni-Cr-Si-B зміна співвідношення довжини гармати до діаметру її стволу від $l/d = 330/16$ мм до $330/20$ мм призводить до формування максимальної частки ламелей при збільшенні мікротвердості (на 10%), мінімальної пористості ($<1,0\%$), найменших градієнтів щільності дислокацій (від $(3 \dots 4) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$) та розмірів. Безградієнтний розподіл щільності дислокацій при формуванні подрібненої структури запобігає утворенню концентраторів локальних внутрішніх напружень та зон локалізації деформації в отриманих покриттях.

5. Збільшення витрат порошків (від 940 г/год до 2500 г/год) при співвідношенні довжини гармати до діаметру її стволу $l/d = 330/18$ мм дозволяє отримати покриття системи WC-Co-Cr з високими щільністю і твердістю при збереженні WC (до 70%) фази та високими експлуатаційними характеристиками. Це також забезпечується диспергуванням субструктури (0,3...0,6 мкм) та розмірів частинок фаз WC (до 0,2...0,5 мкм) та до W_2C (до 15...20 нм).

РОЗДІЛ 4

РОЗРАХУНКОВО-АНАЛІТИЧНІ ОЦІНКИ ВПЛИВУ СТРУКТУРИ НА ЗМІЦНЕННЯ ТА ТРИЩІНОСТІЙКІСТЬ ПОКРИТТІВ

Експериментальна база даних, отриманих методами світлової, скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії, дозволила провести аналітичні оцінки структурного зміцнення детонаційних покриттів. Це дало можливість оцінити диференційований внесок структурних параметрів в зміну загального рівня зміцнення [95]. Згідно залежності 2.3 була виконана аналітична оцінка структурного зміцнення ($\Sigma\Delta\sigma_T$) покриттів з урахуванням внеску кожного з структурних параметрів: розміру зерен (D_3), субзерен (d_c), щільності дислокацій (ρ), розмірів дисперсних фаз (d_f) та відстаней між ними (λ_f). Було встановлено диференційний внесок структурних складових та, відповідно типів структурного зміцнення: тертя ґратки (σ_0), зеренного ($\Delta\sigma_z$), субзеренного ($\Delta\sigma_c$), дислокаційного ($\Delta\sigma_d$), дисперсійного ($\Delta\sigma_{d.z.}$) зміцнень у $\Sigma\Delta\sigma_T$. Усі структурні параметри та відповідні розрахункові дані, щодо структурного зміцнення покриттів наведено у табл. 4.1 – 4.5.

Дослідження дислокаційної структури в отриманих покриттях дозволили провести аналітичну оцінку рівня локальних внутрішніх напружень ($\tau_{л/вн}$) у зонах їх концентраторів – місцях скупчень дислокацій, джерел тріщиноутворення (залежність 2.4). Дислокаційна структура чітко проявляється під час досліджень на ТЕМ при використанні методики іонного травлення фольг. З аналізу різних підходів до визначення механізмів зародження тріщин та руйнування матеріалів була обрана оцінка локальних внутрішніх напружень на базі дислокаційної теорії кристалічних твердих тіл, що зв'язує процеси формування внутрішніх напружень із дислокаційною структурою. Підвищення щільності дислокацій, як в об'ємі структурних складових так й по їх границях, градієнти дислокаційної щільності - це зони локалізації внутрішніх напружень, що формуються у структурних мікроділянках [95].

4.1 Аналітична оцінка міцності та рівня локальних внутрішніх напружень у матеріалі покриттів Al_2O_3 - Ti/Al

У разі використання порошку Amperit 740.0 +5% Ti (№2) розмір частинок дисперсних фаз $d_{\text{ч}} = 10 \dots 100$ нм у матриці покриттів незначно зменшуються порівняно з покриттями Amperit 740.0 +5% Al (№4), де $d_{\text{ч}} = 10 \dots 120$ нм (табл. 4.1).

Таблиця 4.1. - Параметри мікроструктури та показники структурного зміцнення матеріалу покриттів Al_2O_3 - 5%Ti та Al_2O_3 - 5%Al

Структурні параметри	Режим	
	Al_2O_3 - 5%Ti (№2)	Al_2O_3 - 5%Al (№4)
Dз, мкм	1,5...3,5	1,0...4,5
$d_{\text{с}}$, мкм	0,1...0,4	0,1...0,6
$d_{\text{ч}}$, нм	10...100	10...120
$\lambda_{\text{ч}}$, нм	10...50	15...60
ρ , см^{-2} (покриття)	$3 \dots 4 \times 10^{10}$	$2 \dots 3 \times 10^{10}$
ρ , см^{-2} (межа розділу покриття-підложка)	$6 \dots 7 \times 10^{10}$	$5 \dots 6 \times 10^{10}$
Зміцнення		
σ_0 , МПа	18	18
$\Delta\sigma_3$, МПа	187...258	165...350
$\Delta\sigma_{\text{с}}$, МПа	275...875	100...875
$\Delta\sigma_{\text{д}}$, МПа (покриття)	152...176	124...152
$\Delta\sigma_{\text{д}}$, МПа (межа розділу покриття-підложка)	215...232	196...215
$\Delta\sigma_{\text{д.ч.}}$, МПа	1092...1576	884...1256
$\Sigma\Delta\sigma_{\text{т}}$, МПа	2314	1971

Також зменшується і відстань ($\lambda_{ч}$) між ними, що характеризує підвищення їх об'ємної частки в матриці покриття. Також спостерігається подрібнення субструктури при підвищенні дислокаційної щільності у структурі покриттів: від $\rho \sim 2...3 \times 10^9 \text{см}^{-2}$ (№4) до $\rho \sim 3...4 \times 10^9 \text{см}^{-2}$ (№2). При цьому, в зоні покриття поблизу межі розділу покриття - підкладка, щільність дислокацій складає $\rho \sim 5...6 \times 10^9 \text{см}^{-2}$ (№4) та $\rho \sim 6...7 \times 10^{10} \text{см}^{-2}$ (№2).

По залежності (2.3) була виконана аналітична оцінка показника структурного зміцнення $\Sigma\Delta\sigma_T$ з урахуванням внеску кожного зі структурних параметрів (розмірів зерен – D_3 , субзерен – d_c , щільності дислокацій – ρ , відстаней між частинками фаз – $\lambda_{ч}$). Проведено розрахунок складових структурного зміцнення: $\Delta\sigma_0$; $\Delta\sigma_3$; $\Delta\sigma_c$; $\Delta\sigma_d$; $\Delta\sigma_{д.з.}$ (табл. 4.1, рис. 4.1).

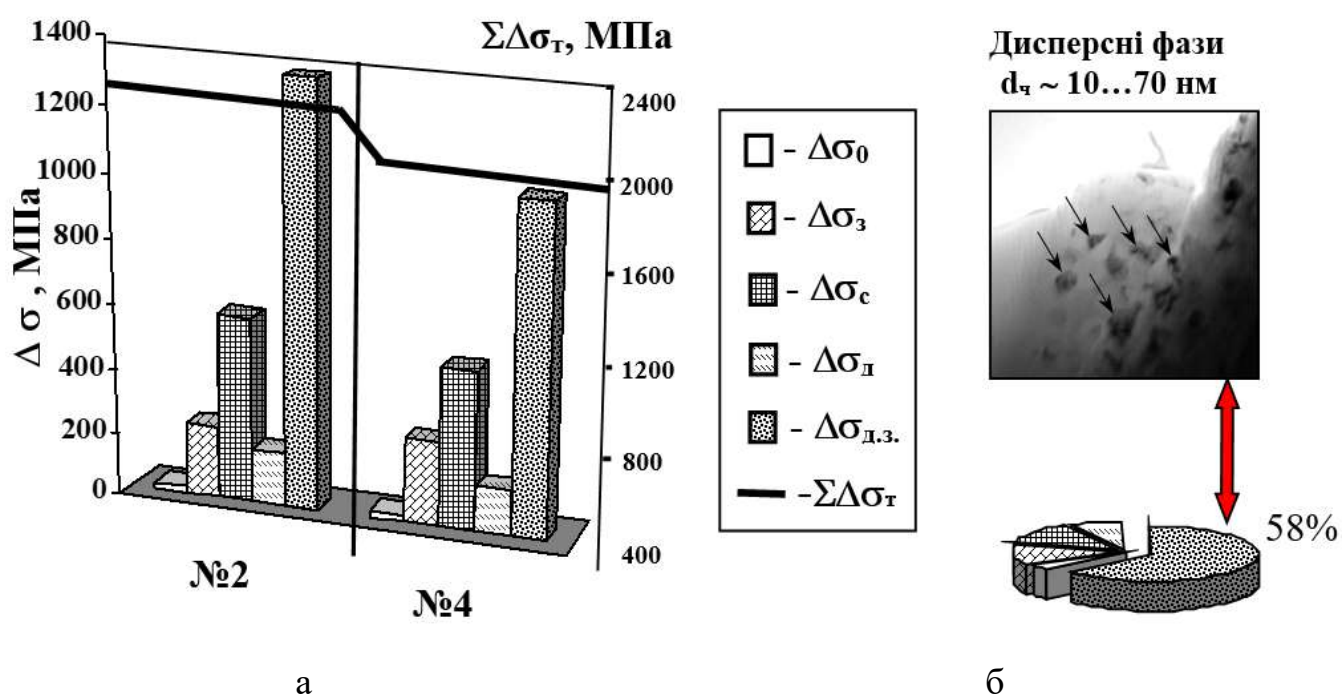


Рисунок 4.1 – Гістограми внеску середніх величин структурного зміцнення покриттів $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ Ti}$ або Al (а): зеренного ($\Delta\sigma_3$), субзеренного ($\Delta\sigma_c$), дислокаційного ($\Delta\sigma_d$), дисперсійного ($\Delta\sigma_{д.з.}$) та їх об'ємна частка (б) у загальний рівень зміцнення ($\Sigma\Delta\sigma_T$) з урахуванням кожного з структурних параметрів.

В результаті встановлено, що у разі використання порошків Amperit 740.0 +5% Ti (№2) та Amperit 740.0 +5% Al (№4) інтегральні значення зміцнення ($\Sigma\Delta\sigma_T$) для покриттів складають $\Sigma\Delta\sigma_T = 2314$ МПа і $\Sigma\Delta\sigma_T = 1971$ МПа (табл. 4.1, рис.4.1). В обох випадках максимальний внесок (до 60%) у сумарне значення зміцнення вносить зміцнення матриці покриттів за рахунок дисперсних частинок фазових виділень нанорозмірного типу (дисперсійне зміцнення по Оровану): $\Delta\sigma_{д.у.} = 1334$ МПа (№2) та $\Delta\sigma_{д.з.} = 1070$ МПа (№4). При цьому внесок зеренного, субзеренного та дислокаційного зміцнень для досліджуваних покриттів становить: $\sim 8...10\%$ ($\Delta\sigma_3$); $\sim 12...20\%$ ($\Delta\sigma_c$); $\sim 10...15\%$ ($\Delta\sigma_d$), відповідно.

Розрахунково-аналітичні оцінки рівня локальних внутрішніх напружень ($\tau_{л/вн}$), відповідно до залежності (2.4), дозволили оцінити тріщиностійкість досліджуваних покриттів з урахуванням характеру дислокаційної структури.

Встановлено, що у матеріалі покриттів Amperit 740.0 +5% Ti (рис. 4.2, а) та Amperit 740.0 + 5% Al (рис. 4.3, а) рівень локальних внутрішніх напружень $\tau_{л/вн} \sim 8...52$ МПа. При цьому у зоні межі розділу покриття – підкладка їх рівень зростає до $\tau_{л/вн} \sim 240...602$ МПа (Amperit 740.0 +5% Ti, рис. 4.2, б) та $\tau_{л/вн} \sim 150...373$ МПа (Amperit 740.0 +5% Al, рис. 4.3, б).

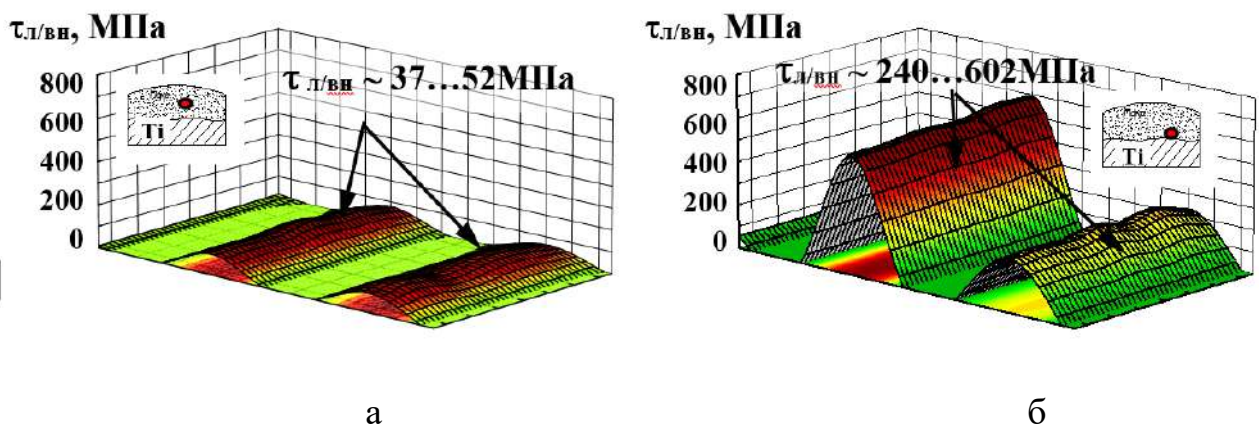


Рисунок 4.2 – Розподіл локальних внутрішніх напружень $\tau_{л/вн}$ в матеріалі покриття $Al_2O_3 + 5\% Ti$ (а) та межі розділу покриття – підкладка (б).

