

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка містить: стор. \_\_\_\_, рис. \_\_\_\_, табл. \_\_\_\_, дж. \_\_\_\_.

ПЛАЗМОВЕ НАПИЛЮВАННЯ, НІКЕЛЬ-АЛЮМІНІЄВІ ПОРОШКИ, КОНГЛОМЕРАТНІ ПОРОШКИ, ПЛАКОВАНІ ПОРОШКИ, ЕКЗОТЕРМІЧНІ РЕАКЦІЇ, ОКИСЛЮВАННЯ, РОЗЧИНЕННЯ, МІЦНІСТЬ ЗЧЕПЛЕННЯ, КОГЕЗІЙНА МІЦНІСТЬ.

Теоретично досліджено кінетику екзотермічних реакцій в частках плакованих та конгломератних нікель-алюмінієвих порошоків в умовах плазмового напилювання. Побудовано математичні моделі, що описують кінетику протікання екзотермічних реакцій в частках гомодисперсних конгломератних порошоків у режимі горіння та в частках плакованих порошоків у режимі розчинення.

Розрахунковим та експериментальним шляхом встановлені оптимальні режими плазмового напилювання покриттів конгломератними та плакованими нікель-алюмінієвими порошками, що забезпечують гарантоване проплавлення часток порошоків в об'ємі плазмового струменя.

Експериментально досліджено залежності міцності зчеплення та когезійної міцності покриттів з нікель-алюмінієвих порошоків від дистанції напилювання. Методами металографічного аналізу покриттів встановлено, що при напилюванні на повітрі екзотермічні реакції в частках порошоків протікають як у режимі горіння, так і у режимі розчинення. При напилюванні у камері із захисною атмосферою екзотермічні реакції в частках порошоків протікають у режимі розчинення без окислювання алюмінієвої фази. Це сприяє суттєвому підвищенню міцності зчеплення та когезійної міцності покриттів.

## ЗМІСТ

	С.
ВСТУП	5
1 Підвищення надійності газо-термічних покриттів з інтерметалідних сплавів	6
2 Методика проведення експериментальних досліджень	15
3 Визначення оптимальних температурно-часових умов контактної хімічної взаємодії часток нікель-алюмінієвих порошків з поверхнею сталевोї основи	22
4 Дослідження закономірностей хімічної взаємодії нікелю та алюмінію при плазмовому напилюванні термореагуючих порошків	39
4.1 Конструкції часток композиційних термореагуючих порошків	39
4.2 Величина екзотермічного ефекту	40
4.3 Вибір оптимального складу плазмоутворювального газу для напилювання нікель-алюмінієвих порошків	48
4.4 Режими протікання екзотермічних реакцій в частках нікель-алюмінієвих порошків при плазмовому напилюванні	53
4.5 Протікання екзотермічних реакцій в частках гомодисперсних нікель - алюмінієвих порошків при плазмовому напилюванні на повітрі	54
4.. Протікання екзотермічних реакцій в частках плакованих нікель - алюмінієвих порошків	59
5 Експериментальне дослідження залежності міцності зчеплення та когезійної міцності покриттів від умов та режимів напилювання	76
Висновки	89
Список використаних джерел	90

## ВСТУП

Економічна доцільність відновлення деталей обумовлена, насамперед, можливістю повторного та багаторазового використання 65 - 75 % деталей. Собівартість відновлення деталей, як правило, не перевищує 50 - 70 % вартості нових деталей, а витрати матеріалів у 15 - 20 разів нижче [1].

Разом з тим експлуатаційна надійність відновлених деталей залишається низькою. Ресурс деталей після відновлення становить у середньому 80 - 90 % ресурсу нових деталей [1]. Це обумовлено дефектами просторової геометрії корпусних і базових деталей і застосуванням способів відновлення, які не забезпечують необхідну зносостійкість, втомну міцність деталей з покриттями, адгезійну та когезійну міцність покриттів.

Підвищення якості відновлення деталей є великою комплексною проблемою, яка вимагає багатобічного, системного розгляду. Процес керування якістю відновлення деталей повинен охоплювати дослідження і проектування технологічних процесів відновлення, реалізацію процесів відновлення та експлуатацію відновлених деталей. При виготовленні нових машин, а також їхньому ремонті велика увага повинна приділятися раціональному використанню високолегованих матеріалів і більш широкому залученню у господарську сферу недефіцитних антифрикційних і зносостійких матеріалів.

Одними з найбільш важливих параметрів якості покриттів є їхня адгезійна та когезійна міцність. Ці параметри значною мірою визначають експлуатаційну надійність покриттів. У сучасній технології плазмового напилювання для підвищення адгезійної міцності покриттів широко застосовують напилення підшару термореагуючим порошком перед нанесенням основного функціонального шару покриття. Як правило, саме міцність зчеплення підшару з основою визначає адгезійну міцність покриття в цілому.

## 1 ПІДВИЩЕННЯ НАДІЙНОСТІ ГАЗО-ТЕРМІЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ СПЛАВІВ

Пошук і впровадження нових конструкційних і функціональних матеріалів продовжує залишатися однією з найважливіших науково-технічних проблем сучасності. Новим класом конструкційних матеріалів, які володіють підвищеними жароміцністю та зносостійкістю, є інтерметаліди [1, 2]. Особливий інтерес вони представляють для створення авіаційної та ракетно-космічної техніки 21-го століття. Наприклад, у 80 - ті роки 20 ст. зростання робочої температури авіаційних двигунів складало приблизно 7 % на рік. Зростання робочої температури двигуна на 80°C збільшує його тягу на 20 % і призводить до істотної економії палива. У цьому плані традиційні металеві матеріали вже себе вичерпали. Подальше підвищення жаростійкості і жароміцності у сучасних високоміцних сплавів не можна досягти за допомогою традиційних схем легування і технологічних схем виробництва. При цьому велика кількість дорогих добавок (кобальту, нікелю, хрому, молібдену, ніобію) різко збільшують вартість жароміцних і зносостійких сплавів і звужують сферу їхнього застосування.

