

РАЗРАБОТКА МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ (NiCr/FeCr + TiC), ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ОБРАБОТКЕ ОБМАЗКИ ИЗ СВС-РЕАГЕНТОВ ИМПУЛЬСАМИ ПЛАЗМЫ

А. Ф. Ильющенко¹, А. И. Шевцов¹, Г. Ф. Громыко², Л. В. Маркова¹, И. В. Фомихина¹,
А. И. Лецко¹, К. В. Буйкус³, Т. А. Леонова¹, А. А. Козорез³

¹Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа, ул. Платонова, 41, 220005, г. Минск, Беларусь

²Институт математики, ул. Сурганова, 11, 220072, г. Минск, Беларусь

³Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, 220027, г. Минск, Беларусь

Поступила 11.07.2018 г.

Разработаны модели процессов упрочнения, формирования напряженного состояния и изнашивания покрытий (NiCr/FeCr + твердая смазка/без смазки + TiC), полученных при обработке обмазки из СВС-реагентов импульсами компрессионных плазменных потоков.

Введение. Цель исследования – разработать износостойкие покрытия из композиционных порошков, формируемых импульсами высококонцентрированных потоков энергии и самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС).

Для достижения поставленной цели и успешного применения упомянутых износостойких покрытий необходимы научные и технологические основы их нанесения с учетом механизмов формирования и разрушения наносимых материалов. Для комплексного прогнозирования динамики основных механизмов разработаны модели процессов упрочнения, развития напряженного состояния и изнашивания покрытий (NiCr/FeCr + твердая смазка/без смазки + TiC), полученных при воздействиях на обмазку из СВС-реагентов импульсами компрессионных плазменных потоков. Моделирование базировалось на результатах соответствующих исследований, которые проведены на предыдущих этапах и изложены в источниках [1–4].

Разработанные модели учитывают как положительные факторы структурообразования (формирование аморфных и наноразмерных фаз, остаточные напряжения сжатия в связующих фазах наносимых композиций), так и нежелательные процессы, связанные с предпосылками разрушения поверхностей трения предлагаемых СВС-покрытий. К последним процессам относится прежде всего доминирующее моле-

кулярно-механическое изнашивание микроконтактным схватыванием. Это изнашивание соответствует области применения разрабатываемых покрытий, предназначенных для эксплуатации в неблагоприятных условиях трения (граничная смазка или отсутствие смазочного материала, повышенные контактные нагрузки и температуры трибосопряжений).

В статье имеются рекомендации по оптимизации режимов эксплуатации трибосопряжений с полученными СВС-покрытиями (NiCr/FeCr + твердая смазка/без смазки + TiC). Рекомендации базируются на экспериментальных данных об изменении триботехнических свойств при варьировании нагрузки в парах трения.

Модель процессов упрочнения покрытий. При моделировании учитывалось, что импульсы плазмы воздействуют на обмазку, содержащую СВС-реагенты Ti и C. При этом первый импульс с повышенной мощностью воздействия передает в поверхностный слой обмазки количество теплоты, необходимое для инициирования экзотермической реакции карбидообразования и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. При взаимодействии компонентов шихты в условиях СВС наиболее выгодна реакция образования карбида титана TiC. Эта реакция обеспечивает основное тепловыделение, поддерживающее распространение волны горения. В таких условиях связующее обмазки (цапонлак) и летучие примеси выго-

рают, а на подложке остается первоначально сформированное покрытие в виде пористого спека. Каждый из последующих импульсов плазмы с одинаковым энергетическим уровнем послойно оплавляет пористый спек СВС-покрытия по всей толщине. Это достигается за счет снижения пористости, увеличения теплопроводности предыдущих оплавленных слоев и аккумуляции тепла в нижележащих слоях. Последующие импульсы плазмы уплотняют СВС-покрытие и модифицируют его тонкую структуру при послойном, начиная с поверхности, оплавлении пористой композиции и сверхбыстром охлаждении тонких оплавленных слоев. Модифицирование возможно, так как воздействие импульсом плазмы представляет собой высокоскоростной тепловой удар, а охлаждение обработанного слоя СВС-покрытия со скоростью 10^4 – 10^6 град/с обеспечивает измельчение зерен структуры до нанокристаллического уровня и получение неравновесных аморфных фаз. По результатам исследований [1–4] можно выделить следующие основные процессы упрочнения.

1. Уплотнение СВС-покрытия в виде спека на подложке повторными импульсами компрессионных плазменных потоков. Уплотнение происходит за счет тепловых и ударно-волновых воздействий импульсов. При этом возрастают когезионная и адгезионная прочности покрытий. Последняя повышается вследствие увеличения площади фактического контакта нанесенного материала и подложки, так как возрастает вероятность генерирования межатомных (химических) связей между ними, что оказывает решающее влияние на прочность.

