

**Бабак В.П.,\***  
**Гладкий Я.Н.,\*\***  
**Харченко Е.В.,\*\*\***  
**Щепетов В.В.\***

\* Институт технической теплофизики НАНУ,  
г. Киев, Украина.

\*\* Хмельницкий национальный университет,  
г. Хмельницкий, Украина,

\*\*\* Национальный авиационный университет,  
г. Киев, Украина

**E-mail:????????**

## ИЗНАШИВАНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ АМОРФНО - КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ НАГРУЖЕНИИ ТРЕНИЕМ

УДК 620.178:621.793(045)

Представлены результаты экспериментальных исследований изнашивания и характер его зависимости от скорости скольжения при испытании покрытий в отсутствие смазки. Установлено, что аморфно-кристаллическая композиция, обладающая высокими механическими свойствами, характеризуется значительным сопротивлением износу, которое не уступает таковым значениям вольфрамосодержащих твердых сплавов типа ВК15, и является перспективным конкурентоспособным материалом при создании трибостойких покрытий.

Исследовано изменение механических свойств покрытий в зависимости от количественного состава компонентов, определено их оптимальное содержание.

Изучено распределение элементов по толщине напыляемого слоя. Полученные расхождения в химическом составе, подтверждают наличие неравновесной дисперсной структуры, что совпадает с современными представлениями о природе аморфных и аморфно-кристаллических композитов, количество аморфной фазы в покрытии составляет до 82 %. Кроме аморфной фазы, в состав покрытия входят фазы, локализующиеся в отдельных участках аморфной матрицы, характеризующиеся микрокристаллическим строением. На рентгенограммах от них установлены отдельные линии, соответствующие решетке  $\alpha$ -Zr, кроме того, в аморфной матрице различимы зоны обогащенные бором, которыми являются ультратонкие включения фаз типа  $ZrB_2$ ,  $AlB_2$ . Определено наличие интерметаллидных наночастиц структур типа  $Zr_2Al$ , когерентно связанные с матрицей.

Рассмотрены электронограммы от поверхности покрытий, полученные в исходном состоянии и при нагружении трением. Установлено что образование аморфной структуры, при повышении скорости скольжения, обусловлено постепенным растворением локальных микрокристаллических включений, и полную микродифракционную модель формирует только аморфная матрица. В процессе трения, аморфный слой способствует уменьшению адгезионной составляющей силы трения, а его пластическое деформирование при этом, не связано со значительными тепловыми затратами и способствует минимальной степени энергетических потерь. Металлографический анализ и профилографирование поверхностей трения свидетельствуют об отсутствии заметных повреждений поверхностных слоев и подтверждают, что ведущим видом изнашивания во всем диапазоне испытаний является механохимический.

**Ключевые слова:** трибостойкость, интенсивность изнашивания, аморфно-кристаллические материалы, детонационно-газовое напыление.

### Введение

Современная стратегия научно-технического развития в сфере производства и эксплуатации во многом определяется уровнем достижений в области новых материалов. Сегодня одной из наиболее динамично развивающихся технологий, отмеченной ростом научного, промышленного и коммерческого интереса, является разработка и создание аморфизированных конструкционных материалов и покрытий. Достижение принципиально нового уровня свойств аморфно-кристаллических материалов определяется способностью получения их с качественно и количественно новыми эксплуатационными характеристиками. Прикладные достижения в этой области обуславливают мотивацию научно-познавательной деятельности в изучении новых логически упорядоченных закономерностей их структурообразования как объективной формы получения адекватных знаний в интересах создания перспективных конструкционных материалов и покрытий с аморфно-кристаллической структурой.

Одним из современных методов получения аморфно - кристаллических материалов остаются постоянно совершенствующиеся технологии газотермического напыления [1]. Триботехнические испытания аморфных покрытий близкого фазового состава, полученные различными газотермическими методами, показали, что наиболее высокой износостойкостью обладает детонационно-газовое напыление [2]. В работе [3] экспериментально установлены технологические параметры, определяющие возможность получения аморфизированных покрытий, при этом подчеркнута, что детонационно-газовое напыление не только создает оптимальные условия получения околоэвтектических составов в метастабильном состоянии, но и имеет ряд преимуществ перед традиционными способами скоростного охлаждения.