Інтерметаліди займають проміжне положення між металами і керамікою. Вони мають складну кристалічну структуру, яка містить у міжатомних зв'язках до 30 % ковалентної складової. Це визначає унікальні фізико-механічні властивості інтерметалідів і, в першу чергу, їх високу жароміцність. Найбільш поширена система Ni-Al дає три інтерметаліди з температурою плавлення вище температури плавлення алюмінію і один інтерметалід з температурою плавлення вище температури плавлення нікелю (табл. 1.1) [3 - 5]. Моноалюмінід  $\beta'$ -NiAl плавиться конгруентно, решта фаз розкладається за перитектичними реакціями [6]. Інтерметаліди відокремлюють в окремий клас матеріалів з впорядкованою структурою [7, 8]. Інтерметаліди є природно-міцними матеріалами, тому їх фізико-механічні властивості деградують із зростанням температури значно повільніше, ніж у більшості традиційних конструкційних матеріалів. Деякі інтерметаліди та інтерметалідні сплави виявляють збільшення межі текучості і напру-

ження течії з підвищенням температури. Інтерметаліди типу алюмінідів, титанідів і силіцидів мають низьку щільність; це суттєво підвищує їхню питому міцність. Модуль пружності інтерметалідів дуже високий і менш чуттєвий до змін робочої температури, ніж у інших сплавів з впорядкованою структурою. Інтерметаліди з високим вмістом алюмінію мають підвищену жаростійкість і жароміцність; вони характеризуються низьким коефіцієнтом самодифузії, що забезпечує високий опір повзучості, рекристалізації та корозії.

Таблиця 1.1

## Властивості алюмінідів нікелю

Властивості	$\beta - \text{NiAl}_3$	$\gamma - \text{Ni}_2\text{Al}_3$	$\beta' - \text{NiAl}$	$\alpha' - \text{Ni}_3\text{Al}$
Концентрація Ni, ат. %	25	40	50	75
Концентрація Ni, мас. %	42	59	68,5	87
Щільність, г/см <sup>3</sup>	3,96	4,76	5,91	7,29
Температура плавлення, °C	850	1130	1640	1390
$c_p T_m$ , ккал/моль	6,8	-	11,5	9,92
Коефіцієнт термічного розширення, 1/град	-	-	$15,1 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$
Теплота плавлення, ккал/моль	3	-	3,4	3,8
Теплота реакції утворення інтерметалідів, ккал/моль	9,078	13,62	14,095	9,317
Ентальпія утворення інтерметалідів, ккал/моль	18,8	-	28,9	22,7
Зміна об'єму при утворенні інтерметалідів з твердих металів, %	-25,4	-25,3	-14,9	-9,7
Мікротвердість, МПа	5800 - 6100	7200	5300 - 6200	4500 - 5000

При деформуванні інтерметалідів відсутній зв'язок між пластичністю і видом руйнування: висока пластичність не гарантує в'язкого руйнування. Навіть наявність п'яти незалежних систем ковзання не гарантує високої пластичності.

Межа текучості інтерметалідів систем Ni-Al, Ni-Ti із зростанням температури не зменшується, як у більшості матеріалів, а збільшується (рис. 1.1). Така

аномальна залежність обумовлена механізмом дисипації енергії, який контролюється рухом наддислокацій. Цей ефект виявлений при деформації алюмінідів  $Ni_3Al$ ,  $TiAl$ ,  $Ti_3Al$ . Для інтерметаліда  $TiAl$  зростання опору пластичній деформації спостерігається до температури  $700^{\circ}C$  [10]. Аналогічний ефект спостерігається і при деформації стисненням монокристалів  $Ti_3Al$  [11, 12]. Температурна залежність межі текучості характеризується у даному випадку максимумом при температурі  $850^{\circ}C$ . При подальшому збільшенні температури межа текучості зменшується. Пластичність інтерметалідних з'єднань виявляється лише при температурах вище  $0,65T_{пл}$ . Прояву пластичності сприяє дефектність їхньої структури.

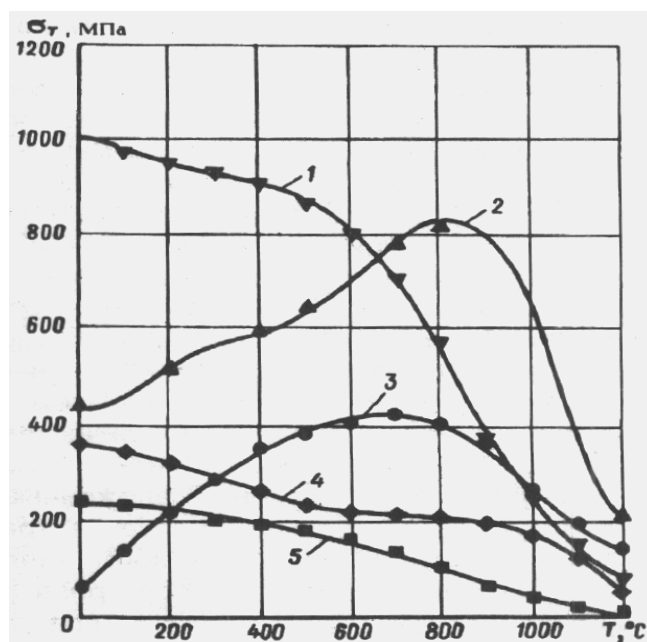


Рисунок 1.1 – Вплив температури випробування на межу текучості жароміцних сплавів: 1 – нікелевий суперсплав; 2 – нікелевий сплав на основі інтерметаліда  $Ni_3Al$ ; 3 – інтерметалід  $Ni_3Al$ ; 4 – хастелой; 5 – нержавіюча сталь