2. Сверхбыстрое охлаждение слоев спека толщиной ~ 40 мкм, оплавленных повторными импульсами. В сравнении с газотермическим распылением на подложку от жидкофазного состояния охлаждаются композиции с большей степенью оплавления (в том числе тугоплавких соединений). Создаются предпосылки увеличения количества центров кристаллизации (аморфизации). В результате перспективы структурообразования с получением аморфных и нанокристаллических фаз улучшаются. Об этом свидетельствует усложнение травления элементов структуры СВС-покрытия. Упомянутые фазы с повышенной прочностью и коррозионной стойкостью практически нерастворимы в кислотных травителях. Аморфизированное или

близкое к нему нанокристаллическое состояние подтверждается также результатами анализа области когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновской съемки образцов нанесенных композиций.

3. Улучшение условий формирования аморфных и нанокристаллических фаз присутствием переходных металлов Cr и Ti в составе покрытия [5]. В охлаждающемся метастабильном расплаве, полученном при высокоэнергетической обработке спека, зарождаются элементарные аморфизированные квазикристаллы («кластеры») с последующим развитием кристаллического ядра за счет диффузии атомов через границу расплав–кристалл. Количество атомов, присоединившихся из расплава к узлам на поверхности кристалла, увеличивается с возрастанием продолжительности диффузии. Компенсация нежелательных последствий чрезмерной диффузии с развитием кристаллического зерна и уменьшением содержания аморфных фаз обеспечивается элементами переходных металлов, которые ограничивают диффузионную подвижность атомов.

4. Формирование покрытия с достаточно равномерным распределением элементов структуры (пор, твердой смазки, карбидной фазы, твердых растворов на основе никеля и железа) за счет длительного перемешивания исходных компонентов шихты для приготовления обмазки, содержащей СВС-реагенты. Равномерно распределенные карбиды титана существенно повышают твердость покрытий, снижают степень деформации их рабочих поверхностей в парах трения. При этом снижается площадь фактического контакта трущихся поверхностей. Уменьшается интенсивность доминирующего изнашивания микроконтактным схватыванием.

5. Активизация химических процессов на границах основных фаз композиций за счет тепловыделения при формировании покрытия. В результате имеют место вторичные тонкодисперсные соединения CaNi , CaTiF_6 , Cr_2F_5 , NiTi , TiF_3 , Cr_7C_3 , Fe_3C , Fe_2C , FeTi , которые упрочняют границы основных фаз и покрытие в целом. Указанные соединения способствуют увеличению количества разориентированных фаз и получению дислокационной структуры. Дислокации формируются также за счет микротрещин и микропор основной карбидной фазы. Подобная структура насыщена каналами диссипации энергии, существенно снижает скорость

накопления концентраций внутренней энергии покрытия от трения. Тем самым уменьшается возможность развития очагов разрушения поверхностей трения покрытий.

6. Пластическая деформация наносимого материала за счет ударно-волновых воздействий импульсов плазмы. Это способствует развитию сжимающих остаточных напряжений в связующих твердых растворах (α -Fe, Ni solid solution) композиционных покрытий. Упомянутые напряжения ограничивают возможность выкрашивания из связки карбидных включений. Ограничиваются неблагоприятные перспективы абразивного изнашивания покрытий за счет выкрашенных твердых частиц в зоне трения.

7. Снижается вероятность окисления элементов наносимого материала. В частности, наличие связующего цапонлака в обмазке из компонентов покрытия смещает их активное окисление в область более высоких температур. Уменьшение вероятности образования хрупких оксидных пленок наносимого материала способствует возрастанию прочности разрабатываемых покрытий.

С учетом вышеизложенного модель процессов упрочнения покрытий (NiCr/FeCr + твердая смазка/без смазки + TiC), полученных при обработке обмазки из СВС-реагентов импульсами плазмы, представлена на рис. 1. Модель представлена в виде схемы взаимосвязанных процессов, рассмотренных в пунктах 1–7, с дополнениями по результатам исследований [1–4].

Модель процессов формирования напряженного состояния СВС-покрытий. Покрытия предназначены для деталей, эксплуатирующихся в трибосопряжениях с разрушением только поверхностных слоев. Поэтому рассматриваются локальные остаточные напряжения, которые уравниваются в объемах, соизмеримых с фазами нанесенных композиций.

Результирующие остаточные напряжения в основном формируются при повторных воздействиях импульсами плазмы на покрытие в виде спеки на подложке. При этом оплавленные слои толщиной ~ 40 мкм подвергаются сверхбыстрому охлаждению в подложку и стремятся сжаться. Холодная подложка препятствует сжатию, имеет место упруго-пластическая деформация растяжения слоя, которая фиксируется с формированием остаточных напряжений соответствующего знака как в связующем (твердые рас-

творы α -Fe, Ni solid solution), так и в карбидной фазе TiC.

Ударная волна импульса плазмы вызывает пластическую деформацию и наклеп оплавленного слоя, что, как известно, способствует образованию сжимающих напряжений. При этом образование таких напряжений в связующем, которое характеризуется сравнительно невысокими температурой плавления и микротвердостью, преобладает. Что касается тугоплавкой и твердой карбидной фазы, то незначительная степень наклепа в данном случае не приводит к существенному изменению знака напряжений, которые сохраняются растягивающими. Упомянутый механизм процессов подтверждается экспериментальными данными, полученными на одном из предыдущих этапов исследований. Согласно этим данным, абсолютные величины напряжений в связующем находятся в пределах 395–483 МПа, а в карбидной фазе они составляют 386–475 МПа.