Максимальні $\tau_{л/вн}$ спостерігаються у зоні межі розділу покриття – підложка у разі використання порошків Amperit 740.0 +5% Ti за рахунок зростання щільності дислокацій до $\rho = 6...7 \times 10^{10} \text{см}^{-2}$. Але рівень $\tau_{л/вн}$ не перевищує $0,14\tau_{теор}$ (від рівня теоретичної міцності матеріалу на зсув), це повинно забезпечувати якість покриттів з точки зору низької схильності до тріщиноутворення.

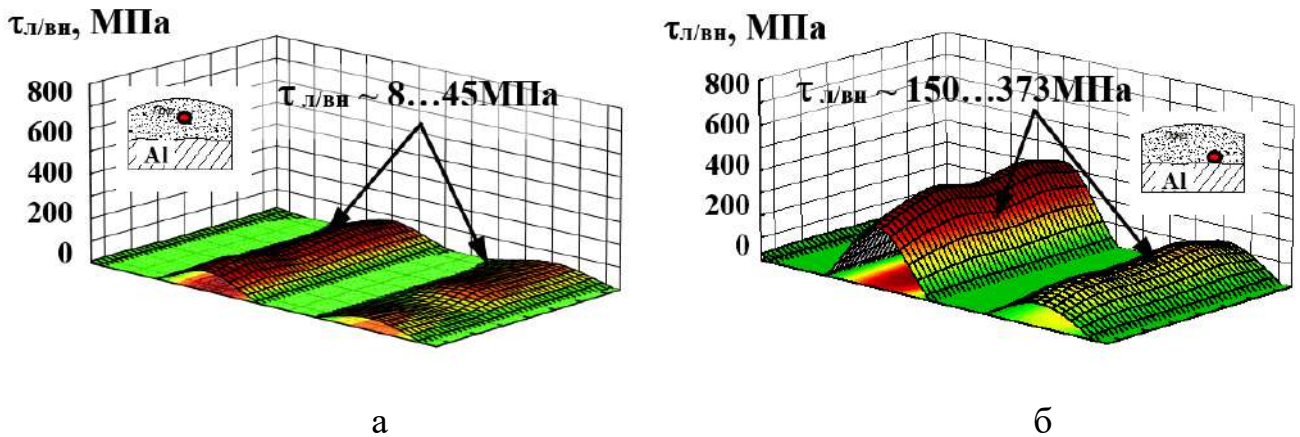


Рисунок 4.3 – Розподіл локальних внутрішніх напружень $\tau_{л/вн}$ в матеріалі покриття $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Al}$ (а) та межі розділу покриття – підкладка (б).

Таким чином, в результаті проведених досліджень показано, що при досліджуваних режимах детонаційного наплення покриттів із механічних суміші порошків Amperit 740.0 +5% Ti та Amperit 740.0 + 5% Al формується низький рівень локальних внутрішніх напружень без різких градієнтів та концентраторів тріщиноутворення.

Також аналітичними оцінками показано, що найбільш значимий внесок у властивості міцності та тріщиностійкості досліджених покриттів вносять рівномірний розподіл зміцнюючих фаз нанорозмірного типу при відсутності дислокаційних скупчень та зон локалізації внутрішніх напружень.

4.2 Аналітична оцінка міцності та рівня локальної внутрішніх напружень покриттів ZrSiO₄

У разі напилення ZrSiO₄ на титанову (№ 1) та алюмінієву (№ 2) основи, розмір частинок дисперсних фаз ($d_{\text{ч}} = 20 \dots 100$ нм) у матриці покриттів та відстань між ними ($\lambda_{\text{ч}} = 20 \dots 500$ нм), приблизно однакові. Також спостерігається субструктура при рівномірному розподілі дислокацій. У покритті, що нанесено на титанову основу щільність дислокацій декілька вище (табл. 4.2). Аналітичними оцінками внеску структурно-фазових параметрів у загальне значення зміцнення ($\Sigma\Delta\sigma_{\text{T}}$, рис. 4.4, а) встановлено, що найбільший внесок у інтегральне значення $\Sigma\sigma_{\text{T}} = 1454$ МПа (№2) та $\Sigma\sigma_{\text{T}} = 1579$ МПа (№ 1) вносить дисперсійне та субструктурне зміцнення (рис. 4.4, б). Внесок субструктурного зміцнення у $\Sigma\Delta\sigma_{\text{T}}$ складає 41...46%, середньому це: $\Delta\sigma_{\text{с.}} = 625$ МПа (режим 1) та $\Delta\sigma_{\text{д.з.}} = 525$ МПа (режим 2), відповідно це до 43% від $\Sigma\Delta\sigma_{\text{T}}$. При цьому внесок $\Delta\sigma_{\text{д}}$ та $\Delta\sigma_{\text{з}}$ становить всього до 20 % від $\Sigma\sigma_{\text{T}}$ (рис.4.4 б.).

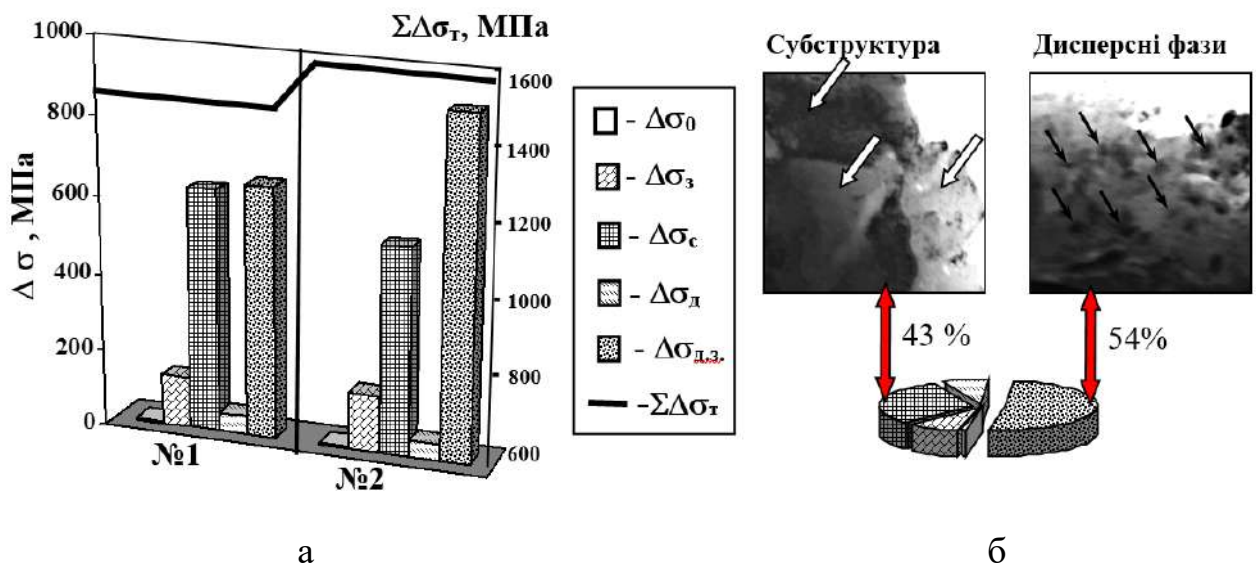


Рисунок 4.4 – Гістограми внеску середніх величин структурного зміцнення покриттів ZrSiO₄ (а): зеренного ($\Delta\sigma_{\text{з}}$), субзеренного ($\Delta\sigma_{\text{с.}}$), дислокаційного ($\Delta\sigma_{\text{д}}$), дисперсійного ($\Delta\sigma_{\text{д.з.}}$) та їх об'ємна частка (б) у загальний рівень зміцнення ($\Sigma\Delta\sigma_{\text{T}}$) з урахуванням кожного з структурних параметрів.

Таблиця 4.2. - Параметри мікроструктури та показники структурного зміцнення матеріалу покриттів ZrSiO₄

Структурні параметри	Режим	
	I режим – підкладка Ti	II режим - підкладка Al (с підшаром Co-Cr-Al-Y)
Dз, мкм	20...32 (покр.)	16...26 (покриття) 6...12 (підшар)
d _c , мкм	0,2...0,5	0,3...0,5
d _ч , нм	30...100	20...100
λ _ч , нм	20...50	10...50
ρ, см ⁻² (покриття)	6×10 ⁹ ...10 ¹⁰	(5...9) ×10 ⁹
ρ, см ⁻² (межа розділу покриття-підкладка)	(2...4)×10 ¹⁰	(4...6)×10 ⁹
Зміцнення		
σ ₀ , МПа	6	6
Δσ _з , МПа	115...145...130	128...162 (покриття) 188...265 (підшар)
Δσ _c , МПа	500...750...625	300...750...525
Δσ _д , МПа (покриття)	41...54...48	38...51...45
Δσ _д , МПа (межа розділу покриття-підложка)	76...107	34...41
Δσ _{д.ч.} , МПа	417...873... 645	417...1299.....858
ΣΔσ _т , МПа	1454	1579 1661 (підшар)

Розрахунково-аналітичними оцінками рівня локальних внутрішніх напружень ($\tau_{л/вн}$) встановлено, що при досліджуваних варіантах покриттів ZrSiO₄ спостерігається низький рівень локальних внутрішніх напружень (рис. 4, 5). Максимальні внутрішні напруження формуються в зоні межі розділу покриття-підкладка в покритті ZrSiO₄ (рис. 4.5, а) за рахунок підвищення щільності дислокацій у цій зоні до $\rho = (2...4) \times 10^{10} \text{см}^{-2}$. Але рівень ($\tau_{л/вн}$ до 1000

МПа) не перевищує $0,22\tau_{\text{теор}}$, що повинно забезпечувати якість покриттів з точки зору низької схильності до тріщиноутворення в зоні межі розділу покриття-підкладка. У покритті ZrSiO_4 , що напилено на алюмінієву основу (рис. 4.5, б) внутрішні напруження, що формуються у зоні межі розділу покриття-підложка у декілька разів менші. Це забезпечує отримання якісних покриттів із високою тріщиностійкістю.

Таким чином, розрахунково-аналітичними оцінками проказано, що найбільший внесок інтегральне зміцнення матеріалу покриттів вносять: дисперсні частки фазових виділень у матриці покриттів; та субзеренне зміцнення при рівномірному розподілі щільності дислокацій. Високий рівень зміцнення та тріщиностійкість покриттів на основі (ZrSiO_4) забезпечуються за рахунок формування дрібнозернистої зеренної та субзереної структури при рівномірному розподілі дисперсних зміцнюючих фаз та дислокаційної щільності. Підвищенню тріщиностійкості покриттів сприяє відсутність протяжних зон дислокаційних скупчень - концентраторів локальних внутрішніх напружень.