На монокристалах  $Ni_3Al$  (23,75 % Al; 0,25 % Hf), отриманих методом направленої кристалізації і орієнтованих вздовж кристалографічної площини  $[001]$  також виявлена аномальна температурна залежність  $\sigma_{0,2}$ . Крім того, виявлений сильний вплив залишкової поверхневої напруги на механічні властивості інтерметаліда. Після видалення електролітичним способом поверхневого шару

товщиною 20 мкм  $\sigma_{0,2}$  зменшувався у всій температурній області аномальної зміни межі текучості [10]. Також спостерігалась асиметрія властивостей при розтягуванні і стисненні для однакової швидкості деформації ( $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ). Різниця між напругою течії при розтягуванні і стисненні була позитивною у всій температурній області аномальної зміни межі текучості.

Аномальна температурна залежність межі текучості виявляється також і у нікелевих сплавах, зміцнених інтерметалідною  $\gamma$  - фазою ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) при її певній об'ємній частці.

Відомо, що для отримання металевих матеріалів з підвищеною міцністю необхідно створити велику кількість рівномірно розподілених центрів закріплення дислокацій [13]. Виконання цих вимог призвело до створення суперсплавів. Вони представляють собою багатофазні системи, в яких фази різняться ступенем порядку в атомній структурі. Так, у системі Ni - Al може утворитись звичайна суміш, тобто неупорядкований сплав з хаотичним розподілом атомів Ni і Al ( $\gamma$  - фаза). Цей сплав має кубічну структуру, але вузли куба заміщуються атомами Ni і Al хаотично. У цій же системі може утворитись інтерметалідне з'єднання  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ( $\gamma'$  - фаза) з кубічною впорядкованою структурою. Дислокації у впорядкованій  $\gamma'$  - фазі виявляються закріпленими, і тому ця фаза значно міцніша  $\gamma$  - фази.

У суперсплаві окремі зерна  $\gamma'$  - фази неупорядковано розподілені у металі, але усередині них існує жорстка впорядкованість структури. В результаті суперсплав виявляється набагато міцніше звичайного метала, який не містить  $\gamma'$  - фази. У процесі отримання суперсплавів при охолодженні розплаву спочатку утворюється тверда високотемпературна  $\gamma$  - фаза з неупорядкованою структурою, а потім усередині неї при зниженні температури формуються невеликі за розмірами кубіди  $\gamma'$  - фази. Керуючи швидкістю охолодження, можна регулювати кінетику кристалізації та розміри включень  $\gamma'$  - фази  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

Практичне використання інтерметалідів як жаростійких та жароміцних матеріалів обмежується їхньою схильністю до крихкого руйнування. Чистий

$Ni_3Al$  без  $\gamma$  - фази дуже крихкий. Сколювання відбувається по межах зерен його мозаїчної структури внаслідок прояву поверхневих дефектів. На поверхні кристала є обрив хімічних зв'язків, тобто обрив кристалічного поля, а це – головна причина утворення поверхневих та приповерхневих дефектів. Обірвані хімічні зв'язки не насичені, а у контакті вони вже деформовані і тому ослаблені. Крім того, у поверхневому шарі міститься підвищена концентрація вакансій і мікропор.

Отримання монокристалів, які не містять окремих зерен у великих об'ємах навряд чи можливо. Тому для усунення цього виду дефектів ведеться пошук «буфера» у вигляді домішок, які б не проникали у помітних кількостях в об'єм фази  $Ni_3Al$  і добре б адсорбувалися на поверхні і заповнювали вакансії. Найбільшою спорідненістю до вакансій володіють ізовалентні домішки, тобто домішки, атоми яких знаходяться у тій же групі періодичної системи, що і атоми, які видалені з кристалічної решітки. Інтерметалід  $Ni_3Al$  вдалося пластифікувати шляхом його мікролегування бором. Ефект пластифікації пов'язаний з тим, що бор має тенденцію накопичуватись по границях зерен інтерметаліду. Домішки бору призводять до утворення невпорядкованої зони по границях зерен, що сприяє передачі ковзання через ці границі. Якщо ж ковзання з одного зерна в інше ускладнюється, виникає пригранична локалізація деформації, і пластичність інтерметаліда різко зменшується. Суперсплави  $Ni_3Al - B$ ,  $Ni_3Al - Hf$  використовуються як жароміцні матеріали в інтервалі температур до  $1000^\circ C$ .

Встановлена також можливість пластифікації інтерметаліда  $Ni_3Al$  шляхом його легування паладієм [14]. Розроблена технологія виробництва сплавів  $Ni_{75}Al_{23}Pd_2$  і  $Ni_{73}Al_{25}Pd_2$  з розміром зерна 2,9 - 5,3 мкм. Сплави з вмістом паладію 1 - 3 мас. % проковуються у холодному стані з обтисненням 10 - 40 % без виникнення тріщин. Рекристалізований сплав  $Ni_{75}Al_{23}Pd_2$  має відносне подовження 11 %. Ефект пластифікації пояснюється дією двох факторів: зниженням енергії впорядкування при введенні паладію і зниженням концентрації алюмінію у порівнянні із стехіометричним складом. Методи мікро- і макролегування



перспективні також і для поліпшення властивостей газо-термічних покриттів на основі інтерметалідних матеріалів.