**Цель работы** составляет обобщение результатов экспериментальных исследований сопротивления износу разработанных аморфно-кристаллических покрытий, напыленных детонационно-газовым методом композиционными порошками на основе циркония, легированного алюминием и бором.

### Методика исследований

В работе использована методика испытаний на износостойкость детонационных покрытий изложенная в [4]. Покрытия наносили на модернизированной детонационной установке „Днепр-3”, толщина после доводки составляла 0,15 - 0,20 мм при шероховатости  $R_a = 0,63 - 0,32$ . Для сравнения по аналогичным программам испытаны детонационные покрытия, напыленные вольфрамсодержащим порошком типа ВК15 и порошков на основе никеля, легированного хромом, алюминием и бором. Испытания на износ проводили на установке трения типа УМТ-2 с использованием кольцевых образцов из термообработанной стали 45 ( $D \times d = 25 \times 17,5$ ) при нагрузке 5,0 МПа в условиях распределенного контакта ( $K_{\text{сз}} \approx 1$ ) и скорости скольжения до 1,5 м/с.

Достоверность взаимосвязи между структурой и свойствами покрытий, необходимых для контроля их качества, во многом зависит от выбора методов исследования и применяемых методик. Рентгенофазовый анализ покрытий осуществляли с помощью дифрактометра „Дрон-УМ1” (Со-излучение, напряжение 25 кВ, ток 15 мА). Исследование поверхностного слоя, в котором протекают процессы активизации, осуществлялись методами зондовой растровой электронной микроскопии на установке „Camscan” (ускоряющее напряжение 25 кВ, ток пучка 200 мА). Для химического анализа поверхностных структур, зон локализации их составляющих, использовалась программа ZAF-L/FLS, также с целью изучения состояния поверхности трения использован метод дифракции электронов. Электронно-микроскопические исследования выполнены на электронном микроскопе JEM-200СХ. Металлографические исследования проводили на микроскопе МИМ-8 и микротвердоме типа ПМТ-3 (нагрузка 0,5Н).

### Результаты исследований и обсуждения результатов

На лабораторном оборудовании, модернизированном с целью максимально приблизить процессы физико-химической механики трения и изнашивания к реальным, исследованы закономерности износостойкости разработанных покрытий. Следует отметить, что компоненты покрытия плавятся конгруэнтно и обладают узкой областью гомогенности, при этом не имеют дефицитных, дорогостоящих составляющих и содержатся в ресурсно-сырьевом пространстве Украины [5].

В таблице 1. представлены результаты исследований физико-механических свойств детонационных покрытий на основе циркония, легированного алюминием и бором.

Анализ приведенных данных показывает, что варьирование содержания компонентов покрытия обуславливает изменения физико-механических свойств поверхностной зоны и оптимальное содержание компонентов соответствующее максимальным значениям характеристик поверхностной прочности при трении, отвечает соотношению (масс. %) цирконий ~ 60 %, алюминий ~ 20 %, бор ~ 10 %.

При этом рассчитанные для испытываемых покрытий значения предела текучести ( $\sigma_T$ ), модуль Юнга ( $E$ ) и степени деформационного упрочнения ( $m$ ) превосходят предельные значения для аморфных сплавов ( $E = 180000 \text{ Н/мм}^2$  и  $m = 2,5$ ) [6, 7], что подтверждает присутствие в структуре материала нанокристаллических фаз [8].

Таблица 1

**Механические свойства покрытий Zr-Al-B**

Содержание компонентов, %			$E$ , Н/мм	$\sigma_T$ , Н/мм <sup>2</sup>	$m$	HV, МПа
Zr	Al	B				
80	10	5	173900	4070	2,21	1350
70	15	8	181800	4250	2,27	1410
60	20	10	195300	4950	3,10	1620

Данные испытаний, определяющие функциональную зависимость интенсивности изнашивания покрытий от скорости и скольжения представлены на рис. 1.