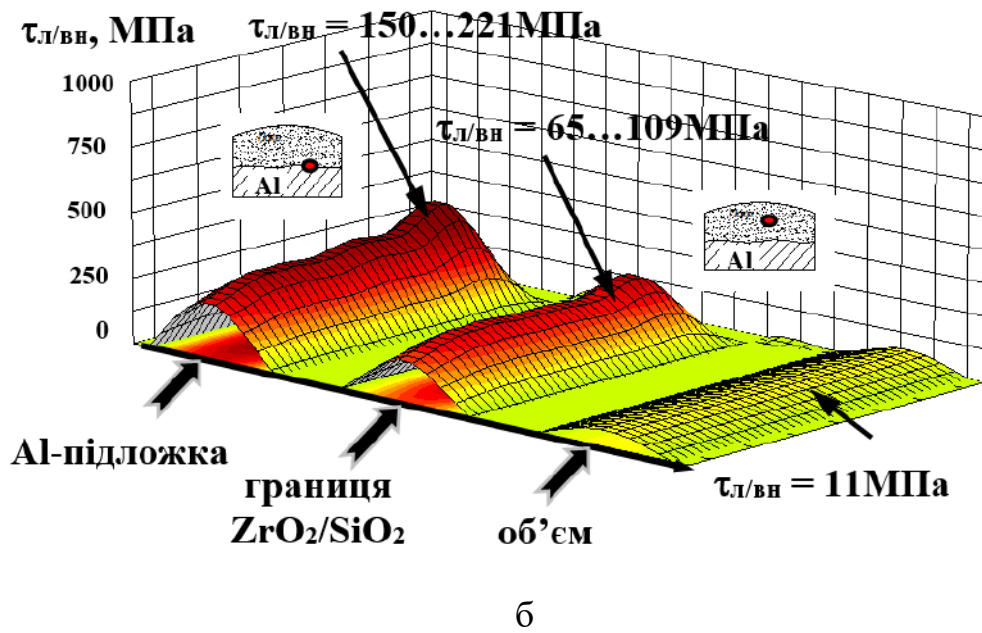
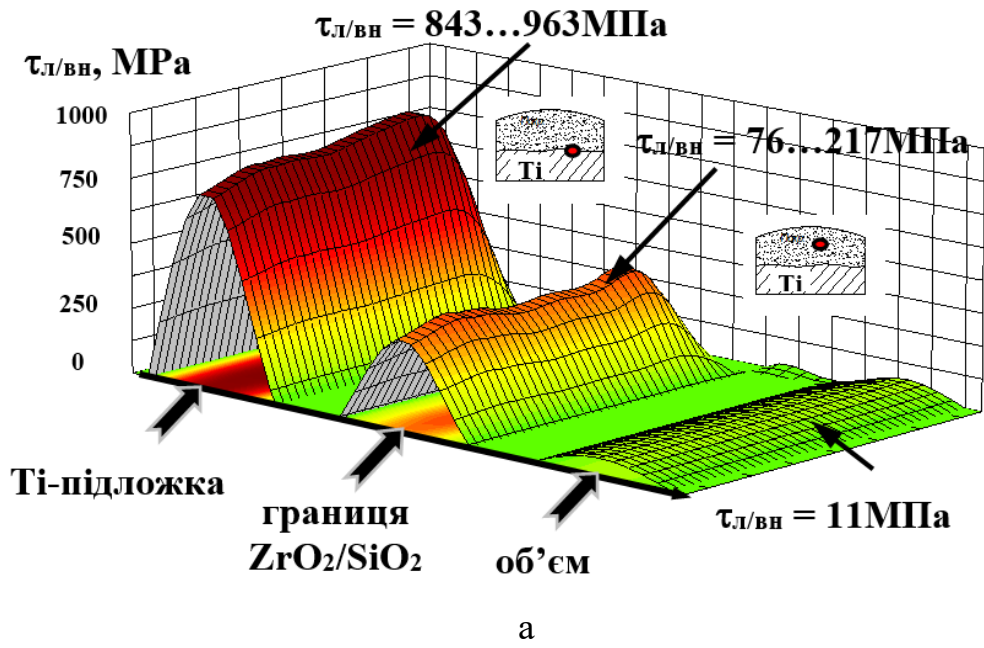


Рисунок 4.5 – Розподіл локальних внутрішніх напружень $\tau_{л/вн}$ в матеріалі покриттів ZrSiO_4 напилених на: а – титанову основу; б – алюмінієву основу.

4.3 Аналітична оцінка міцності та рівня локальної внутрішніх напружень покриттів Cr₃C₂-NiCr

Аналітичними оцінками внеску структурно-фазових параметрів у загальне зміцнення ($\Sigma\Delta\sigma_T$) встановлено наступне. У покриттях Cr₃C₂-NiCr, найбільший внесок (до 50%) в інтегральне значення $\Sigma\Delta\sigma_T=1981\dots2031$ МПа (№ 1) та $\Sigma\Delta\sigma_T=1989\dots2587$ МПа (№ 3) вносить дисперсійне зміцнення ($\Delta\sigma_{д.з.}$), табл. 4.3. В середньому внесок дислокаційного ($\Delta\sigma_{д.}$), субзеренного та зеренного зміцнень становить $\sim 8\dots9\%$; $\sim 31\dots38\%$ та $12\dots18\%$ від $\Sigma\sigma_T$, відповідно (рис.4.6).

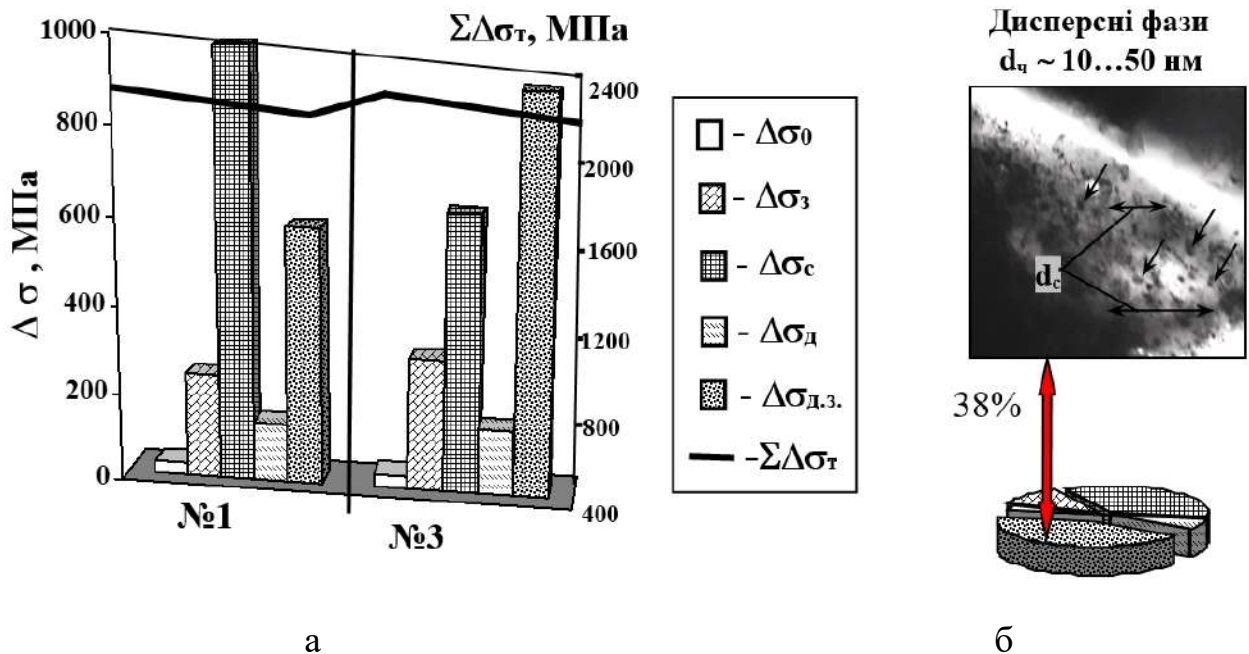


Рисунок 4.6 – Гістограми внеску середніх величин структурного зміцнення покриттів Cr₃C₂-NiCr (а): зеренного ($\Delta\sigma_з$), субзеренного ($\Delta\sigma_с$), дислокаційного ($\Delta\sigma_д$), дисперсійного ($\Delta\sigma_{д.з.}$) та їх об'ємна частка (б) у загальний рівень зміцнення ($\Sigma\Delta\sigma_T$) з урахуванням кожного з структурних параметрів.

При цьому режим №3 призводить до більш високого зміцнення матриці покриття навколо частинок карбідів ще за рахунок підвищення щільності

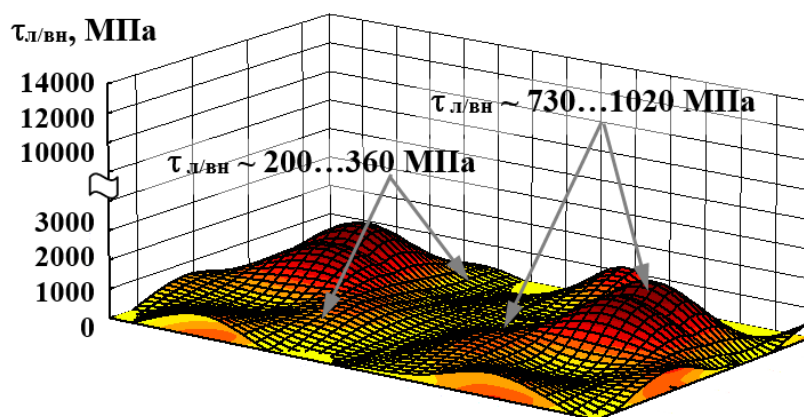
дислокацій (до $\rho = 9 \times 10^{11} \text{см}^{-2}$) та збільшення складової дислокаційного зміцнення (до $\Delta\sigma_d = 744 \text{МПа}^*$, табл. 4.3).

Таблиця 4.3. - Параметри мікроструктури та показники структурного зміцнення матеріалу покриттів $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$

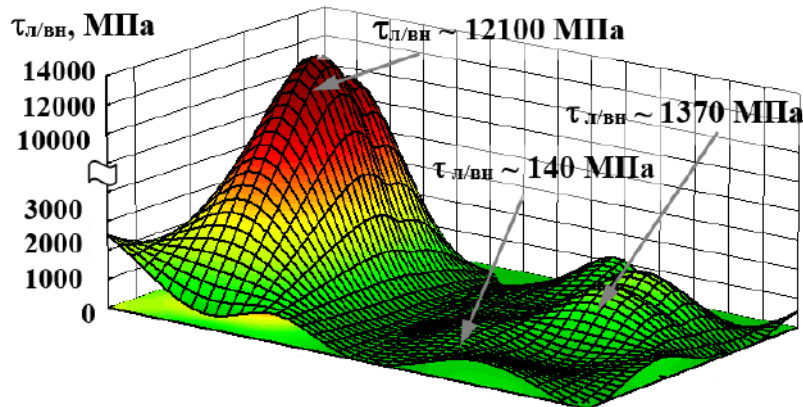
Структурні параметри	$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$	
	1 режим	3 режим
Dз, мкм	1,5...3,5	1,0...2,0
d _c , мкм	0,1...0,3	0,2...0,3
d _ч , нм	10...50 ($\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$)	15...80 ($\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$)
$\lambda_{ч}$, нм	100...190 ($\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$)	70...90 ($\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$)
ρ , см^{-2} (покриття)	2×10^{10} (ламель) 4×10^{10} (ламель/ламель) $(5...6) \times 10^{10}$ (карбід/ламель)*	$(8...9) \times 10^9$ (ламель) 8×10^{10} (ламель/ламель) 9×10^{11} (карбід/ламель)*
ρ , см^{-2} (межа покриття- підложка)	$4...5 \times 10^{10}$	$6...7 \times 10^{10}$
Зміцнення		
σ_0 , МПа	29	29
$\Delta\sigma_z$, МПа	187...286	248...350
$\Delta\sigma_c$, МПа	500...1500	500...750
$\Delta\sigma_d$, МПа (покриття)	111 157 175...192*	70...74 222 744*
$\Delta\sigma_d$, МПа (межа покриття- підложка)	157...175	175...208
$\Delta\sigma_{д.ч.}$, МПа	430...732	798...979
$\Sigma\Delta\sigma_T$, МПа	1981...2031*	1989...2587*

Таким чином, розрахунково-аналітичним методом встановлено, що при збільшенні тепловкладання на одиницю об'єму напиленого порошку (режим 3) відбувається збільшення загального рівня зміцнення за рахунок підвищення щільності дислокацій, а також збільшення об'ємної частки вторинних карбідних частинок у матриці.

Оцінки локальних внутрішніх напружень, обумовлених підвищенням щільності дислокацій та утворенням дислокаційних скупчень на межах «ламель-ламель» та «ламель-карбідна частка» показали, що максимальний рівень локальних внутрішніх напружень для першого варіанту покриттів не перевищує 1020 МПа або 0,082 від рівня теоретичної міцності матеріалу на зсув(рис. 4.7, а).



а



б

Рисунок 4.7 - Розподіл локальних внутрішніх напружень $\tau_{л/вн}$ в матеріалі покриттів $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, отриманих на режимах 1 (а) і 3 (б)

У той же час рівень локальних внутрішніх напружень другого варіанту покриттів практично зрівнявся з теоретичною міцністю даного матеріалу матриці (0,97 від теоретичної міцності) і досяг 12100 МПа (рис. 4.7, б).

Таким чином, утворення протяжних дислокаційних скупчень (до $\rho = 9 \times 10^{11} \text{см}^{-2}$) навколо частинок карбідів, що істотно деградували в процесі напилення, призводить до катастрофічного підвищення рівня локальних внутрішніх напружень. Це може привести до появи мікротріщин і викрошування частинок первинних карбідів з матриці в ході практичної експлуатації. Тому, режими напилення, які призводять до порівняно більш високого зміцнення матриці за рахунок названих вище механізмів і одночасно до появи значних локальних внутрішніх напружень неприпустимі.

4.4 Аналітична оцінка міцності та рівня локальної внутрішніх напружень покриттів Ni-Cr-Si-B

Аналітичними оцінками зміцнення ($\Sigma\Delta\sigma_T$) покриттів Ni-Cr-Si-B з урахуванням внеску кожного з структурних параметрів показано наступне (рис. 4.8, табл. 4.4).