Технології газо-термічного напилювання і швидкісного охолодження розплавів дозволили створити аморфні сплави нового покоління класу “інтерметалід - інтерметалід” ( $Ti_2Ni$ ,  $Ti_2Cu$ ,  $TiCu$ ,  $Zr_2Cu$ ,  $ZrCu$ ,  $Zr_2Ni$ ,  $ZrTiCu$ ,  $CuTiNi$ ) [15, 16]. Такі сплави дозволяють істотно розширити галузі застосування інтерметалідів як конструкційних і функціональних матеріалів. При цьому відкриваються шляхи вирішення наступних важливих проблем: 1) створення повністю аморфних сплавів при низьких значеннях критичної швидкості охолодження розплаву –  $10^2 - 10^3$  К/с, що дозволяє отримувати вироби великої товщини; 2) підвищення теплової стабільності аморфних сплавів; 3) створення матеріалів на основі використання комбінацій аморфного, мікро- і нанокристалічного станів.

Отримані аморфні сплави на основі тугоплавких металів відрізняються високими значеннями температури кристалізації:  $1200 - 1300^\circ\text{C}$ . Нові аморфні сплави по корозійній стійкості у воді при зовнішньому анодному струмі  $1 - 100$  А/мг лише трохи поступаються платині, що дозволяє використовувати їх як матеріал малорозчинних анодів замість дорогих платинових анодів для катодного захисту гідрохімічних споруд.

Сплави на основі інтерметалідів поки є єдиними з матеріалів, які найповніше відповідають зростаючим вимогам по економічності, міцності і масі сучасних високотемпературних вузлів авіаційної техніки. Інтерметаліди і композити на їх основі входять у програми створення систем багаторазової дії у США, Великобританії і Японії як основний матеріал. За рахунок дисперсного зміцнення інтерметаліда  $Ni_3Al$  розроблена серія жароміцних матеріалів з рівноосною, направленою і монокристалічною структурою для деталей гарячого тракту газотурбінних двигунів (камери згоряння, соплові апарати та ін.), які працюють тривалий час при температурі  $1200 - 1250^\circ\text{C}$  і короткочасно при температурі  $1300^\circ\text{C}$ . Крила і обшивка, виготовлені з інтерметалідів, витримують температуру до  $1300^\circ\text{C}$  і не потребують захисту від окислювання.

Заміна традиційних сплавів на основі заліза і нікелю на інтерметаліди знижує масу конструкцій. Інтерметаліди перспективні для виготовлення деталей двигунів внутрішнього згорання (роторів, статорів, крильчаток, деталей поршневої та клапанної груп, гільз циліндрів). При використанні інтерметалідів питома тяга авіадвигунів може бути підвищена на 25 - 30 %, а їхня маса зменшена на 40 %. Інтерметаліди володіють високим опором окислюванню, кавітації та ерозії, що обумовлює перспективність їхнього застосування у суднобудуванні, енергетиці, металургії, хімічному машинобудуванні. Підвищення зносостійкості покриттів на основі інтерметалідів може бути досягнуте введенням у склад матеріалів для напилювання тугоплавких карбідів TiC, WC.

Дуже перспективним вважається застосування інтерметалідних матеріалів для створення градієнтних покриттів. Встановлена висока ефективність поєднання керметних покриттів з підшаром із нікель-алюмінієвих композиційних порошків. При цьому підвищується жаростійкість покриттів і їхня стійкість до термічних ударів. Інтерметалідні покриття широко застосовуються для захисту деталей з молібдену, які працюють при температурах до 900°C.

З великої кількості способів отримання інтерметалідних з'єднань алюмінію з металами перехідних груп широко досліджуються і знаходять практичне застосування методи, засновані на використанні теплового ефекту хімічної взаємодії чистих елементів або реакції відновлення одного елемента іншим з кисневих або галоїдних з'єднань [17]. До першої групи методів відносяться процеси високотемпературного синтезу, що саморозповсюджується, який дозволяє отримувати однорідні високоякісні інтерметаліди. Основними критеріями, що визначають протікання процесів синтезу інтерметалідів, є величини теплового ефекту реакції і початкового тепловмісту системи. Ці процеси передбачають обов'язкове використання вихідних компонентів у вигляді дрібнодисперсних порошків з високою реакційною здатністю.

Процеси синтезу інтерметалідних з'єднань за участю реакції відновлення вигідніші, оскільки при цьому сумарний тепловий ефект складається з теплового ефекту двох реакцій. За своєю фізико-хімічною природою вони складніші.

Розроблена технологія отримання злитків і виробів з алюмінідів титану, заліза і нікелю з використанням електрошлакової плавки у струмопровідному кристалізаторі. Процес відрізняється дешевизною початкових матеріалів, високою економічністю та екологічною безпекою [1]. Відоме використання електронно-променевого осадження інтерметалідів з парової фази [18]. Розробляються технології електронно-променевого наплавлення інтерметалідів для використання їх в якості термозахисних покриттів на деталях енергетичного устаткування [19]. Проте промисловість потребує більш досконалих технологій формоутворення виробів з інтерметалідних матеріалів і отримання захисних і функціональних покриттів на їх основі.

Серед методів отримання покриттів одне з провідних місць займає газотермічне напилювання. Важливою особливістю цієї групи технологій є можливість формоутворення тонкостінних виробів. Цю технологію також називають литтям напилюванням. Проте традиційні методи газотермічного напилювання не забезпечують необхідної якості покриттів з чистих інтерметалідів. Покриття мають високу поруватість, твердість, крихкість і низьку міцність зчеплення та когезійну міцність [5, 20]. Тому формування покриттів з чистих інтерметалідів, зважаючи на їх крихкість, небажане, але незначна їх кількість дозволить отримати високі адгезійні та когезійні характеристики покриттів.