При исследовании характера и закономерностей структурных изменений, обуславливающих сопротивление изнашиванию покрытий системы Zr-Al-B (кривая 3) изучено распределение элементов по толщине напыляемого слоя. Анализ проводили при диаметре зонда 2 и 10 мкм, полученные с помощью прямых методов результаты показали наличие диффузионной зоны порядка 25 мкм и переменную по сечению концентрацию элементов, входящих в состав покрытия. При этом сопоставление отпечатков, снятых в поглощенных электронах и рентгеновских лучах, не позволило однозначно отождествить получен-

ную наноконпозиционную структуру, которая характеризуется локальной неоднородностью распределения химических элементов по глубине поверхностного слоя. Полученные расхождения в химическом составе, подтверждают наличие неравновесной ультрадисперсной структуры, что совпадает с современными представлениями о природе аморфных и аморфно-кристаллических композитов [9]. Количество аморфной фазы в покрытии составляет до 82 %.

По данным рентгеновского анализа состав покрытий отличается от состава напыляемого порошка за счет структурных и фазовых превращений при взаимодействии компонентов в условиях сверхбыстрого охлаждения. При определении микроструктуры покрытия применяли стандартный травитель представляющий смесь азотной и плавиковой кислот. Материал покрытия имеет беззеренную структуру, которая исключает несовершенства кристаллического строения (границы зерен, дислокации, дефекты упаковки), однако имеются неадекватные локальные участки, характеризующиеся микрокристаллическим строением. На рентгенограммах от них проявляются отдельные линии, соответствующие решетке  $\alpha$ -Zr, кроме того, в аморфной матрице различимы зоны с усредненными значениями до 0,5 - 1,5 мкм которые обогащены бором и являются ультрадисперсными включениями фаз типа  $ZrB_2$ ,  $AlB_2$ .

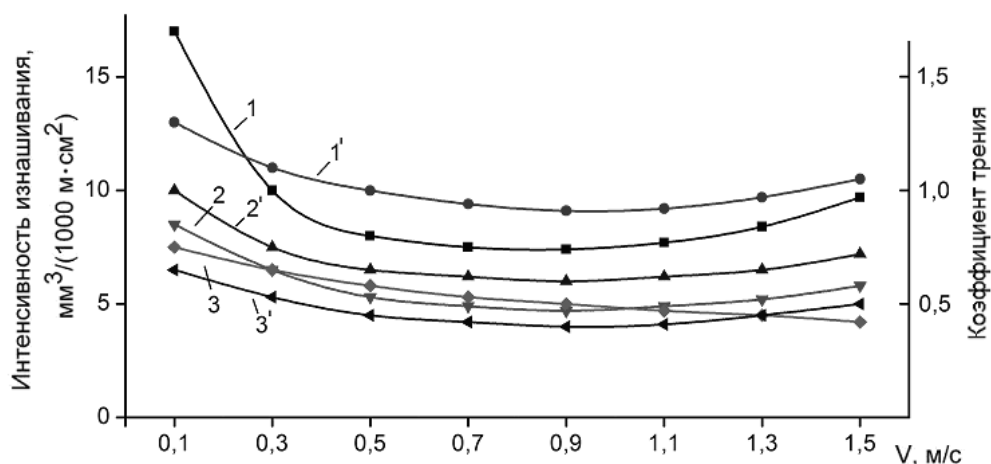


Рис. 1 – Зависимость интенсивности изнашивания (1, 2, 3) и коэффициента трения (1', 2', 3') от скорости скольжения покрытий: 1, 1' – на основе Ni (Ni-Cr-Al-B); 2, 2' – типа VK15; 3, 3' – аморфно-кристаллической системы Zr-Al-B

Также определено наличие призматических интерметаллидных наночастиц типа  $Zr_2Al$ , когерентно связанных с матрицей. По мнению авторов, наличие включений ультракристаллических структур обусловлено как граничными значениями скоростей охлаждения, либо последующим их образованием из аморфной фазы в результате локального теплового удара газового потока, так и воздействием напыляемого детонационного пятна расплавленных частиц. На рис. 2 представлены результаты электронно-микроскопического анализа поверхностного слоя, полученные методом тонких фольг на просвет. Видно, что нагружение трением при скорости скольжения до 1,3 м/с, обуславливает заметное изменение структурного состояния приповерхностного слоя, которые характеризуются образованием неоднородностей, имеющих размеры порядка 15 - 35 нм (рис. 2, б).