В покритті, що отримано на режимі №1 наночастинки фаз та формування субструктури забезпечують дисперсійне й субструктурне зміцнення (табл. 4.4, рис. 4.8, а). Відповідно їх внесок в інтегральне значення $\Sigma\Delta\sigma_T$ складає до 20% та 50%.

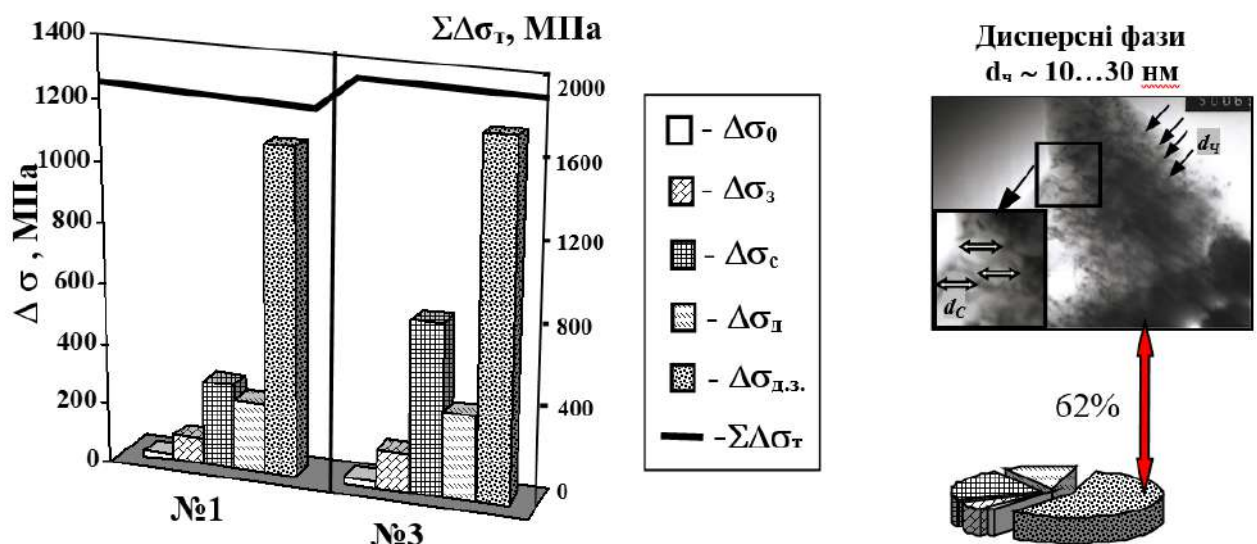
При збільшенні тепловкладення (№3) формується більш дисперсна за розмірами субструктура покриття при рівномірному розподілі наночастинок фаз (10...30 нм) та безградієнтному рівні щільності дислокацій. При цьому рівень дисперсійного й субструктурного зміцнення зростає. Їх внесок в інтегральне значення $\Sigma\Delta\sigma_T$ складає 30% та 62% (рис.4.8, б).

Таблиця 4.4. - Параметри мікроструктури та показники структурного зміцнення матеріалу покриттів Ni-Cr-Si-B

Структурні параметри	Ni-Cr-Si-B	
	№1	№3
Дз, мкм	6...30	4...20

d_c , мкм	0,4...0,8	0,2...0,4
$d_{ч}$, нм	10...60	10...30
$\lambda_{ч}$, нм	20...100	20...50
ρ , см ⁻² (покриття)	$(2...3) \times 10^{10} / (6...7) \times 10^{10}$	$(3...4) \times 10^{10}$
ρ , см ⁻² (межа покриття- підложка)	$(6...7) \times 10^{10}$	$(5...6) \times 10^{10}$
Зміцнення		
σ_0 , МПа	18	18
$\Delta\sigma_3$, МПа	72...163	89...200
$\Delta\sigma_c$, МПа	188...375	375...750
$\Delta\sigma_d$, МПа (покриття)	183...279	229...323
$\Delta\sigma_{д.ч.}$, МПа	848...1304	1010...1304
$\Sigma\Delta\sigma_T$, МПа	1694	1862

Таким чином, встановлено що максимальний внесок в $\Sigma\Delta\sigma_T$ вносить дисперсійне зміцнення для обох режимів напilenня. Зі збільшенням тепловкладання (№3) помітно збільшується рівень $\Delta\sigma_c$ та $\Delta\sigma_{д.ч.}$ й, відповідно, $\Sigma\Delta\sigma_T$. Це обумовлено формуванням наноструктурного стану у матеріалі покриттів, а саме подрібненням субструктури та рівномірним розподілом зміцнюючих нанофаз у матеріалі покриття.



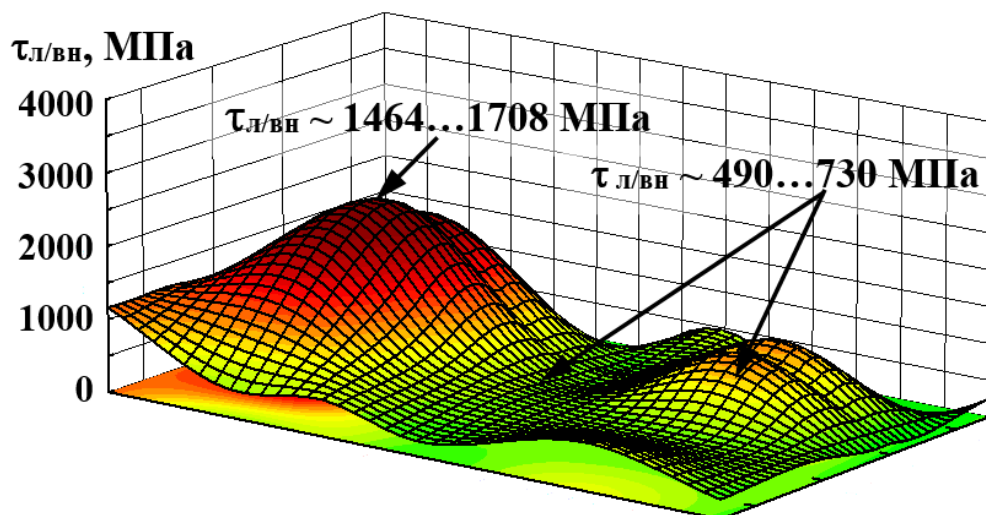
а

б

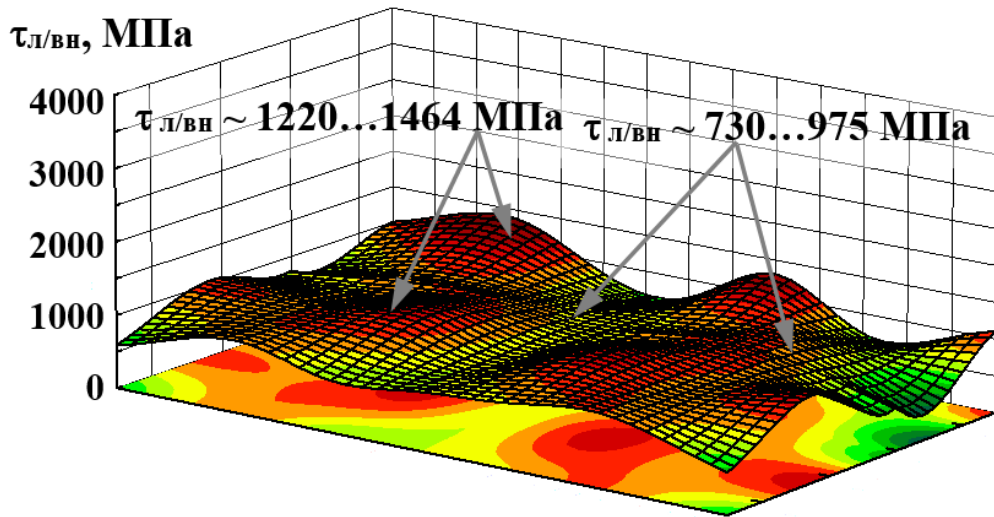
Рисунок 4.8 – Гістограми внеску середніх величин структурного зміцнення покриттів Ni-Cr-Si-B (а): зеренного ($\Delta\sigma_3$), субзеренного ($\Delta\sigma_C$), дислокаційного ($\Delta\sigma_D$), дисперсійного ($\Delta\sigma_{Д.з.}$) та їх об'ємна частка (б) у загальний рівень зміцнення ($\Sigma\Delta\sigma_T$) з урахуванням кожного з структурних параметрів.

Аналітичними оцінками $\tau_{л/вн}$ показано, що максимальні значення $\tau_{вн} = 1464...1708 \text{ МПа} = (0,19...0,22) \times \tau_{теор}$ (від теоретичної міцності) формуються в місцях протяжних дислокаційних скупчень (рис. 4.10, а).

Найменші градієнти $\tau_{вн}$ характерні для покриттів, отриманих на режимі 3 (рис. 4.10, б). Цьому сприяє більш рівномірний розподіл щільності дислокацій у матеріалі покриттів, що, відповідно, буде забезпечувати тріщиностійкість цих покриттів. Безградієнтний розподіл щільності дислокацій при формуванні подрібненої структури запобігає утворенню концентраторів локальних внутрішніх напружень в отриманих покриттях.



а



б

Рисунок 4.9 - Розподіл локальних внутрішніх напружень $\tau_{л/вн}$ в матеріалі покриттів Ni-Cr-Si-B №1 (а) і №3 (б).

4.5 Аналітична оцінка міцності та рівня локальної внутрішніх напружень покриттів WC-Co-Cr

Попередніми дослідженнями структури та фазового складу було показано, що при напиленні формуються покриття, що складаються з карбідів WC та W_2C ; W та Co-Cr матриці.

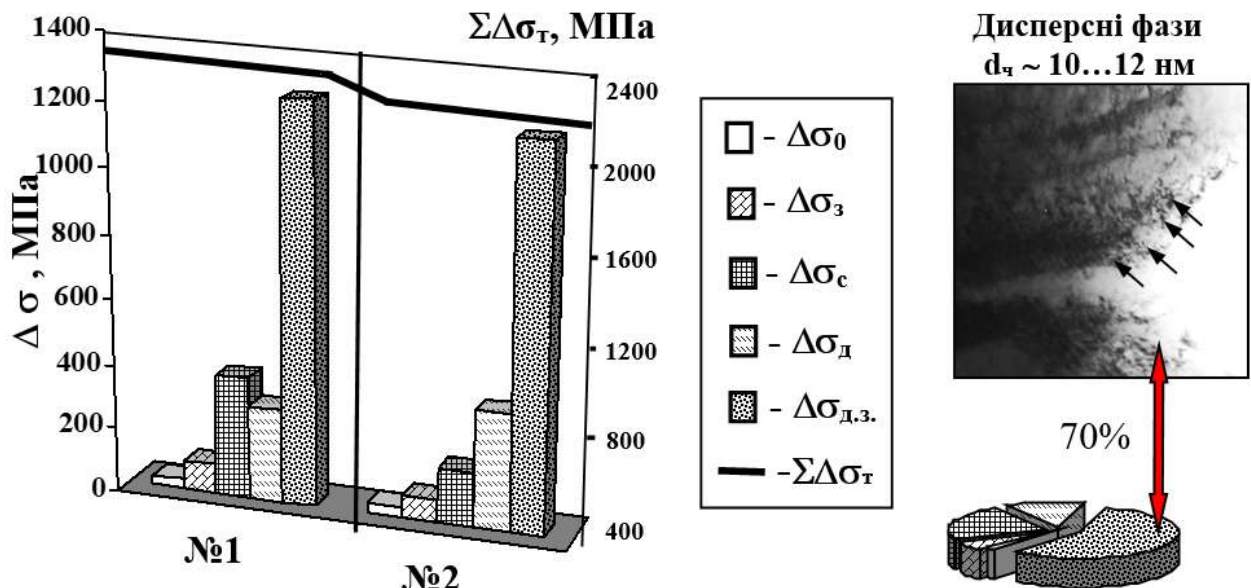


Рисунок 4.10 – Гістограми внеску середніх величин структурного зміцнення покриттів WC-Co-Cr (а): зеренного ($\Delta\sigma_z$), субзеренного ($\Delta\sigma_c$), дислокаційного ($\Delta\sigma_d$), дисперсійного ($\Delta\sigma_{д.з.}$) та їх об'ємна частка (б) у загальний рівень зміцнення ($\Sigma\Delta\sigma_T$) з урахуванням кожного з структурних параметрів. №1 – режим 1, №2 – режим 3.

Аналітичними оцінками внеску структурно-фазових параметрів у загальне значення зміцнення ($\Sigma\Delta\sigma_T$) встановлено, що в отриманих покриттях, найбільший внесок у інтегральне зміцнення ($\Sigma\Delta\sigma_T$) вносить дисперсне зміцнення ~до 60% від $\Sigma\Delta\sigma_T$.

Використання режиму №2 призводить до отримання покриттів з низьким рівнем локальних внутрішніх напружень (894...1190 МПа) та без різких градієнтів, що забезпечує високі показники міцності та тріщиностійкості.