По типу вихідних матеріалів для отримання інтерметалідних покриттів слід розрізняти технології напилювання композиційними порошками, виготовленими з металів - компонентів, і порошками вже готових інтерметалідів. Принципово можливий варіант напилювання покриттів біметалічними дротами, порошковими дротами і порошковими сумішами. При розпилюванні порошкових і біметалічних дротів не вдається досягнути високої площі контакту часток алюмінію з частками іншого металу протягом всього часу знаходження часток у двофазному газопорошковому потоці. Зміна діаметру дротів, що розпилюються, призводить до суттєвих змін фазового складу покриттів. У процесі розпилювання дротів на відміну від розпилювання композиційних порошків взає-

модія часток пов'язана з їх роздільним польотом. При цьому вірогідність зіткнення часток алюмінію з частками іншого металу не перевищує 10 - 15 %.

Аналіз процесів плазмового напилювання композиційних Ni - Al порошоків показує прояв багатьох факторів, які впливають на формування покриттів. Виявлено явище плавлення нікелевої оболонки плакованих порошоків, що випереджає плавлення алюмінієвого ядра. Це пов'язано з наявністю суттєвого термічного опору на внутрішній границі між ядром та оболонкою. В результаті спочатку у частках протікають процеси просторового розподілу Ni та Al, а потім починається їхня хімічна взаємодія. За рахунок зменшення площі фактичного контакту між ядром та оболонкою зменшується швидкість екзотермічної реакції між ними.

При вході часток у зони плазмового струменя, які містять кисень, розвиваються процеси окислювання алюмінію. Результати хімічного аналізу композиційних Ni - Al - матеріалів перед напилюванням і після нього показали, що втрати Al при напилюванні плакованих порошоків складають 10 - 20 мас. %. Переважна частина втрат пов'язана з утворенням оксидів алюмінію, які входять у склад покриттів і розташовуються переважно по границях часток.

При напилюванні промислових конгломератних порошоків втрати Al складають 20 - 50 мас. %. Втрати алюмінію пов'язані з його окисненням і руйнуванням частки конгломератів. Окислюванню алюмінію сприяє конструктивне оформлення часток – порошок алюмінію конгломерований на нікелі.

Аналіз характеру руйнування Ni - Al - покриттів різного хімічного складу при випробуваннях на міцність зчеплення за методикою відриву конічного штифта показує, що на поверхні сталевого штифта після відриву залишається суцільний шар покриття. Внутрішнє руйнування покриттів відбувається через їхнє розшарування по границях часток. Таким чином, покриття мають низьку когезійну міцність, що значною мірою обумовлено наявністю у покриттях оксидів алюмінію, які перешкоджають міцному з'єднанню часток по металевим зв'язкам.

## 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для напилювання покриттів використовувались промислові Ni - Al - порошки ПТ - НА - 01 та ПНА - 90 дисперсністю 40 - 100 мкм. Порошок ПТ - НА - 01 – конгломератного типу, порошок ПНА - 90 – плакований.

Технологічні властивості порошоків визначались згідно ДСТУ 3795 - 98 (метод визначення плинності) та ДСТУ 19440 - 95 (визначення насипної щільності) (рис. 2.1, 2.2). Для вимірювання плинності порошоків використовувалась конічна лійка з кутом розчину 60° та діаметром вихідного каналу 2,5 мм. Маса навіски порошку дорівнювала 50г.

Гранулометричний склад порошоків визначався їх просіюванням через комплект сит згідно ДСТУ 6613 - 93 на механічному встряхувачі з частотою обертання  $250 \pm 50$  об/хв. і числом встряхувань  $140 \pm 10$  за хвилину. Тривалість розсіювання складала 5 хв. Зібрані фракції зважувались на аналітичних вагах з точністю до 0,01г. Фракційний склад проби порошку визначався як:

$$X_i = \frac{m_i}{M} \cdot 100, \quad (2.1)$$

де  $X_i$  – вміст  $i$  - тої фракції порошку, мас. %;

$m_i$  – маса  $i$  - тої фракції;

$M$  – маса навіски.

Морфологія часток порошоків досліджувалась на вимірювальному мікроскопі МБС - 9 при збільшенні 63 - 90. Об'єктами досліджень служили проби порошоків масою 0,5 - 1,0 г.

Кількісний та масовий розподіли часток по розмірам визначались за результатами мікроскопічного аналізу чотирьох проб порошоків. Кількісний розподіл ( $N_i$ ) часток по розмірам визначався по рівнянню:

$$N_i = (n_i / N) \cdot 100, \quad (2.2)$$

де  $n_i$  – кількість часток  $i$  - тої фракції;

$N$  – загальна кількість часток.

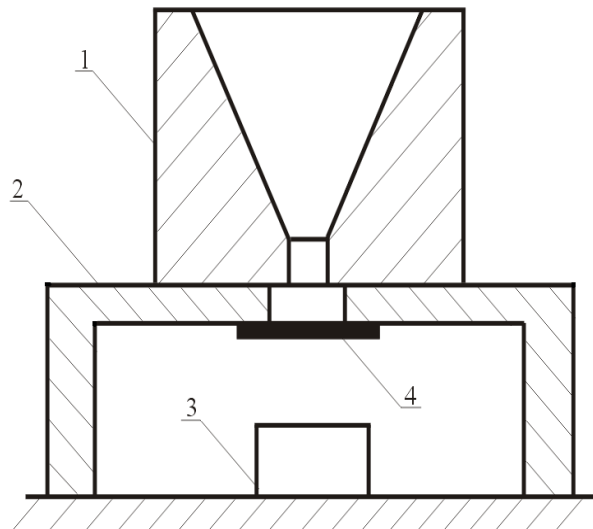


Рисунок 2.1 – Схема визначення плинності порошків:

1 – конічна лійка; 2 – стійка; 3 – ємність для порошку; 4 – засувка

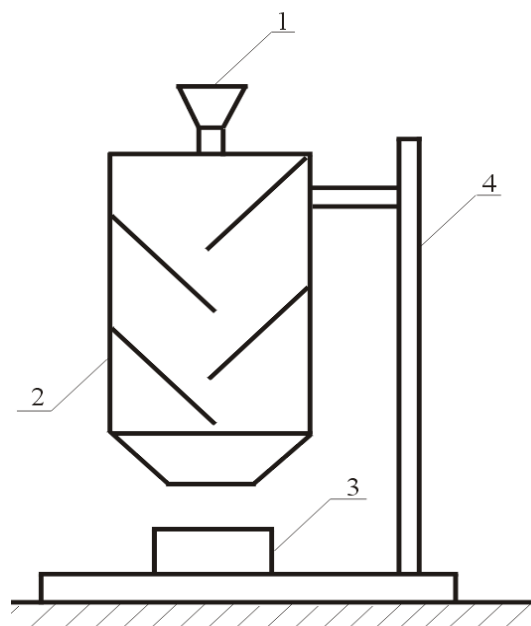


Рисунок 2.2 – Схема визначення насипної щільності порошків:

1 – конічна лійка; 2 – кожух з перегородками;

3 – ємність для порошку; 4 – штатив

Масовий розподіл ( $q_i$ ) часток по розмірам визначався наступним чином:

$$q_i = \left[ 4n_i \cdot r_{cp(i)}^3 \right] / \left[ \sum_{j=1}^k (4n_j \cdot r_{cp(j)}^3) \right], \quad (2.3)$$

де  $k$  – кількість фракцій;

$r_{cp(i)}$  – середній розмір часток у фракції.

Похибка визначення кількісного ( $S_{pi}$ ) та масового ( $S_{qi}$ ) розподілів часток по розмірам при фіксованому збільшенні розраховувалась по рівнянням:

$$S_{pi} = P_i \sqrt{\frac{100 - P_i}{n_i}}; \quad S_{qi} = \frac{\sqrt{2} \cdot q_i}{100 \cdot \sqrt{n_i}} \left( 1 - \frac{q_i}{100} \right), \quad (2.4)$$

де  $P_i$  – кількісна доля часток  $i$ -го класу;

$n_i$  – кількість часток  $i$ -го класу.

Кількість часток, розміри яких визначались мікроскопічним аналізом, на кожній пробі складала 600 - 650, а похибка визначення кількісного та масового розподілів часток по розмірам не перевищувала 3 %.

Плазмове напилювання покриттів здійснювалось з використанням серійної установки УПУ - 3Д з плазмотроном ПП - 25 на наступних режимах: струм дуги 300 - 450А; плазмоутворювальний газ – суміш аргону та водню: Ar + (0 - 15 об. % H<sub>2</sub>); витрата плазмоутворювального газу – 30 - 50 л / хв., витрата транспортуючого газу (аргону) – 2 - 3 л / хв., витрата порошку – 1,5 - 2,5 кг/год. Напруга на дуговому розряді при одному і тому ж струмі дуги змінювалась в залежності від концентрації водню у плазмоутворювальному середовищі. Напилювання здійснювалось на повітрі і у захисній камері; захисним середовищем слугував плазмоутворювальний газ. В якості захисної камери використовувалась вакуумна камера установки для електронно-променевого зварювання ЕЛА-5. Попередньо камера відкачувалась форвакуумним насосом до залишкового

тиску повітря 1 мм. рт. ст., а потім наповнювалась плазмоутворювальним газом до атмосферного тиску. Напилювання проводилось при атмосферному тиску захисного газового середовища у камері. Постійний тиск захисного середовища підтримувався клапаном, вмонтованим у бокову стінку камери. Якщо тиск захисного газового середовища у камері перевищував атмосферний тиск, клапан стравлював надлишок газу в атмосферу.

Перед напилюванням камера протягом 30 секунд продувалась плазмоутворювальним газом при виключеному плазмотроні (газ подавався через плазмотрон, але силове живлення плазмотрону було відключене). Продувка камери забезпечувала повне видалення залишків повітря.

Основа перед напиленням не підігрівалась, оскільки одне із завдань роботи полягало в отриманні високої міцності зчеплення покриттів без попереднього підігріву основи.

Поверхні зразків, на які наносились покриття, перед напилюванням піддавались абразивно - струминній обробці корундом дисперсністю 0,4 - 0,8 мм. Для виконання цієї операції використовувалась герметична камера і пістолет інжекційного типу. Тиск повітря складав 0,5 - 0,6 МПа, витрата абразиву – 2,5 - 3,0 кг/год. Попередньо абразивний порошок просіювався на ситах.

Міцність зчеплення покриттів визначалась за методикою відриву конічного штифта (рис. 2.3). Зразок для випробувань представляв собою основу 1 с центральним конічним отвором, в який вставлявся штифт 2. Конічний профіль внутрішньої поверхні отвору та зовнішньої поверхні штифта забезпечував мінімальний зазор між штифтом та основою, а також між штифтом та покриттям. Напилювання шару покриття на основу зі штифтом (при їхньому взаємному фіксуванні двома гвинтами) здійснювалось у планшайбі спеціальної конструкції, на якій встановлювались одночасно чотири зразка у зібраному виді (рис. 2.4).

Планшайба оберталась з постійною лінійною швидкістю 15,7 м / хв. у патроні токарсько - гвинторізного верстата, чим забезпечувалась однакова товщина покриттів (~ 1,0 мм) на всіх зразках при одній і тій же тривалості роботи



плазмотрону у кожному експерименті. Матеріал штифта та основи – сталь 45 після термічної обробки: гартування + високий відпуск.