Что касается общей тенденции формирования остаточных напряжений СВС-покрытий (NiCr/FeCr + твердая смазка/без смазки + TiC), то необходимо отметить следующее. Воздействия импульсами плазмы стимулируют образование сжимающих напряжений в спеченном материале на подложке, что проявляется в компенсации и уменьшении растягивающих нагрузок. В определенной степени увеличиваются суммарные сжимающие нагрузки. При этом имеет место механизм процессов, который базируется на том, что при импульсно-плазменной обработке спеченных СВС-материалов происходят оплавление и сверхбыстрое охлаждение их тонких слоев с формированием аморфной и наноразмерной зеренной структуры. Чем меньше размер устойчивого зародыша кристалла, тем больше центров кристаллизации возникает в единицу времени. Взаимный контакт стремящихся к росту наноразмерных кристаллических зерен вызывает упругопластическую деформацию сжатия по их границам. Образуются сжимающие напряжения, уравнивающиеся в смежных наноразмерных зернах и в пределах кристаллической решетки зерна. Такие напряжения положительно влияют на сопротивление материалов разрушению от процессов трения.

С учетом результатов проведенных экспериментальных исследований необходимо также отметить связь напряженного состояния

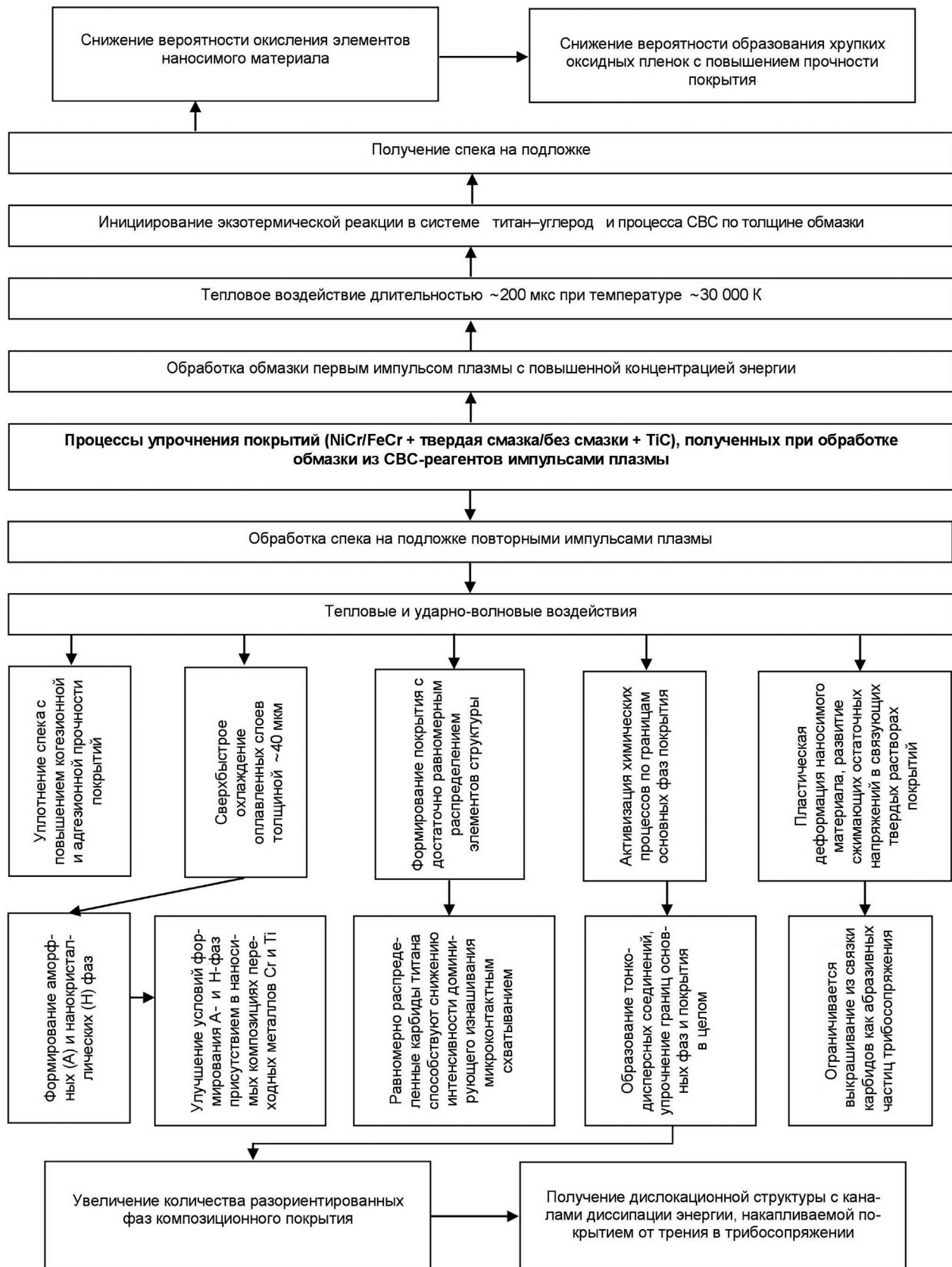


Рис. 1. Модель процессов упрочнения покрытий

с дополнительным содержанием графита в покрытии в качестве компонента твердой смазки. Указанная связь объясняется высокой теплопроводностью графита (при температуре 300 К коэффициент $\lambda = 256\text{--}335$ Вт/м град). В период кратковременных воздействий импульсами плазмы при формировании СВС-покрытия имеют место ускоренные теплоотвод в подложку и охлаждение тонких оплаваемых слоев наносимого материала. Увеличиваются градиенты температурного поля и изменений смежных объемов формируемых слоев покрытия, что приводит к возрастанию остаточных напряжений.

Модель рассмотренных процессов в их взаимосвязи с дополнениями по результатам исследований предыдущих этапов представлена на рис. 2.

Модель процессов изнашивания покрытий. По результатам лабораторных триботехнических испытаний СВС-покрытий (NiCr/FeCr + твердая смазка/без смазки + TiC) можно выделить следующие процессы разрушения поверхностей трения.

1. Молекулярно-механическое изнашивание микроконтактным схватыванием, интенсивность которого снижается с повышением содержания в покрытии элементов переходных металлов (Cr, Ti). Последние способствуют формированию аморфных и нанокристаллических фаз [5]. Возрастает механическая прочность и твердость, уменьшаются степень деформации покрытия и площадь его фактического контакта с контртелом трибосопряжения. При этом снижается вероятность микроконтактного схватывания поверхностей трения с последующим разрушением очагов схватывания.