Таблиця 4.5. - Параметри мікроструктури та показники структурного зміцнення матеріалу покриттів WC-Co-Cr

Структурні параметри	WC-Co-Cr	
	Режим 1 (рекомендований)	Режим 3 (не рекомендований)
Dз, мкм	10...50	20...65
dс, мкм	0,3...0,6	0,8...1,0
dч, нм	10...12 (W ₂ C)	15...20 (W ₂ C)
λч, нм	15...20 (W ₂ C)	15...25 (W ₂ C)
ρ, см ⁻² (покриття)	3...4×10 ¹⁰	3...4×10 ¹⁰ / 6...7×10 ¹⁰
ρ, см ⁻² (межа розділу покриття-підложка)	4...5×10 ¹⁰	5...6×10 ¹⁰

Зміщення		
σ_0 , МПа	30	30
$\Delta\sigma_3$, МПа	57...127	50...89
$\Delta\sigma_C$, МПа	250...500	150...188
$\Delta\sigma_D$, МПа (покриття)	269...311	269...311/381...412
$\Delta\sigma_D$, МПа (межа розділу покриття-підложка)	311...348	348...381
$\Delta\sigma_{D,ч.}$, МПа	813...1034	674...1034
$\Sigma\Delta\sigma_T$, МПа	2041	1847

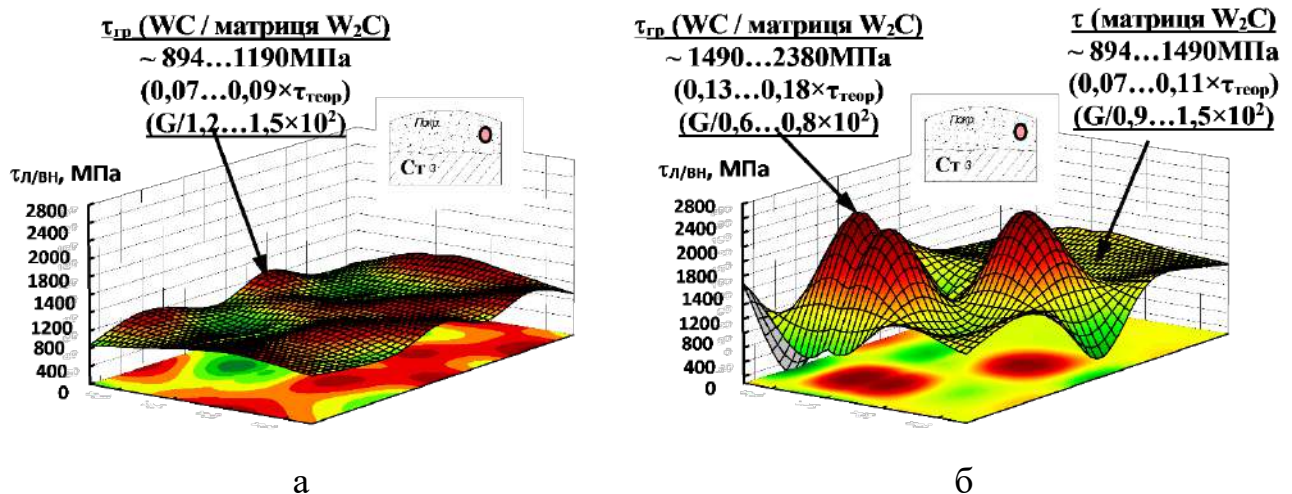


Рисунок 4.11 - Розподіл локальних внутрішніх напружень $\tau_{л/вн}$ в матеріалі покриття (а) та підложки (б) покриттів WC-Co-Cr

4.6 Експериментальні дослідження покриттів WC-Co-Cr на зносостійкість

Дослідження покриттів WC-Co-Cr на зносостійкість проводилися методом кочення кулькою з Al_2O_3 діаметром 6 мм. Випробування проводилося з лінійною швидкістю 10 см/с при навантаженні 10 Н і довжиною пробігу 1000 м. Температура повітря 28 °С, вологість 41%.

Результати показали, що площа зношеної ділянки зразка складала 9697 мкм². Знос кульки склав 1433 мкм в діаметрі. Це відповідає швидкостям зносу покриття та кульки $3,35 \times 10^{-5}$ мм³/Н/м та $7,035 \times 10^{-6}$ мм³/Н/м, відповідно. Криві залежності коефіцієнту та сили тертя, температури зразка та повітря в камері поверхні та глибини проникнення кульки у зразок від часу зображено на рисунку 4.5.

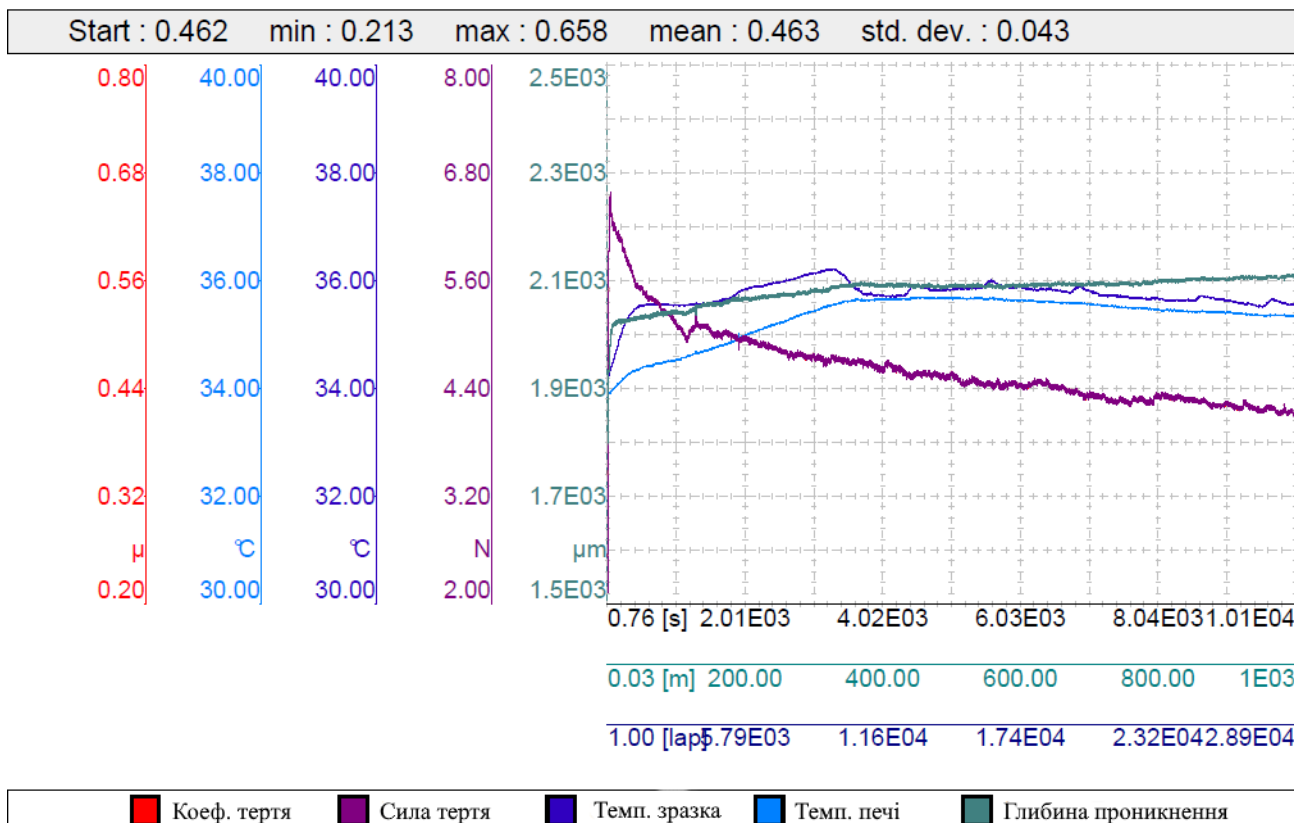


Рисунок 4.12 – Триботехнічні дослідження покриттів WC-Co-Cr

В ході експерименту спостерігається постійне зниження коефіцієнту тертя від початкового 0,658 з ділянкою різкого зниження до приблизно 0,51 в процесі припрацювання пари тертя через 1200 с, з подальшим лінійним зниженням до 0,42 при завершенні експерименту. Глибина проникнення зростає від початкового 2×10^3 мкм до $2,1 \times 10^3$ мкм через 4000 с, що відповідає 400 м пробігу. В той же час, температура зразка зростає до 36,2 °С, а температура повітря в камері до 35,7 °С. В подальшому суттєвого збільшення глибини проникнення не спостерігається, а температура поверхні та повітря в камері поступово знижуються, проте також не суттєво.

4.7 Узагальнення результатів експериментально-аналітичних досліджень покриттів та практичні рекомендації

Встановлені закономірності впливу параметрів структури, що формується при БДН порошків різних систем, напилених на рекомендованих режимах (табл. 4.6) дозволяють визначити умови за яких в матеріалі покриттів будуть формуватися структури, що забезпечать їх міцність та тріщиностійкість.

На рис. 4.13 – 4.15 наведено гістограми, які візуалізують уявлення про те, як впливає субструктура, фазоутворення та щільність дислокацій на рівень субструктурного, дисперсійного та дислокаційного зміцнення для покриттів різних систем.

Встановлено, що максимальні показники рівня дисперсійного зміцнення ($\Delta\sigma_{д.з.} = 873...1576$ МПа) будуть забезпечуватися формуванням субструктури ($d_ч = 10...120$ нм) у матеріалі покриттів. Найбільший внесок субструктурного зміцнення (до 60%) в загальний рівень $\Sigma\Delta\sigma_T$ спостерігається у покриттях: $Al_2O_3+5\%Al$ або $5\%Ti$, $ZrSiO_4$ з підшаром $Co-Cr-Al-Y$; $Ni-Cr-Si-B$; $WC-Co-Cr$.

Субструктурне зміцнення (до 30% від $\Sigma\Delta\sigma_T$) при максимальному його рівні ($\Delta\sigma_c$ порядку $600...800$ МПа) характерне для всіх напилених на рекомендованих режимах покриттів (табл. 4.6). Однак найбільший показник рівня дисперсійного зміцнення ($\Delta\sigma_{д.з.} = 500...1500$ МПа) буде забезпечуватися формуванням субструктури ($d_c = 0,1...0,3$) у матеріалі покриттів Cr_3C_2-NiCr . Внесок субструктурного зміцнення у покриттях Cr_3C_2-NiCr в загальний рівень $\Sigma\Delta\sigma_T$ - до 50%.

Таблиця 4.6 – Рекомендовані режими напilenня зносостійких покриттів різними систем методом БДН

Покриття Параметри	Al ₂ O ₃ +5% Ti	Al ₂ O ₃ +5% Al	Zr(SiO ₂)	Zr(SiO ₂)	Cr ₃ C ₂ -NiCr	WC-Co-Cr	Ni-Cr-Fe-B-Si
Склад порошку	95% Al ₂ O ₃ (Amperit 740.0) +5%Ti	95% Al ₂ O ₃ (Amperit 740.0) +5% Al	100% ZrSiO ₄	100% ZrSiO ₄ (підшар Co-Cr-Al-Y)	75% Cr ₃ C ₂ - основа; 25% NiCr	86% WC - основа; 10%Co; 4%Cr	Ni - основа; 14...17% Cr; 6...10% Fe; 0,5% Si; 0,2% C
Підкладка	Титан	Алюміній	Титан	Алюміній	Сталь	Сталь	Сталь
Витрати порошку, г/год	600	600	600	900	1260	2500	1000
l/d, мм	500/16	500/16	500/16	300/18	300/18	300/18	300/20
Товщина покриття, мкм	100...230	90...225	300	280	400	450	325
Пористість, %	0,7...1,5	1,9...2,5	<3	<3	0,7...1,3	2...3	0,8...1,0
Фазовий склад покриттів	Al _{2,66} O ₄ 67,0% Al ₂ O ₃ 18% AlTi ₃ 15%	Al _{2,66} O ₄ 69,0% Al ₂ O ₃ 15,2% Al 15,8%	ZrO ₂ 53,44% ZrO ₂ 10,12% SiO ₂ 33% ZrSiO ₄ 3,35%	ZrO ₂ 49,3% ZrO ₂ 11,7% SiO ₂ 33% ZrSiO ₄ 5,77%	Cr ₃ C ₂ 49% (Cr ₇ C ₃ + Cr ₂ O ₃) 26% Матриця(Ni-Cr): ламели 22%	WC 70% W ₂ C 19% Матриця (W + Co-Cr) 11%	Ламелі 75% Частинки 15% (нерозплавлені)
HV, МПа	9660...13770	7900...10250	5270...7360	7100...8560	7100...13240	8125...13910	3810...5930
D _z , мкм	1,5...3,5	1,0...4,5	20...32	16...26	1,5...3,5	10...50	4...20
d _z , мкм	0,1...0,4	0,1...0,6	0,2...0,5	0,3...0,5	0,1...0,3	0,3...0,6	0,2...0,4
d _z , нм	10...100	10...120	30...100	20...100	15...80	10...12	10...30
ρ, см ² покриття лінія розділу підкладка	3...5×10 ¹⁰ 5...7×10 ¹⁰ 6...7×10 ¹⁰	2...3×10 ¹⁰ 5...6×10 ¹⁰ 2...3×10 ¹⁰	6×10 ⁹ ...10 ¹⁰ (2...4)×10 ¹⁰	(5...9)×10 ⁹ (4...6)×10 ⁹	2...4×10 ¹⁰ 4...5×10 ¹⁰ 1...2×10 ¹⁰	3...4×10 ¹⁰ 4...5×10 ¹⁰ 1...2×10 ¹⁰	3...5×10 ¹⁰ 5...6×10 ¹⁰ 1...2×10 ¹⁰