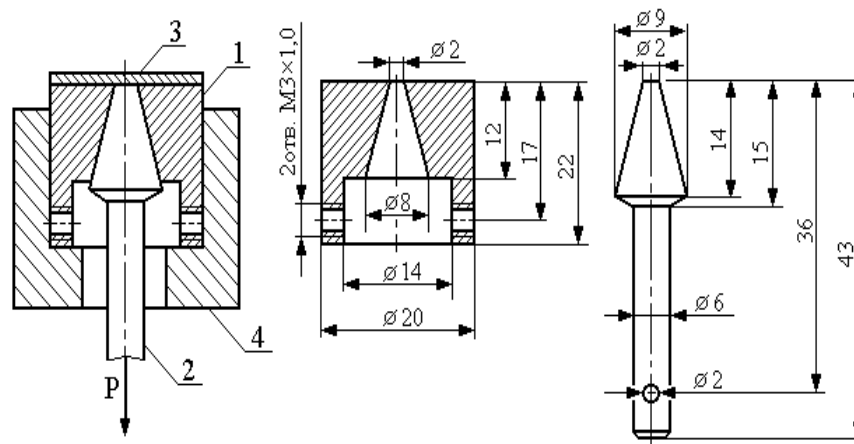


Рисунок 2.3 – Схема випробувань покриттів на міцність зчеплення:

1 – сталева основа; 2 – конічний штифт; 3 – покриття;

4 – захват розривної машини

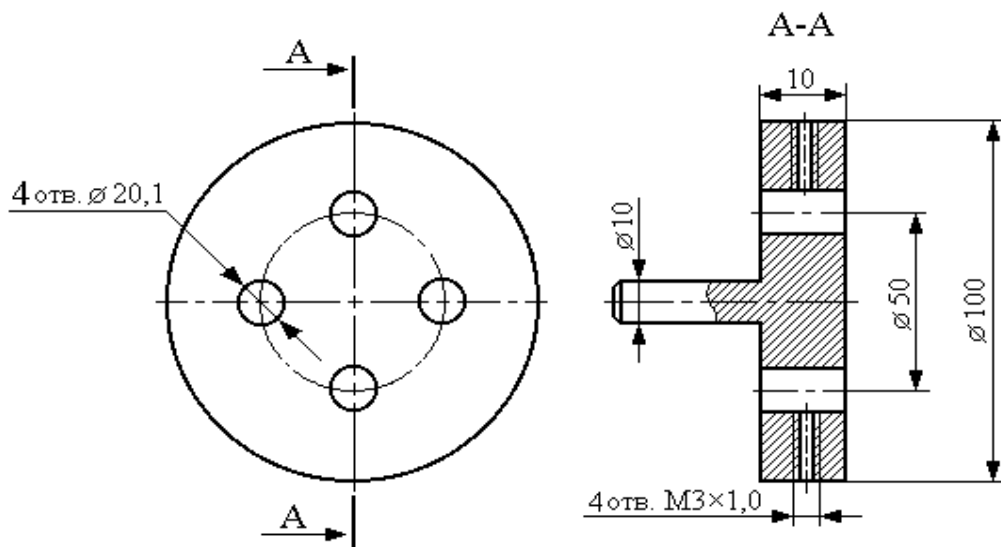


Рисунок 2.4 – Конструкція планшайби для встановлення під напилювання зразків для випробувань покриттів на міцність зчеплення

Випробування проводились на розривній машині FP - 10. Міцність зчеплення покриттів з основою ( $\sigma_a$ ) визначалась як відношення величини наванта-

ження, при якому штифт відривався від покриття, до площини запиленого торця штифта:

$$\sigma_a = \frac{4P}{\pi d^2}, \quad (2.5)$$

де  $P$  – величина руйнівного навантаження;

$d$  – діаметр штифта.

Отримані дані піддавались статистичній обробці з використанням пакета математичних програм «Mathcad 11 Professional».

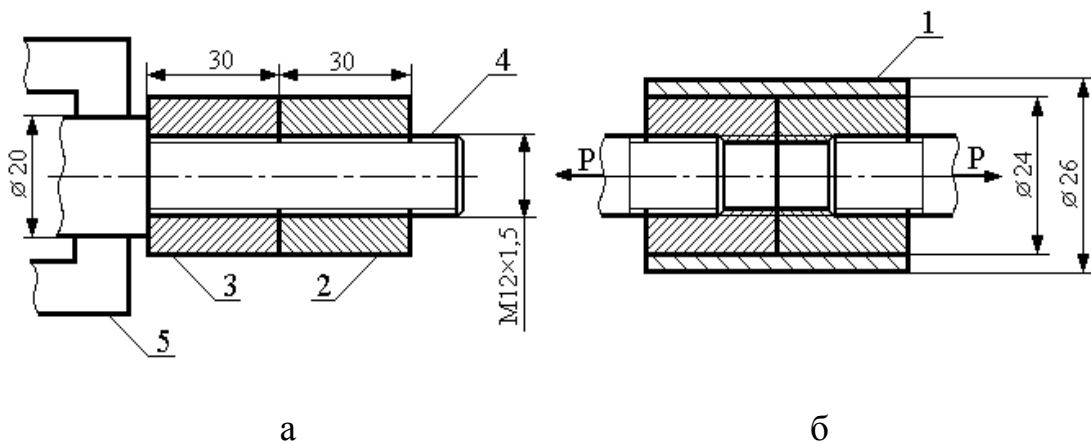


Рисунок 2.5 – Схема випробувань покриттів на когезійну міцність:

а – схема виготовлення зразка з покриттям; б – схема іспиту зразка з покриттям;

1 – покриття; 2, 3 – циліндричні втулки з внутрішньою різьбою;