2. Абразивное изнашивание, интенсивность которого зависит от знака остаточных напряжений связующего (α -Fe, Ni solid solution), механической прочности и содержания твердых включений (карбидов) покрытия. Напряжения сжатия, которые формируются в связующей фазе, увеличивают ее сопротивление разрушению при трении. Уменьшается возможность выкрашивания из связки твердых включений, наличие которых в виде абразивной среды ускоряет разрушение трибосопряжения. Интенсивность абразивного изнашивания снижается при возрастании степени уплотнения и упрочнения наносимого покрытия, при увеличении и оптимизации содержания твердых включений.

Последние, распределяясь в связующем, воспринимают значительную часть нагрузки трибосопряжения. Создаются предпосылки для сопротивления изнашиванию микроконтактным схватыванием, абразивному изнашиванию.

3. Окислительное изнашивание, темпы которого зависят от сочетания процессов деформации и фрикционного нагрева поверхности трения покрытия. При этом с повышением контактной нагрузки до определенного для каждого покрытия значения увеличивается количество выступов микронеровностей, попадающих в зацепление при трении поверхностей. Возрастает деформация и фрикционный нагрев поверхностей, активизируются явления адсорбции и диффузии кислорода из окружающей среды в искаженную кристаллическую решетку металла. Образуется хрупкая пленка оксида, которая, разрушаясь при скольжении, блокирует износ в этом тонком поверхностном слое покрытия [6]. Быстрому образованию пленок из соответствующих оксидов способствуют хром и никель.

4. Разрушение рабочих поверхностей предлагаемых покрытий, связанное с формированием вторичных пленок, содержащих интерметаллиды титана, сложные оксиды и новые карбиды, с повышением микротвердости в сравнении со связующими фазами NiCr, FeCr. Возрастает сопротивление молекулярно-механическому и абразивному изнашиванию. Кроме того, упомянутые вторичные пленки характеризуются достаточно низкой пластичностью, облегчается их разрушение от циклических нагрузок при трении. Разрушаясь, они блокируют износ в тонком слое (аналогично оксидам при окислительном изнашивании). Вторичные пленки указанного состава и другие (в том числе продукты химического взаимодействия разложившейся жидкой смазки с покрытиями) как правило способствуют уменьшению коэффициента трения.

5. Разрушение рабочих поверхностей покрытий от циклических нагрузок при трении (контактная усталостная повреждаемость). Интенсивность такого изнашивания снижается при возрастании степени уплотнения и упрочнения наносимого покрытия, при развитии остаточных напряжений сжатия.