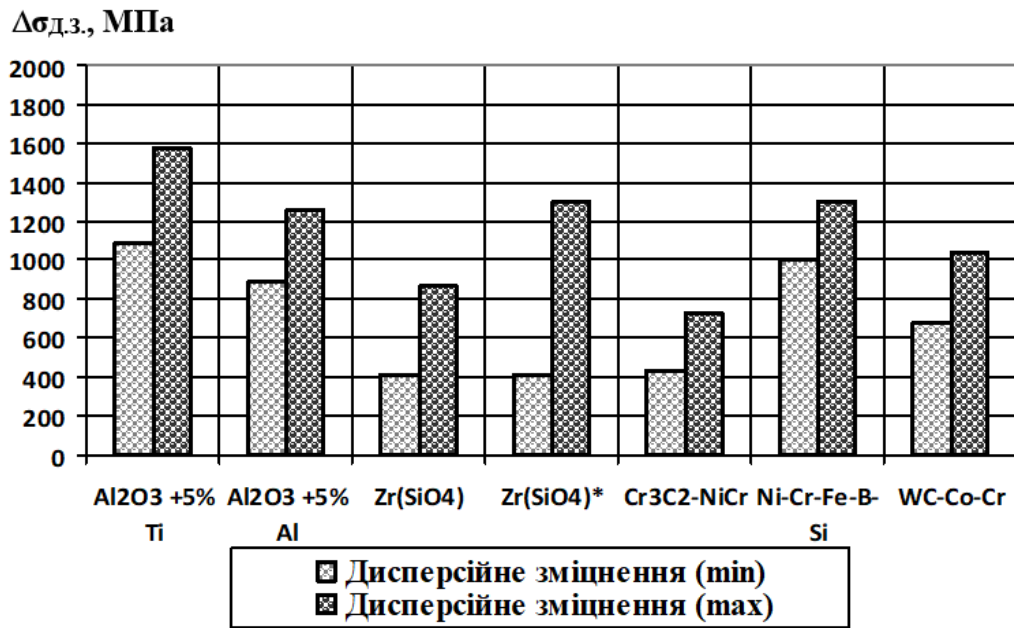


Рисунок 4.13 - Порівняльна гістограма внеску мінімальних та максимальних величин дисперсійного зміцнення ($\Delta\sigma_{д.з.}$) покриттів різних систем.

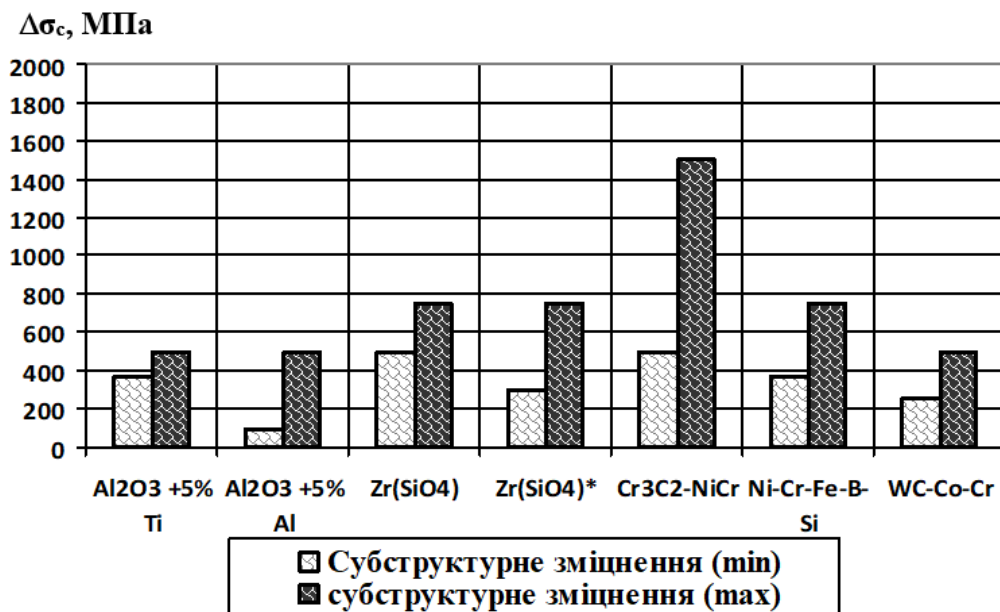


Рисунок 4.14 - Порівняльна гістограма внеску мінімальних та максимальних величин субструктурного зміцнення ($\Delta\sigma_c$) покриттів різних систем.

Дислокаційне зміцнення (до 30% від $\Sigma\Delta\sigma_T$) при максимальному його рівні ($\Delta\sigma_c$ порядку 200...300 МПа) характерне для покриттів: Al₂O₃+5%Al або 5%Ti;

Cr₃C₂-NiCr; Ni-Cr-Si-B; WC-Co-Cr, напилених на рекомендованих режимах отримання покриттів (табл. 4.6).

У результаті експериментально-аналітичними оцінками встановлено, що максимальний рівень зміцнення та тріщиностійкості покриттів, напилених на рекомендованих режимах забезпечується за рахунок дрібнозернистої структури при рівномірному розподілі зміцнюючих фаз та дислокаційної щільності. Наявність субструктури розміром 80...300 нм та наночастинок зміцнюючих фаз розміром 10...100 нм, рівномірно розподілених по об'єму структури сприяє підвищенню їх міцності.

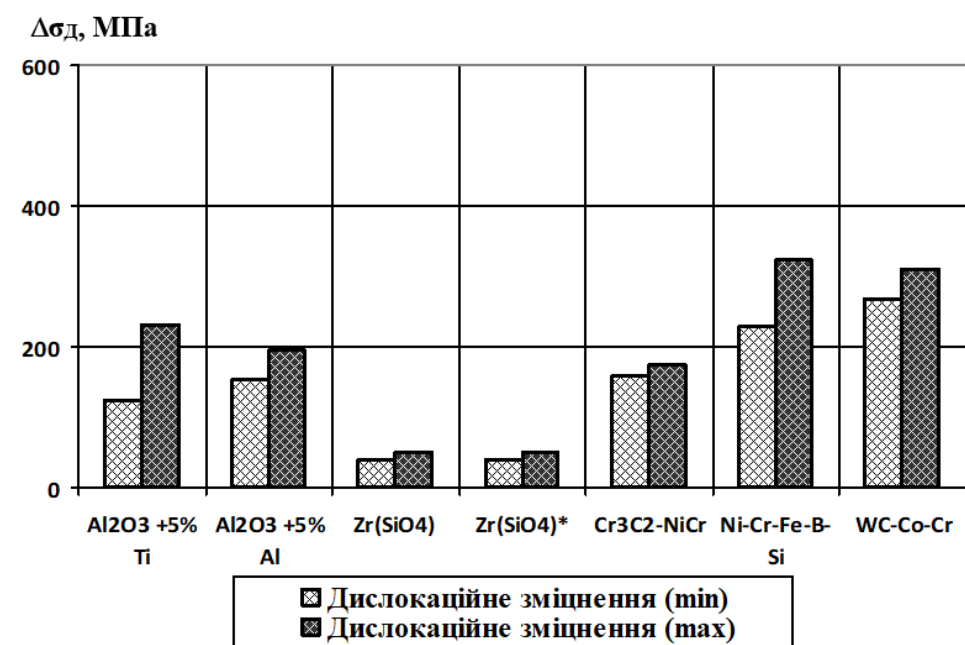


Рисунок 4.15 - Порівняльна гістограма внеску мінімальних та максимальних величин дислокаційного зміцнення ($\Delta\sigma_d$) покриттів різних систем.

Аналіз розрахункових даних, щодо локальних внутрішніх напружень з урахуванням характеру дислокаційної структури та реальних даних про щільність дислокації показав, що забезпеченню тріщиностійкості покриттів, напилених на рекомендованих режимах сприяє відсутність протяжних структурних зон дислокаційних скупчень - концентраторів локальних

внутрішніх напружень при рівномірному розподілі щільності дислокацій $\rho = (1\dots3)\times 10^{10} \dots (6\dots7)\times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Висновки до розділу 4

1. На основі експериментальних даних, отриманих методами трансмісійної електронної мікроскопії, проведено аналітичні розрахунки впливу структурно-фазових параметрів покриттів на їх міцність, а також розраховано рівні локальних внутрішніх напружень в різних ділянках покриттів та графічно візуалізовано їх розподіл по об'єму матеріалу.

2. Експериментально-аналітичними оцінками встановлено, що максимальний рівень зміцнення та тріщиностійкості покриттів, напилених на рекомендованих режимах забезпечується за рахунок дрібнозернистої структури при рівномірному розподілі зміцнюючих фаз та дислокаційної щільності. Наявність субструктури розміром $0,1\dots 0,6 \text{ мкм}$ та наночастинок зміцнюючих фаз розміром $10\dots 120 \text{ нм}$, рівномірно розподілених по об'єму структури сприяє підвищенню їх міцності.

3. Встановлено, що в усіх досліджуваних покриттях, найбільший внесок (до 62%) у загальну міцність матеріалу вносить дисперсне зміцнення за рахунок дисперсних частинок, рівномірно розподілених в матриці покриттів. Суттєвий внесок також мають зеренне (до 20%), субзеренне (до 30%) і дислокаційне (30%) зміцнення. В той-же час, твердорозчинне зміцнення та зміцнення за рахунок опору ґратки не мають суттєвого впливу на загальний рівень міцності досліджуваного матеріалу покриттів.

4. Аналіз розрахункових даних, щодо локальних внутрішніх напружень з урахуванням характеру дислокаційної структури та реальних даних про щільність дислокації показав, що забезпеченню тріщиностійкості покриттів, напилених на рекомендованих режимах сприяє відсутність протяжних структурних зон дислокаційних скупчень - концентраторів локальних

внутрішніх напружень при рівномірному розподілі щільності дислокацій $\rho = (2\dots3)\times 10^9 \dots (3\dots5)\times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

5. Встановлено, що при багатокамерному детонаційному напиленні в покриттях з фазами карбідів, внаслідок перегріву відбувається перегрів частинок карбіду Cr_3C_2 з їх наступним розпадом та утворенням навколо цих частинок полів частинок нижчого карбіду Cr_7C_3 . Дані поля є місцями скупчення дислокацій (до $\rho = 9\times 10^{11} \text{ см}^{-2}$) та потенційними місцями зародження тріщин.

6. Проведено експериментальні триботехнічні дослідження покриттів WC-Co-Cr , показали високі показники зносостійкості матеріалу покриттів, що підтверджує висновки аналізу структури та фазового складу та дані аналітичних розрахунків рівнів локальних внутрішніх напружень.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Комплексними дослідженнями на всіх структурних рівнях встановлено закономірності впливу режимів багатоканального детонаційного наповнення (матеріалу підкладки, співвідношення довжини гармати до діаметру її ствола, витрат горючих газів та порошків для наповнення) на структурно-фазовий склад, мікротвердість, параметри зеренної та субзеренної структур, розподіл щільності дислокацій, частинок фаз у металокерамічних покриттях різних систем: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al/Ti}$; ZrSiO_4 ; $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$; WC-Co-Cr ; Ni-Cr-Si-B .

2. Встановлено, що метод багатоканального детонаційного наповнення дозволяє отримати зносостійкі покриття товщиною до 450 мкм з пористістю що не перевищує 3% та максимальними показниками мікротвердісті: до 10250...13770 МПа ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al/Ti}$); 7360...8560 МПа ZrSiO_4 ; 13240 МПа ($\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$); 13910 МПа (WC-Co-Cr); 5930 МПа (Ni-Cr-Si-B).

3. Методом трансмісійної електронної мікроскопії встановлено особливості мікроструктури та її параметрів при різних режимах нанесення покриттів, а саме розміри дисперсних фаз та субзеренної структури, характер розподілу щільності дислокацій. Показано, що у матеріалі покриттів при багатоканальному детонаційному наповненні формується субструктура розміром 0,1...0,6 мкм при щільності дислокацій $\rho = (2...3) \times 10^9 \dots 10^{10} \text{ см}^{-2}$ у покриттях що містять оксидні фази та $\rho = (2...5) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ у покриттях з фазами карбідів.