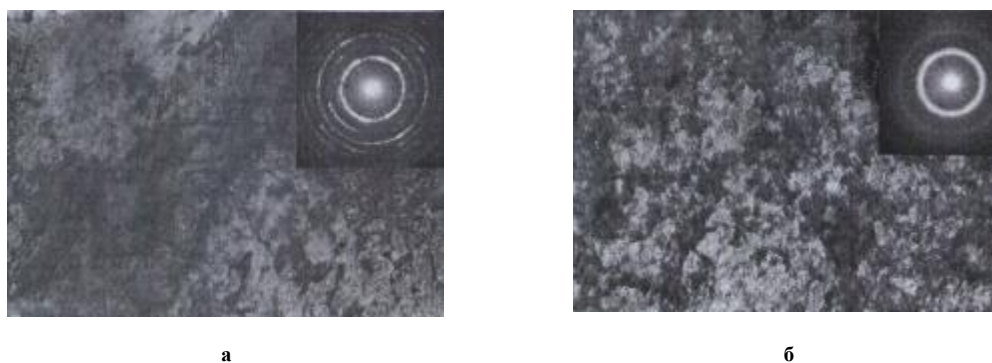


Рис. 2 – Электронные микрофотографии поверхностей покрытия Zr-Al-B: а – исходное состояние (x100000); б – после испытания  $V = 1,3$  м/с (x100000)

Сравнение микроэлектроннограмм полученных от исходной структуры и от поверхностного слоя после трения, показывает наличие в первом случае заметно меньшей ширины первого галло (рис. 2а). Характер изменения дифракционной картины в результате трения, свидетельствует о получении в исследуемых покрытиях в основном аморфного состояния.

По-видимому, при повышении скорости скольжения, происходит постепенное растворение локальных микрокристаллических включений и полную микродифракционную модель формирует только аморфная матрица. С энергетической точки зрения данную трансформацию можно рассматривать как адекватный механизм самоорганизации и саморегулирования процессов разрушения и регенерации поверхностных структур в процессе приспособляемости. По мнению авторов в данных условиях значение коэффициента трения является не столько функцией нормальной нагрузки, сколько функцией трибофизических процессов, возникающих в результате аддитивного сочетания нагрузки, скорости скольжения, температуры и обобщенного вектора параметров трения (материалов, среды, условий и т.п.).

Таким образом поверхностный слой способствует уменьшению адгезионной составляющей силы трения, а его пластическое деформирование при этом не связано со значительными тепловыми затратами и способствует минимальной степени энергетических потерь. Характер зависимости коэффициента трения от скорости испытания согласуется с характерной закономерностью изнашивания, определяемой свойствами поверхностных структур, а его стабильность свидетельствует о высокой работоспособности покрытий.

На рис. 3 представлен участок поверхности покрытия с цифровой картой распределения химических соединений.



Рис. 3 – Участок площади поверхности трения Zr-Al-B с картой распределения оксидных соединений (x450)

На рис. 4. представлены поверхности трения покрытий, испытанных при скоростях скольжения соответственно 0,5 м/с и 1,3 м/с. Рабочие поверхности покрытий отличаются развитым субмикрорельефом при отсутствии трещин и задигов, что характерно для теоретически неизбежного и практически допустимого механохимического изнашивания.

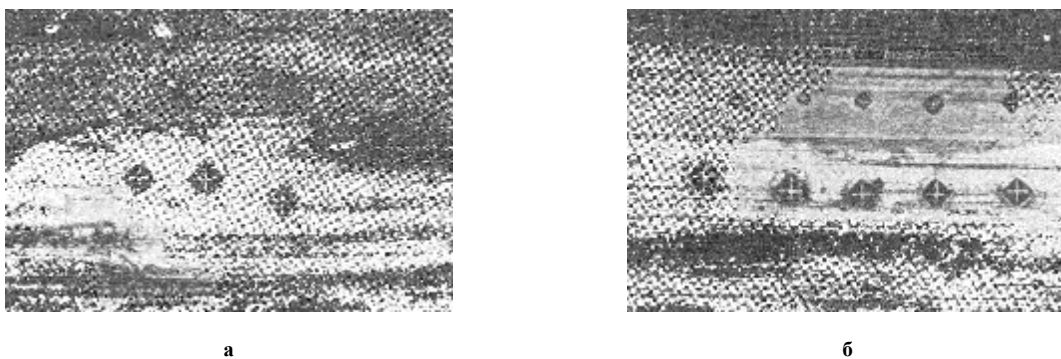


Рис. 4 – Поверхности трения покрытия Zr-Al-B, испытанные при:  
а –  $V = 0,5$  м/с;  
б –  $V = 1,3$  м/с (x240)