Рассмотренный механизм разрушения поверхностей трения и принципы управления им представлены в виде модели процессов на рис. 3. В соответствии с моделированием создаются

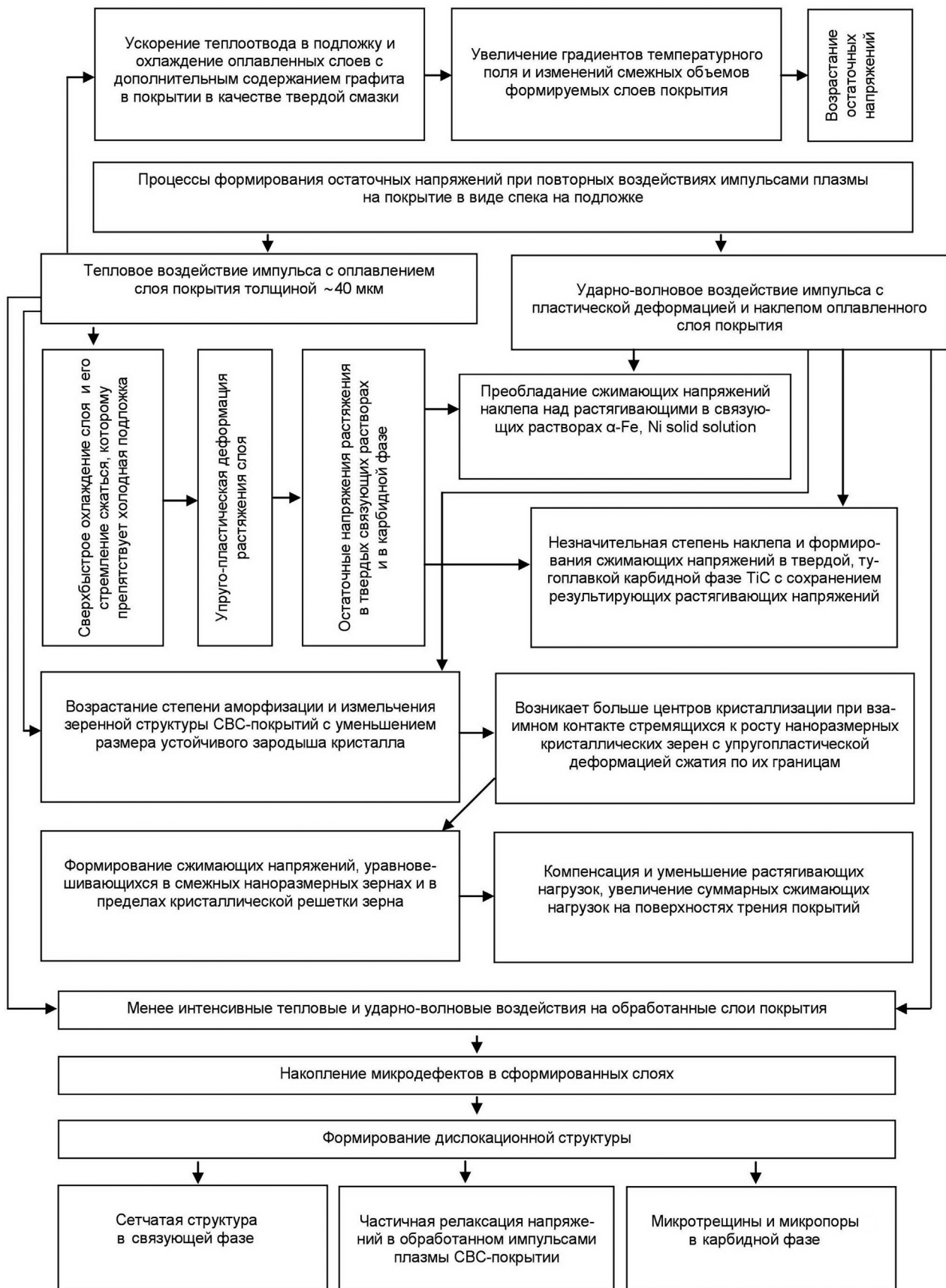


Рис. 2. Модель процессов формирования напряженного состояния покрытий

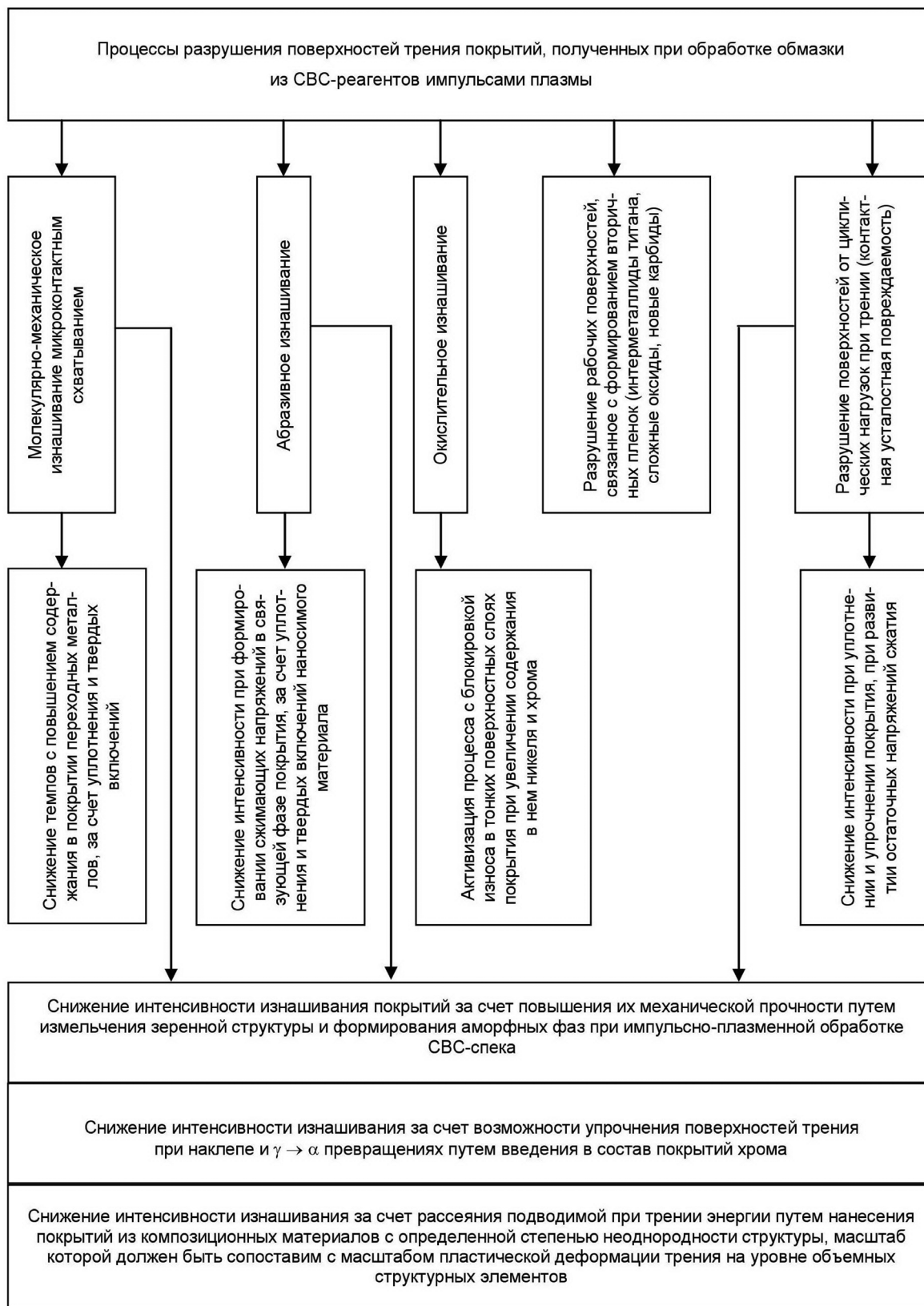


Рис. 3. Модель процессов изнашивания СВЧ-покрытий

предпосылки регулирования и оптимизации режимов эксплуатации рассматриваемых перспективных покрытий. Касаясь такой возможности, необходимо отметить следующее. При лабораторных испытаниях образцов покрытий скорость скольжения и удельное давление в парах трения приняты $2,5 \text{ м/с}$ и $52,9 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$, что характерно для условий эксплуатации широкой номенклатуры деталей трибосопряжений различных отраслей машиностроения и моторостроения. Для таких условий наиболее износостойкими показали себя СВС-покрытия $\text{Ni80Cr20} + 55 \% \text{ TiC}$ и $\text{FeCr30} + 10 \% \text{ графит} + 70 \% \text{ TiC}$. Вместе с тем темпы изнашивания упомянутых покрытий ($0,021$ и $0,023 \text{ мкм/км}$) с учетом их особенностей могут быть дополнительно снижены. Это возможно при варьировании нагрузки в парах трения с достижением удельных давлений, при которых развиваются процессы, связанные с преимущественным образованием и разрушением оксидов и вторичных пленок. В данном случае имеет место хрупкое усталостное