4. Встановлено, що характерною особливістю структури, що формується при багатоканальному детонаційному наповненні є наявність наночастинок зміцнюючих фаз розміром 10...120 нм, рівномірно розподілених по об'єму структури. Утворення наноструктурного стану у таких покриттях сприяє підвищенню їх міцності та тріщиностійкості.

5. Експериментально-аналітичними оцінками властивостей міцності та тріщиностійкості отриманих покриттів показано, що високий рівень зміцнення

покриттів забезпечуються за рахунок дрібнозернистої зереної і субзеренної структури при рівномірному розподілі зміцнюючих фаз та дислокаційної щільності. Внесок кожного із показників дисперсійного, субструктурного та дислокаційного зміцнень в загальний рівень міцності матеріалу покриттів складає до 30%...60%.

6. Встановлено, що забезпеченню тріщиностійкості покриттів сприяє відсутність протяжних структурних зон дислокаційних скупчень (концентраторів локальних внутрішніх напружень) при рівномірному розподілі щільності дислокацій $\rho = 2 \times 10^9 \dots 5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

7. Встановлено, що при багатокамерному детонаційному напиленні покриттів з фазами карбідів, внаслідок перегріву відбувається розпад вищих карбідів з утворенням полів нижчих карбідів навколо їх частинок. Дані поля є місцями скупчення дислокацій (до $\rho = 9 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$) та потенційними місцями зародження тріщин.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Металознавство / О. М.Бялік, В. С. Черненко, В. М. Писаренко, Ю. Н. Москаленко. – Київ: ІВЦ "Видавництво "Політехніка"", 2002. – 384 с
2. Степанчук А. Н., Билык И. И., Бойко П. А. Технология порошковой металлургии. К.: "Вища школа", –1989, – 415 с
3. Callister, W.D.; Rethwisch, D.G. Materials Science and Engineering, 8th ed. / William D. Callister, David G. Rethwisch, John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2011. – 992 p. – ISBN 978-0470941669
4. Ceramic Materials and Components for Engines / Ed. Prof. Dr. Jürgen G. Heinrich, Prof. Dr. Fritz Aldinger, 2001. – 678 p. – (Wiley-VCH). – ISBN 978-3527304165
5. Coatings Technology Fundamentals, Testing, and Processing Techniques / Ed. Arthur E. Tracton, 2006. – 408 p. – (CRS Press). – ISBN 978-1420044065
6. Developments in High-Temperature Corrosion and Protection of Materials / Eds. Wei Gao, Zhengwei Li, 2008. – (Woodhead Publishing). – ISBN 978-1845692193
7. Li J. F. Tribological properties of silicon carbide under water-lubricated sliding / J. F. Li, J. Q. Huang, S. H. Tan, Z. M. Cheng, C. X. Ding // Wear. – 1998. – 218. – P. 167–171.
8. Ramachandran K. Microstructure, adhesion, microhardness, abrasive wear resistance and electrical resistivity of the plasma sprayed alumina and aluminatitania coatings / K. Ramachandran, V. Selvarajan, P. V. Ananthapadmanabhan, K. P. Screekumar // Thin Solid Films. – 1988. – 315. – P. 144–152.
9. Khanna A. S. Hard coatings based on thermal spray and laser cladding / Khanna A. S., Kumari S., Kanungo S., Gasser A. // Int. J. of Refract. Met. H. – 2009. – 27. – P. 485–491.
10. Roy M. Comparative evaluation of ambient temperature friction behaviour of thermal sprayed Cr₃C₂–25(Ni₂₀Cr) coatings with conventional and

nano-crystalline grains / Roy M., Pauschitz A., Polak R., Franek F. // Trib. Int. – 2006. – 39. – P. 29–38.

11. Crawmer D. E. Introduction to coatings, equipment and theory / Crawmer D. E., Davis J. R. – ASM International, Materials Park, OH, USA, 2004. – P. 43-46.

12. Bala N. High-temperature oxidation studies of cold-sprayed Ni–20Cr and Ni–50Cr coatings on SAE 213-T22 boiler steel / Bala N., Singh H., Prakash S. // Appl. Surf. Sci. – 2009. – 255. – 6862–6869. – P. 584.

13. Кулик А. Я. Газотермическое напыление композиционных порошков / А. Я. Кулик, Ю. С. Борисов. – Л.: "Машиностроение", 1985. – 200 с.

14. Shi-Hong Zhang. Characterization of microstructure and surface properties of hybrid coatings of WC–CoCr prepared by laser heat treatment and high velocity oxygen fuel spraying / Shi-Hong Zhang, Tong-Yul Cho, Jae-Hong Yoon, Fang W, Ki-O Song, Ming-Xi Li, Yun- Kon Joo, Lee CG // Mater. Charact. – 2008. – 59.

15. Ruhi G. Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol–gel alumina coatings on surface pre-treated mild steel / Ruhi G., Modi O. P., Sinha A. S. K., Singh I. B. // Corros. Sci. – 2008. – 50. – P. 639–649.

16. Wang B. Q. Elevated temperature erosion of several thermal-sprayed coatings under the simulated erosion conditions of in-bed tubes in a fluidized bed combustor / Wang B. Q., Lee S. W. // Wear. – 1997. – 203-204. – P. 580-587.

17. Souza R. C. Fatigue strength of HVOF sprayed Cr₃C₂–25NiCr and WC–10Ni on AISI 4340 steel / Souza R. C., Voorwald H. J. C., Cioffi M.O.H. // Surf. Coat. Technol. – 2008. – 203. – P. 191–198.

18. Інженерія поверхні: підручник / К. А. Ющенко, Ю. С. Борисов, В. Д. Кузнецов, В. М. Корж. – К.: Наукова думка, 2007. – 557 с.

19. Нанесення покриття: навчальний посібник / В.М. Корж, В.Д. Кузнецов, Ю. С. Борисов, К. А. Ющенко; за ред. К. А. Ющенка. – К. : Арістей, 2005. – 204 с.

20. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, Second Edition / Lech Pawlowski, 2008. – 626 p. – John Wiley & Sons, Ltd. – ISBN 978-0471490494

21. J. George. Integrity of detonation sprayed CrxCy–NiCr coating under exposure to thermal cycling / J. George, P. Bhargava, D. S. Rao, S. V. Joshi // *Advances in Applied Ceramics*. – 2006. – vol. 105, №3. – pp. 148-152
22. Arun Prakash. Tribological characteristics of detonation sprayed alumina coatings / Arun Prakash, Cherian Jacob, Roshan Prakash, C. D. Naiju, P.M. Anil // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – 22. – pp.1590–1599
23. Gao Yang. Comparison of the Mechanical and Wear-Resistant Properties of WC-13Ni4Cr and WC-10Co4Cr Coatings Obtained by Detonation Spraying / Gao Yang, Gao Chaoqing, Gao Jianyi, Cai Lin // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2019. – 28. – pp. 851-861
24. B. M. Kramer. Requirements for Wear-Resistant Coatings // *Thin Solid Films*. – 1983. – 108. – pp. 117-125
25. *Advances in Ceramics - Characterization, Raw Materials, Processing, Properties, Degradation and Healing* / Ed. Costas Sikalidis, 2011. – 370 p. – (InTech). – ISBN 978-953-307-504-4
26. *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses* / Ed. John Cuppoletti, 2001. – 684 p. – (InTech). – ISBN 978-953-307-353-8
27. Липатов Ю.С., Уманский Э.С. Композиционные материалы // *Справочник*. – Киев: Наукова Думка, 1985. – 592 с.
28. Браун М.П., Веселянский Ю.С., Костырко О.С., Винокур Б.Б., Матюшенко Н.И., Неижко И.Г. Фрактография, прокаливаемость и свойства сплавов. Киев: Наукова Думка, 1966, 312 с.
29. P Saravanan. Experimental design and performance analysis of alumina coatings deposited by a detonation spray process / P Saravanan, V Selvarajan, S V Joshi, G Sundararajan // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001). – pp. 131–140
30. Харламов Ю. О. Дослідження механічних властивостей детонаційно-газових покриттів методом мікроіндентування / Ю. О. Харламов, А. В. Міцик, О. В. Романченко. // *ВІСНИК СХІДНОУКРАЇНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ імені Володимира Даля*. – 2020. – №4. – С. 120–128.

31. Харламов Ю. О. Особливості отримання оксидних покриттів детонаційно-газовим напиленням / Ю. О. Харламов, А. В. О. В. Романченко, Міцик. // ВІСНИК СХІДНОУКРАЇНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ імені Володимира Даля. – 2020. – №4. – С. 129–140.

32. C. Senderowski. TEM microstructure of Fe-Al coatings detonation sprayed onto steel substrate / Senderowski C., Pawłowski A, Bojar Z., Wołczyński W., Faryna M., Morgiel J., Major L. // Archives of Metallurgy and Materials. – 2010. – vol. 55, iss. 3. – pp. 373-381

33. D. Srinivasa Rao. Detonation Sprayed Coatings and their Tribological Performances / D. Srinivasa Rao, G. Sivakumar, D. Sen, S.V. Joshi // In Book: Thermal Sprayed Coatings and their Tribological Performances. Eds. Manish Roy, J. Paulo Davim. – 2015. – IGI Global. – pp. 294-327

34. P. Suresh Babu. Evaluation of microstructure, property and performance of detonation sprayed WC-(W,Cr)₂C-Ni coatings / P. Suresh Babu, P. Chanikya Rao, A. Jyothirmayi, P. Sudharshan Phani, L. Rama Krishna, D. Srinivasa Rao // Surface & Coating Technology. – 2018. – 335. – pp. 345-354

35. Борисов Ю.С. Отримання і властивості детонаційних покриттів на основі аморфізованого сплаву FeMoNiCrB з введенням зміцнюючих фаз / Ю.С. Борисов, А.Л. Борисова, Т.В. Цимбаліста, А.І. Кільдій, К.В. Янцевич, З.Г. Іпатова // Автоматичне зварювання. – 2021. – № 12. – с. 38-45. – <https://doi.org/10.37434/as2021.12.05>

36. Тюрин Ю. Н. Сравнительный анализ эффективности кумулятивно-детонационного и HVOF устройств для газотермического напыления покрытий / Ю. Н. Тюрин, А. Д. Погребняк, О. В. Колисниченко // Физическая инженерия поверхности. – 2009. – Т. 7, № 1-2. – С. 39-45.

37. Колисниченко О.В. Эффективность процесса напыления покрытий с использованием многокамерного детонационного устройства / Автоматическая сварка. – 2017. – № 10. – сс. 28-34. – <https://doi.org/10.15407/as2017.10.03>

38. Закалов, О.В. Основы тертя і зношування в машинах: Навчальний посібник / О.В. Закалов, І.О. Закалов. – Тернопіль: Видавництво ТНТУ ім. І.Пулюя, 2011. – 322 с.
39. Основы трибологии: Підручник / Антипенко А.М., Белас О.М., Войтов В.А. та ін. / За ред. Войтов В.А. – Харків: ХНТУСГ, 2008. - 342с.
40. Л.М. Ковба, В.Г. Трунов. Рентгенофазовый анализ.– М.: Издательство МГУ, 1976.– 236 с.
41. Кристаллография, рентгеновская и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов и др.– М.: Металлургия, 1982.– 632 с.
42. Л.И. Тушинский, А.В. Плохов. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий.– Новосибирск: Наука, 1986.– 198с.
43. Markashova L. Effect of Structure on the Mechanical Properties of the Metal of Welded Joints of Aluminum Alloys of the Al–Cu–Li System / L. Markashova, O. Kushnarova// Materials Science, 2014. - Vol. 49. - №5. – P.681-687.
44. Markashova L.. Investigation of technological peculiarities of laser brazing of titanium and aluminium alloys / L. Markashova, E. Berdnikova, V. Khaskin, A. Bernatsky // Laser Technologies in Welding and Materials Processing, Abstracts of Papers 4th International Conference, Katsiveli, 26-29 May, 2009 – Kiev: PWI, 2009. – P. 38-39.
45. Маркашова Л.И.. Структура и свойства сварных соединений титановых сплавов, легированных кремнием / Л.И. Маркашова, С.В. Ахонин, Г.М. Григоренко, М.Г., Кругленко, О.С. Кушнарёва, И.К. Петриченко // Автоматическая сварка. – 2012. – №11. – С.7–17.
46. Markashova L.I. Estimation of the strength and crack resistance of the metal of railway wheels after long-term operation / L.I. Markashova, V.D. Poznyakov, A.A. Gaivoronskii, E.N. Berdnikova, T.A. Alekseenko // Materials Science, May, 2012. - Vol. 47. - №6. – P.799-806.
47. Головки В.В Упрочняющие фазы, структура и свойства модифицированных швов низколегированных сталей / Головки В.В., Маркашова Л.И., Кушнарёва О.С., Жуков В.В. / Автом. сварка. 2016. - №7. – с.3-8.