Профилограммы поверхностей трения при повышении скорости скольжения (рис. 5) свидетельствуют об изменении микрорельефа поверхности при формировании равновесной шероховатости в сравнении с исходной, что подтверждает снижение значений  $R_a$ , которые в данном диапазоне составляют 0,08 - 0,13. Эта шероховатость является оптимальной для данных условий трения, обеспечивая мини-

мальное изнашивание, и воспроизводится во всем последующем процессе нормальной работы. Таким образом, стационарный процесс изнашивания характеризуется устойчивой равновесной шероховатостью.

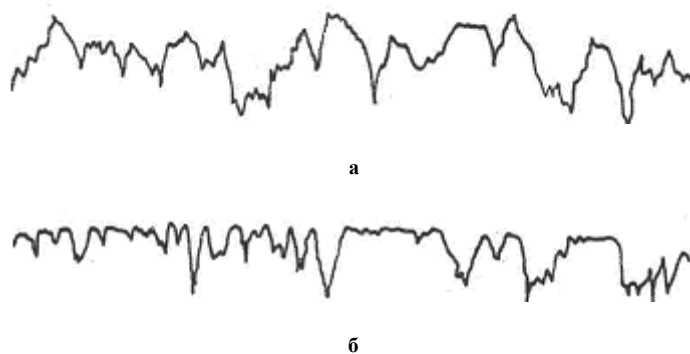


Рис. 5 – Профилограммы поверхностей трения покрытий Zr-Al-B, испытанных при:  
а –  $V = 0,3$  м/с;  
б –  $V = 0,7$  м/с (БУх1000, ГУх40)

Параметры субмикрорельефа количественно определены электронной фрактографией (рис. 6). Как можно отметить, при повышении скорости скольжения имеет место выглаживание рабочей поверхности, которое в основном происходит за счет удаления выступов, и способствует образованию сплошных пленок поверхностных структур.

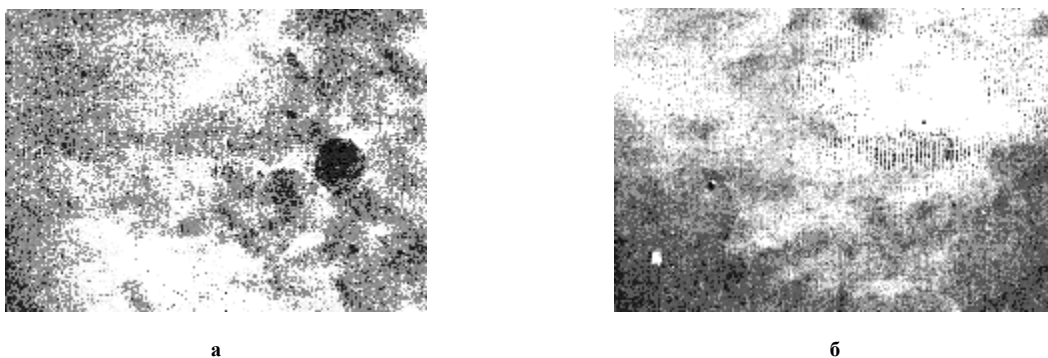


Рис. 6. – Электронные микрофотографии поверхностей трения покрытий Zr-Al-B, испытанные при:  
а –  $V = 0,5$  м/с (x30000);  
б –  $V = 1,3$  м/с (x30000)

Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа, надповерхностный слой покрытия составляют как простые оксиды типа  $Al_2O_3$ ,  $ZrO$  так и сложные типа  $Zr_2AlO_4$ , а также борный ангидрид  $B_2O_3$ , образующий вязкую плотную „глазурь” на основе метабората циркония  $Zr(BO_2)_2$ . Как известно, данного типа оксидные структуры, выполняя функции твердой смазки на поверхности контакта, способствуют минимизации параметров трения.