разрушение, которое локализуется в тонких поверхностных слоях с меньшими затратами энергии. Такое разрушение связей оксидов, вторичных пленок в меньшей степени препятствует относительному перемещению сопряженных поверхностей, коэффициент трения как правило снижается.

С учетом вышеизложенного целесообразно проанализировать изменение антифрикционных свойств при варьировании нагрузок трибосопряжений с определением областей минимальных значений коэффициентов трения для каждого покрытия (рис. 4, 5). При этом нагрузки, соответствующие указанным областям, рекомендуются как наиболее эффективные режимы эксплуатации покрытий. Информация по разработанным рекомендациям приведена в таблице.

Согласно таблице каждое из покрытий $\text{Ni80Cr20} + 55 \% \text{ TiC}$ и $\text{FeCr30} + 10 \% \text{ графит} + 70 \% \text{ TiC}$ имеет два интервала рекомендуемых удельных давлений в своих трибосопряжениях. Вместе с тем удельные давления желательно ограничивать, отдаляя от нагрузок задира пар трения. Поэтому в таблице предпочтительные нагрузки выделены жирным шрифтом.

Разработанные рекомендации будут способствовать снижению темпов изнашивания предлагаемых покрытий, формируемых импульсами компрессионных плазменных потоков и самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. Это увеличит срок службы деталей трибосопряжений и позволит уменьшить затраты на ремонт с экономией энергоносителей и металла для изготовления запасных изделий.