48. Markashova L. NEW COMPOSITE COATINGS, THEIR STRUCTURE AND PROPERTIES / L. Markashova, G. Grigorenko, Yu. Tyurin, O. Kolisnichenko, O. Berdnikova, Kushnarova, E. Titkov // Nano Studies – Tbilisi, Georgia. – 2016,
49. Сузуки Х. О пределе текучести поликристаллических металлов и сплавов // Структура и механические свойства металлов. – М.: Металлургия, 1967. – С. 255 – 260.
50. Эшби И. Ф. О напряжении Орована // Физика прочности и пластичности. – М.: Металлургия, 1972. – С. 88 – 107.
51. Тихонов Л. В., Каноненко В. А., Прокопенко Г. И., Рафаловский В. А. Механические свойства металлов и сплавов // Справочник. – Киев: Наукова Думка, 1986. – 568 с.
52. Металлофизика высокопрочных сплавов. Учебное пособие для вузов. Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б.М., М.: Металлургиздат. 1986. 312 с.
53. Конрад Г. Модель деформационного упрочнения для объяснения влияния величины зерна на напряжение течения металлов // Сверхмелкое зерно в металлах. – М.: Металлургия, 1973. – С. 206 – 219/
54. Армстронг Р. В. Прочностные свойства металлов со сверхмелким зерном // Сверхмелкое зерно в металлах. - М.: Металлургия, 1973. – С. 11 – 40.
55. Petch N. J / The cleavage strength of polycrystalline // J/ Iron and Steel Inst. – 1953. – 173, № 1. – P. 25 – 28.
56. Orowan E. Dislocation in Metals. – New York :AIME, 1954. – 103 p.
57. Ashby M. F. Mechanisms of deformation and fracture // Adv. Appl. Mech. – 1983. – 23. – P. 118 – 177.
58. Келли А., Николсон Р. Дисперсное твердение. – М.: Металлургия, 1966. – 187.
59. Ebelling R., Ashby M. F. Yielding and flow of two phase copper alloys // Phil. Mag. – 1966. – 13, № 7. – P. 805 – 809.
60. Структурно-фазовое состояние износостойких композиционных покрытий системы Cr₃C₂-NiCr, нанесенных с использованием многокамерной

детонационной установки / Л.И. Маркашова, Ю.Н. Тюрин, О.В. Колисниченко, М.Л. Валевиц, Д. Г. Богачев, И.М. Дуда // «Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах»: Сб. докладов седьмой международной конференции, 15–19 сентября 2014г., Одесса, ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ, Киев, 2014. – С.37-42.

61. Griffith A.A. The phenomena of rupture and flow in solids // *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* – 1920. – 221. – P. 163-168.

62. Орован Е. Классическая и дислокационная теория хрупкого разрушения // *Атомный механизм разрушения.* – М.: Металлургия, 1963. – С. 170-184.

63. Irwin G.R. *Fracturing of metals.* – Cleveland. ASM. 1948. -142 p.

64. Васильев А.Д. Определение эффективной поверхностной энергии молибдена при фрактографических исследованиях / А.Д. Васильев, И.К. Походня, В.И. Трефилов, С.А. Фирстов // *Физика и химия обработки материалов.* – 1981. -№3. – С. 100-104.

65. Степанов А.В. Физическая природа хрупкого разрушения // *Хладноломкость стали и стальных конструкций.* – Новосибирск: Наука, 1971. - С.3-17.

66. Коттрелл А.Х. Теоретические аспекты процесса разрушения // *Атомный механизм разрушения.* – М.: Металлургия, 1963. – С. 30-68.

67. Stroh A.N. The formation of cracks as a recoil of plastic flow // *Proc. of the Roy. Soc. A/* - 1954. – 223, N1154. – P.404-415.

68. Борисова А. Л. Фазовые превращения в газотермических покрытиях из оксида алюминия / А. Л. Борисова, Л. И. Адеева, В. Н. Сладкова // *Автоматическая сварка.* – 1997. – №9 (534). – С. 26-32.

69. Kovaleva M. Deposition and characterization of Al₂O₃ coatings by multi-chamber gas-dynamic accelerator / M. Kovaleva, Yu. Tyurin, N. Vasilik [and others] // *Surface and Coatings Technology.* – 2013. – 232. – P. 719-725.

70. Monika Michalak. *Wear Behavior Analysis of Al₂O₃ Coatings Manufactured by APS and HVOF Spraying Processes Using Powder and Suspension*

Feedstocks / Michalak, M.; Sokołowski, P.; Szala, M.; Walczak, M.; Łatka, L.; Toma, F.-L.; Björklund, S. // *Coatings*. – 2021. – 11 (8). – 879. – <https://doi.org/10.3390/coatings11080879>

71. Khosravifard, A. Tribochemical behavior of alumina coatings deposited by high-velocity oxy fuel spraying / Khosravifard, A.; Salahinejad, E.; Yaghtin, A.H.; Araghi, A.; Akhbarizadeh, A. // *Ceram. Int.* – 2015. – 41. – pp. 5713–5720.

72. SL Meena. Effect of load on the wear behaviour of Al₂O₃ HVOF sprayed coating / SL Meena, Ankit Tyagi, Qasim Murtaza, R.S. Walia, MS Niranjana // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – 1950. – 012011. – doi:10.1088/1742-6596/1950/1/012011

73. Zhijian Yin. Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃–Al composite coatings deposited by plasma spraying / Zhijian Yin, Shunyan Tao, Xiaming Zhou, Chuanxian Ding // *Applied Surface Science*. – 2008. – 254. – pp. 1636–1643

74. Маркашова Л. И. Влияние структуры на свойства покрытий из механических смесей порошков Al₂O₃ и Al (или Ti), полученных методом многокамерного детонационного напыления / Л.И. Маркашова, Ю.Н. Тюрин, О.В. Колисниченко, Е.Н. Бердникова, О.С. Кушнарева, Е.В. Половецкий, Е.П. Титков // *Автоматическая сварка*. – 2017. – №9. – с. 33-39. – <https://doi.org/10.15407/as2017.09.05>

75. L. Markashova New composite coatings, their structure and properties / Markashova L., Grigorenko G., Tyurin Yu., Kolisnichenko O., Berdnikova O., Kushnarova O., Titkov E. // *Nano Studies*, 14, 2016, Nakeri, Georgia. – pp. 231-238

76. M.F.Morks. Development of ZrO₂/SiO₂ bioinert ceramic coatings for biomedical application / M.F.Morks, A.Kobayashi // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2008. – vol. 1, issue 2. – pp. 165-171. – <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2007.09.002>

77. K.M. Lee. Electrochemical response of ZrO₂-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation / K.M. Lee, K.R. Shin, S. Namgung, B. Yoo, D.H. Shin // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – 205. – pp. 3779-3784. – <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.01.033>

78. Faiz Muhaffel. Influence of alumina and zirconia incorporations on the structure and wear resistance of titania-based MAO coatings / Faiz Muhaffel, Mertcan Kaba, Grzegorz Cempura, Bora Derin, Adam Kruk, Erdem Atar, Huseyin Cimenoglu // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – vol. 377. – 124900. – <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124900>

79. Markashova L. Effect of Nano-Structured Factors on the Properties of the Coatings Produced by Detonation Spraying Method / Markashova, L., Tyurin, Y., Berdnikova, O., Kolisnichenko, O., Polovetskiy, I., Titkov, Y. // In book: Pogrebnjak, A., Novosad, V. (eds) *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. – Springer, Singapore. – 2019. – pp. 109-117. – https://doi.org/10.1007/978-981-13-6133-3_11

80. Gang-Chang Ji. Microstructural characterization and abrasive wear performance of HVOF sprayed Cr₃C₂-NiCr coating / Gang-Chang Ji, Chang-Jiu Li, Yu-Yue Wang, Wen-Ya Li // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – vol. 200, issue 24. – pp. – 6749-6757. – <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.10.005>

81. Tahar Sahraoui. Structure and wear behaviour of HVOF sprayed Cr₃C₂-NiCr and WC-Co coatings / Tahar Sahraoui, Nour-Eddine Fenineche, Ghislain Montavon, Christian Coddet // *Materials & Design*. – 2003. – vol. 24, issue 5. – pp. 309-313. – [https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(03\)00059-1](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(03)00059-1)

82. G. Bolelli. Sliding and abrasive wear behaviour of HVOF- and HVAF-sprayed Cr₃C₂-NiCr hardmetal coatings / G. Bolelli, L.-M. Berger, T. Börner, H. Koivuluoto, V. Matikainen et al. // *Wear*. – 2016. – vol. 358-359. – pp. 32-50. – <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.03.034>

83. K. Bobzin. Impact wear of an HVOF-sprayed Cr₃C₂-NiCr coating / K. Bobzin, L. Zhao, M. Öte, T. Königstein, M. Steeger // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2018. – vol. 70. – pp. 191-196. – <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.10.011>

84. Titkov Y. Effect of Structure on the Properties of Composite Cr₃C₂ + NiCr Coatings / Titkov, Y., Berdnikova, O., Tyurin, Y., Kolisnichenko, O., Polovetskiy, Y., Kushnaryova, O. // In book: Pogrebnjak, A., Bondar, O. (eds) *Microstructure and*

Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019). – Springer, Singapore. – 2020. – Springer Proceedings in Physics, vol 240. – pp. 151-159. – https://doi.org/10.1007/978-981-15-1742-6_14

85. Harsha, S. Influence of CrC addition in Ni-Cr-Si-B flame sprayed coatings on microstructure, microhardness and wear behaviour / Harsha, S., Dwivedi, D.K. & Agarwal, A. // Int J Adv Manuf Technol. – 2008. – 38. – pp. 93–101. – <https://doi.org/10.1007/s00170-007-1072-2>

86. Arji, R. Some studies on slurry erosion of flame sprayed Ni-Cr-Si-B coating / Arji, R., Dwivedi, D.K. and Gupta, S.R. // Industrial Lubrication and Tribology. – 2009. – Vol. 61 No. 1. – pp. 4-10. – <https://doi.org/10.1108/00368790910929476>

87. Zexin Chang. Microstructure and mechanical properties of Ni-Cr-Si-B-Fe composite coating fabricated through laser additive manufacturing / Zexin Chang, Wenxian Wang, Yaqiong Ge, Jun Zhou, Zeqin Cui // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – vol. 747. – pp. 401-407. – <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.296>

88. Jing Li. Fracture of Ni-Cr-Si-B thermal sprayed and fused reciprocating pump rods during straightening / Jing Li, Yajing Wang, Zhe Lyu, Nitin Sharma, Suvan Dev Choudhury, Leijun Li // Engineering Failure Analysis. – 2021. – vol. 127. – 105576. – <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2021.105576>

89. Lakhankumar Zunake. On the performance of weld overlay characteristics of Ni–Cr–Si–B deposition on 304 ASS using synergetic pulse-GMAW process / L. Zunake, V. D. Kalyankar // Science and Technology of Welding and Joining. – 2021. – vol. 26, issue 2. – pp. 106-115. – <https://doi.org/10.1080/13621718.2020.1846935>

90. Берднікова О.М. Нанорозмірні структури детонаційних металокерамічних покриттів системи Ni–Cr–Fe–B–Si / О. М. Берднікова, Ю. М. Тюрін, О. В. Колісніченко, О. С. Кушнарьова, Є. В. Половецький, Є. П. Тітков, Л. Т. Єремєєва // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2022. – т. 20, № 1. – сс. 97–109. – <https://doi.org/10.15407/nnn>

91. A. Karimi Microstructure and hydroabrasive wear behaviour of high velocity oxy-fuel thermally sprayed WC-Co(Cr) coatings / A. Karimi, Ch.Verdon, G. Barbezat // Surface and Coatings Technology. – 1993. – vol. 57, issue 1. – pp. 81-89. – [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(93\)90340-T](https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90340-T)

92. Haibin Wang. Sliding wear behavior of nanostructured WC–Co–Cr coatings / Haibin Wang, Xuezheng Wang, Xiaoyan Song, Xuemei Liu, Xingwei Liu // Applied Surface Science. – 2015. – vol. 355. – pp. 453-460. – <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.144>

93. Bo Song. Dry sliding wear behaviour of HVOF thermal sprayed WC-Co-Cr and WC-CrxCy-Ni coatings / Bo Song, James W.Murray, Richard G. Wellman, Zdenek Pala, Tanvir Hussain // Wear. – 2020. – vol. 442-443. – 203114. – <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203114>

94. J. Pulsford. Application of HVOF WC-Co-Cr coatings on the internal surface of small cylinders: Effect of internal diameter on the wear resistance / J. Pulsford, F. Venturi, Z. Pala, S. Kamnis, T. Hussain // Wear. – 2019. – vol. 432-433. – 202965. – <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.202965>

95. Sydorets V. Modern Techniques for Automated Acquiring and Processing Data of Diffraction Electron Microscopy for Nano-Materials and Single-Crystals / V. Sydorets, O. Berdnikova, Ye. Polovetskyi, Ye. Titkov, A. Bernatskyi // Materials Science Forum. – 2020. – vol. 992. – pp. 907-915. – <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.907>