Износостойкость аморфных покрытий (рис. 1, кривая 3) практически во всем диапазоне скоростей достигает величин соизмеримых со значениями сопротивления износу покрытия ВК15 (рис. 1, кривая 2). Высокая износостойкость, по нашему мнению, обусловлена пассивацией за счет свойств образующихся оксидных структур, так и физико-механических характеристик поверхностного слоя.

Согласно структурно-энергетическим положениям трения, полученная вследствие структурной приспособляемости поверхностная пленка, представляет ориентированную метастабильную структуру, для которой характерно уникальное проявление высокой пластичности и прочности в широком и устойчивом структурно-временном диапазоне. Можно утверждать, если структура поверхностного слоя может адаптироваться в данных условиях трения, блокируя адгезионное взаимодействие, то это обязательно произойдет, точнее, если существует какое-либо распределение микроповерхностных структур, соответствующее состоянию приспособляемости, то система приспособится, и параметры трения будут минимальны.

## Выводы

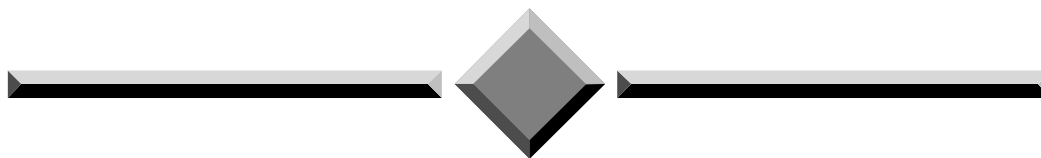
Таким образом, анализ результатов исследований покрытий, в структуре которых содержатся аморфные и кристаллические фазы, позволяет утверждать, что аморфно-кристаллическая композиция при оптимальном сочетании составляющих ее компонентов, обладает высокой поверхностной прочностью, износостойкостью и удовлетворительной работоспособностью в ходе всего диапазона испытаний.

В заключение отметим, что дальнейшие испытания аморфно-кристаллических покрытий, разработанных на базе отечественных сырьевых ресурсов, направлены на всесторонние исследования их прочностных и антифрикционных характеристик; изучение возможностей применения покрытий в экстремальных условиях трения с целью решения теоретических и прикладных задач определения их технико-экономических ограничений и реализации эксплуатационных свойств в готовых изделиях.

## Литература

1. Ющенко К.А. Інженерія поверхні / К.А. Ющенко, Ю.С. Борисов, В.Д. Кузнецов, В.М. Корж // – К.: Наукова думка, 2007. – 557с.
2. Астахов Е.А. Влияние детонационных покрытий на механические свойства изделий / Е.А. Астахов // Автоматическая сварка. – 2004. – № 6. – С. 56-58.
3. Харченко Е.В. Технологические факторы формирования аморфных детонационных покрытий системы Zr-Al-V / Е.В. Харченко // МНТК «Авиа-2009». – К.: НАУ, 2010. – С. 45-48.
4. Носовский И.Г. Детонационные покрытия для защиты узлов трения от изнашивания / И.Г. Носовский, В.В. Щепетов, В.Е. Марчук // Наука і оборона. К.: Варта. – 1999. – С. 126-135.
5. Декл. пат. на кор. мод. 82902 України. Зносостійкий аморфний матеріал на основі цирконію; С22С 9/01 / О.В. Харченко, В.В. Щепетов, М.С.Яковлева, та ін. - № у 2012 14550; Заявл. 19.12.2012; Опубл. 27.08.2013, Бюл. №16. – 4 с.
6. Kimura H. Fabrication applications – oriented properties of amorphous metal matrix composites / H. Kimura, T. Masumoto // Sci. rept. Res.Inst. – Tohoku Univ. 2001. – № 2. – P. 248-266.
7. Feller H., Klinger R. Zum tribologischen Verhalten von metallischen Glasern // Metall. – 2005. – 39, № 7. – S. 627-631.
8. Dugdal I. Eigenschaften und Anwendungen amorpher Metalle // Umschan. – 2008. 86. №5. – P. 284-287
9. Giessen B., Polk D. Refractory amorphous inter-transition metals alloys // Mater. Sci and Eng. – 2009. – 23, № 2/3. – P. 145-150.