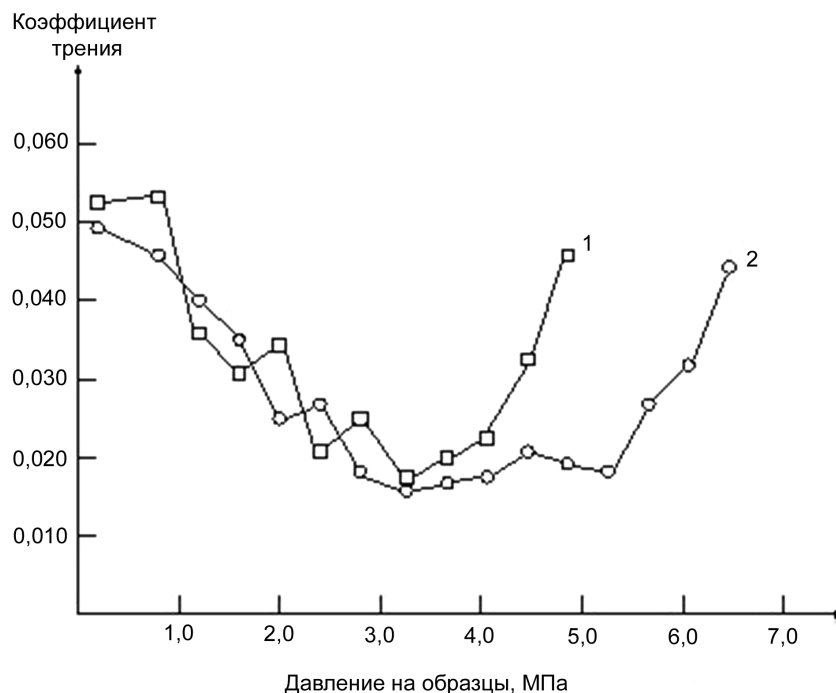


Рис. 4. Коэффициенты трения покрытий: 1 – $\text{Ni80Cr20} + 55 \% \text{ TiC}$; 2 – $\text{Ni80Cr20} + 12,5 \% \text{ CaF}_2 + 55 \% \text{ TiC}$

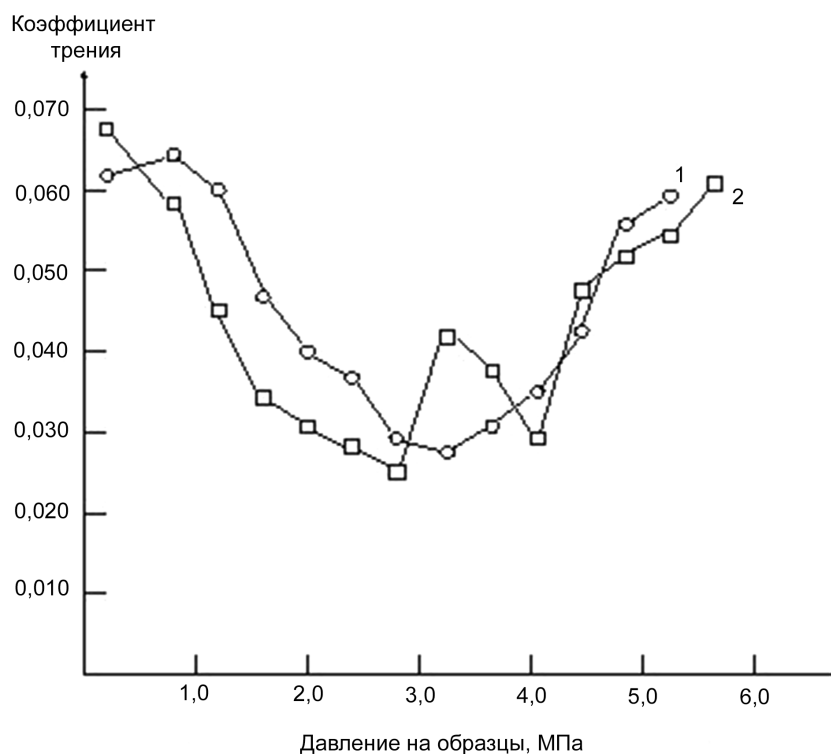


Рис. 5. Коэффициенты трения покрытий: 1 – FeCr30 + 70 % TiC; 2 – FeCr30 + 10 % графит + 70 % TiC

Рекомендации по режимам эксплуатации износостойких покрытий

Покрытие	Технология нанесения	Рекомендуемые удельные давления (нормальные) на покрытие, МПа
Ni80Cr20 + 55 % TiC	Обработка обмазки, содержащей СВС-реагенты, импульсами плазмы	2,8–3,6 4,8–5,4
FeCr30 + 70 % TiC	Обработка обмазки, содержащей СВС-реагенты, импульсами плазмы	2,8–3,4
Ni80Cr20 + 12,5 % CaF ₂ + 55 % TiC	Обработка обмазки, содержащей СВС-реагенты, импульсами плазмы	3,0–3,6
FeCr30 + 10 % графит + 70 % TiC	Обработка обмазки, содержащей СВС-реагенты, импульсами плазмы	2,4–2,8 3,8–4,2

Примечание. Рекомендации представлены для трибосопряжений, эксплуатирующихся в условиях трения при граничной (несовершенной) смазке.