Поступила в редакцію 24.07.2014



**Проблеми трибології**  
**“Problems of Tribology”**  
**E-mail: [tribosenator@gmail.com](mailto:tribosenator@gmail.com)**

**Babak V.P., Gladky Ja. N., Kharchenko E.V., Schepetov V.V. Wear detonation amorphously- crystalline coverages at lading friction.**

Presents the results of experimental researches of wear and character of it dependence from slip speed at the testing of coverage's in non-lubricated. Established that the amorphous-crystalline composition having high mechanical properties, characterized by considerable resistance to wear, which does not concede to those values wolfram containing hard alloys type BK15, and is the perspective competitive material for the creation of tribo-resistant coatings.

Investigated the changes in mechanical properties of the coatings, depending on the quantitative composition of the components, defined by their optimum content.

Studied the distribution of elements through the thickness of of the sprayed layer. The resulting differences in the chemical composition, confirm the presence of disbalance dispersion structure, which coincides with modern ideas about the nature of amorphous and amorphous-crystalline composites, number of amorphous phase in the coating is up to 82 %. Except the amorphous phase in the coating phase includes localized in some areas of the amorphous matrix, characterized by micro-crystalline structure. On roentgenograms are installed on some lines corresponding to the lattice of  $\alpha$ -Zr, moreover, in an amorphous matrix boron-rich zones are distinguishable, which are ultra thin type inclusion phases  $ZrB_2$ ,  $AlB_2$ . Defined the presence of such nano-phase intermetallic structures as  $Zr_2Al$ , coherently related to the matrix.

Considered electron-diffraction of surface coatings received in original condition and under loading friction. Found that the formation of an amorphous structure with increasing the sliding speed, caused by gradual dissolution of local micro-crystalline inclusions and full microdiffraction model forms only amorphous matrix. In the process of friction amorphous layer reduces the adhesion component of friction power, while its plastic deformation, is not associated with significant thermal costs and promotes a minimum of energy loss. Metallographic analysis and strip chart recording friction surfaces indicate the absence of visible damage of the surface layers and confirm that the leading type of wear in the whole range of tests is mechanochemical.

**Keywords:** tribostability, wear intensity, amorphous-crystalline materials, detonation-gas spraying.

### References

1. Jushhenko K.A. Borisov Ju.S., Kuznetsov V.D., Korzh V.M. Inzhenerija poverhni. K. Naukova dumka, 2007, 557p.
2. Astahov E.A. Vlijanie detonacionnyh pokrytij na mehanicheskie svojstva izdelij. Avtomaticheskaja svarka. 2004, No 6, pp.56-58.
3. Harchenko E.V. Tehnologicheskie faktory formirovanija amorfnyh detonacionnyh pokrytij sistemy Zr-Al-B. MNTK «Avia-2009». K. NAU, 2010. pp.45-48.
4. Nosovskij I.G., Shhepetov V.V., Marchuk V.E. Detonacionnye pokrytija dlja zashhity uzlov trenija ot iznashivaniya. K. Varta. 1999. pp.126-135.
5. Harchenko O.V., Shhepetov V.V., Jakovleva M.S. Dekl. pat. na kor. mod. 82902 Ukraïni. Znosostijkij amorfnij material na osnovi cirkoniju; S22S 9/01 /, No 2012 14550; Zajavl. 19.12.2012; Opubl. 27.08.2013, Bjul. №16. 4 p.
6. Kimura H., Masumoto T. Fabrication applications – oriented properties of amorphous metal matrix composites. Sci. rept. Res. Inst. Tohoku Univ. 2001. №2. pp.248-266.
7. Feller H., Klinger R. Zum tribologischen verhalten von matallischen glasern. Metall. 2005. 39, No 7. pp. 627-631.
8. Dugdall I. Eigenschafeten und Anwendungen amorpher metalle. Umschan. 2008. 86. No 5. pp. 284-287
9. Giessen B., Polk D. Refractory amorfous inter-transition metals alloys. Matter. Sci and Eng. – 2009. 23, No 2/3. pp. 145-150.