Заключение. Разработана модель процессов упрочнения покрытий (NiCr/FeCr + твердая смазка/без смазки + TiC), полученных при обработке обмазки из СВС-реагентов импульсами плазмы. При этом выделены основные процессы в их взаимосвязи, представлена важная роль формирования аморфных и нанокристаллических фаз в структуре наносимых материалов. Показана также значимость образования вторичных тонкодисперсных соединений CaNi, CaTiF₆, Cr₂F₅, NiTi, TiF₃, Cr₇C₃, Fe₃C, Fe₂C, FeTi на границах структурных элементов с упрочне-

нием границ и покрытий в целом. Немаловажными факторами упрочнения являются уплотнение нанесенных материалов, равномерность распределения структурных элементов, развитие сжимающих остаточных напряжений в связующих твердых растворах (α -Fe, Ni solid solution), снижение вероятности окислительных реакций при формировании покрытий.

Разработана модель процессов формирования напряженного состояния предлагаемых СВС-покрытий. Тепловые и ударно-волновые воздействия импульсов плазмы вызывают на-

грев с оплавлением, сверхбыстрое охлаждение и упруго-пластическую деформацию тонких слоев СВС-спека на подложке. В результате имеют место градиенты температурного поля и изменений смежных объемов формируемых слоев композиционного покрытия, а также наклеп обрабатываемой композиции. При этом образуются остаточные напряжения сжатия и растяжения в твердых растворах и карбидной фазе соответственно.

Разработана модель процессов изнашивания СВС-покрытий. Согласно модели реализуется

механизм процессов с доминирующим молекулярно-механическим изнашиванием микроконтактным схватыванием. Имеют место абразивное и окислительное изнашивания, разрушение вторичных пленок (например, интерметаллидов титана), контактная усталостная повреждаемость от локальных циклических нагрузок на поверхностях трения. Модель позволяет прогнозировать и управлять процессами изнашивания для снижения его интенсивности. В связи с этим предложен методический подход к оптимизации эксплуатационных нагрузок трибосопряжений.

Литература

1. **К вопросу** формирования износостойких композиционных покрытий из обмазки с применением СВС-процесса и высокоэнергетических воздействий / А. Ф. Ильюшенко [и др.] // Порошковая металлургия : респ. межвед. сб. науч. тр. / редкол.: А. Ф. Ильюшенко [и др.]. – Минск, 2015. – Вып. 38. – С. 216–221.
2. **Исследование** и оптимизация процессов формирования покрытий при обработке обмазки из СВС-реагентов импульсами высококонцентрированных потоков энергии / А. Ф. Ильюшенко [и др.] // Порошковая металлургия : респ. межвед. сб. науч. тр. / редкол.: А. Ф. Ильюшенко [и др.]. – Минск, 2015. – Вып. 38. – С. 222–228.
3. **Friction** and wear of powder coatings produced by using high-energy pulsed flows / A. Ph. Ilyuschenko [et al.] // J. High Temperature Material Processes. – 2015. – Vol. 19, № 2. – P. 141–152.
4. **Mathematical** modeling of self-propagating high-temperature synthesis in formation of a wear-resistant coating by pulse plasma processing of a composite plaster involving SHS reagents / G. F. Gromyko [et al.] // J. High Temperature Material Processes. – 2016. – Vol. 20, № 1. – P. 59–83.
5. **Процессы** формирования газотермических покрытий и их моделирование / А. Ф. Ильюшенко [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2011. – 357 с.
6. **Aspects** of friction surface failure and prospects of strengthening of tribocouplings by gas thermal spraying of composite self-lubricating coatings / A. Ilyuschenko [et al.] // Materials Engineering & Balttrib'2001 : proceedings of the 10-th International Baltic Conference. – Jurmala, 2001. – P. 142–147.

MODELLING OF PROCESSES OF FORMATION AND FRACTURE OF WEAR-RESISTANT COATINGS (NiCr/FeCr + TiC) OBTAINED AT TREATMENT OF THE SHS-REAGENTS PLASTERING BY IMPULSES OF PLASMA

A. Ilyushchanka¹, A. Shevtsov¹, G. Gromyko², L. Markova¹,
I. Fomikhina¹, A. Letsko¹, K. Buikus³, T. Leonova¹, A. Kozorez³

¹*O. V. Roman Powder Metallurgy Institute, Minsk, Belarus*

²*Institute of Mathematics, Minsk, Belarus*

³*Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus*

Models of processes of hardening, formation of stress state and wear of the coatings (NiCr/FeCr + solid lubricant / without lubricant + TiC) obtained at treatment of SHS-reagents plastering by impulses of compression plasma streams are developed.