4 – центруючий гвинт; 5 – патрон верстата

Когезійна міцність покриттів визначалась на зразках, конструкція яких наведена на рис. 2.5. Дві втулки 2, 3 однакового діаметру центрувались по гвинту 4 (рис. 2.5, а). Головка гвинта закріплювалась у патроні токарсько - гвинторізного верстата, і здійснювалось напилювання шару покриття на зовнішні циліндричні поверхні втулок. Після напилювання покриття 1 шліфували на шліфувальному верстаті до товщини 1,0 мм (рис. 2.5, б). Потім гвинт 4 викручувався і замість нього вкручувались два гвинта (по одному гвинту у кожену втулку),

головки яких закріплювались у захватах розривної машини (рис. 2.5, б). На розривній машині з гідравлічним приводом визначалось навантаження  $P$ , при якому руйнується напилена циліндрична оболонка. Величина когезійної міцності розраховувалась по формулі:

$$\sigma_k = \frac{4P}{\pi(D^2 - d^2)}, \quad (2.6)$$

де  $D$  – зовнішній діаметр втулок із покриттям ( $D = 26$  мм);

$d$  – зовнішній діаметр втулок без покриття ( $d = 24$  мм).

### 3 ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСОВИХ УМОВ КОНТАКТНОЇ ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ ЧАСТОК NI-AL-ПОРОШКІВ З ПОВЕРХНЕЮ СТАЛЕВОЇ ОСНОВИ

При аналізі процесів взаємодії часток з поверхнею основи виділяють три стадії утворення міцного хімічного зв'язку у контактній зоні [21]: 1) зближення контактуючих матеріалів до відстані, на якій стає можливим інтенсивна міжатомна взаємодія; 2) утворення хімічних зв'язків між атомами, що перебувають в активованому стані; 3) об'ємна взаємодія (дифузія).

При газо-термічному напилюванні стадія хімічної взаємодії розглядається як основна стадія, яка лімітує час утворення міцного з'єднання між часткою та основою [21]. Активація атомів на поверхні основи (перша стадія) реалізується термічним ударом або пластичною деформацією у контактній зоні.

Мінімальний час, необхідний для утворення міцного хімічного зв'язку між часткою та основою, може бути визначений з рівняння топонімічної реакції першого порядку [22]:

$$\tau = \nu^{-1} \ln(1 - N/N_0) \exp(E_a/kT_k), \quad (3.1)$$

де  $\nu$  – частота власних коливань атомів;

$N/N_0$  – доля атомів, що прореагували між собою; гарантоване утворення міцного хімічного зв'язку між покриттям та основою можливе при  $N/N_0 = 0,8 - 1,0$  [22];

$E_a$  – енергія активації хімічної взаємодії; для металів та оксидів  $E_a$  дорівнює половині енергії сублімації [22];

$k$  – постійна Больцмана;

$T_k$  – температура у зоні контакту частки та основи.

В умовах плазмового напилювання частки розганяються до швидкостей 100 - 1000 м/с. При таких швидкостях удару у контактній зоні "частка-основа" виникає високий тиск. Як і висока температура у контакті, тиск є рушійною си-

лою фізико-хімічної взаємодії, в наслідок якої утворюється міцне з'єднання часток з поверхнею основи.

У гідродинаміці розглядають дві складові такого тиску: напірний тиск  $p_n$  та імпульсний тиск  $p_i$ . Імпульсний тиск виникає внаслідок ефекту гідравлічного удару. Він є результатом руху пружних хвиль стиску, які поширюються у частці, починаючи з моменту її зіткнення з поверхнею основи.

Під впливом пружних хвиль стиску у початковий момент зіткнення з поверхнею основи розплавлені частки деформуються пружно і не розтікаються. Тільки через проміжок часу  $10^{-10}$  -  $10^{-9}$  с у місці удару утворюється тонкий шар рідини. Далі під дією імпульсного тиску розплавлена частка інтенсивно розтікається по поверхні основи.

Величину імпульсного тиску можна оцінити за рівнянням [23]:

$$p_i = \frac{\mu}{2} \rho_p C v_p, \quad (3.2)$$

де  $\mu$  – коефіцієнт жорсткості, який враховує релаксаційну здатність рідини залежно від швидкості удару та форми частки;

$\rho_p$  – густина матеріалу частки;

$C$  – швидкість звуку у розплавленій частці;

$v_p$  – швидкість частки у момент співударяння з поверхнею основи.

Залежність (3.2) представляє собою рівняння гідравлічного удару Жуковського, помножене на коефіцієнт  $\mu$ . Коефіцієнт  $\mu$  при малих швидкостях удару (менше 2 - 5 м/с) дорівнює нулю, а при швидкості удару часток 80 - 100 м/с наближається до 1. Швидкість звуку у розплавлених металах становить  $C = 2 \cdot 10^3$  -  $4 \cdot 10^3$  м/с [23]. Якщо для умов напилювання прийняти жорсткість часток  $\mu = 0,5$ ;  $\rho_p = 9 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>;  $v_p = 150$  м/с;  $C = 3 \cdot 10^3$  м/с, величина імпульсного тиску складатиме  $\sim 2000$  МПа.

Діаметр контактної плями  $d_i$ , у межах якої діє імпульсний тиск, можна визначити за рівнянням [23]:

$$d_i = \frac{v_p}{C} d_p, \quad (3.3)$$

де  $d_p$  – діаметр розплавленої частки до співударяння з поверхнею основи.

Розрахунок по цій залежності показує, що навіть при високій швидкості часток ( $\sim 1000$  м/с)  $d_i \leq (0,3...0,4)d_p$ . З урахуванням того, що після розтікання частки по поверхні основи утворюється плоский шар розплаву діаметром  $D_p = (6...12)d_p$ , справедливим виявляється наступна нерівність:  $d_{и} \leq (0,03...0,06)D_p$ , тобто максимальна площа контактної зони, у межах якої діє високий імпульсний тиск, не перевищує 2 - 5 % від загальної площі контакту частки з поверхнею основи.

Тривалість дії ударного тиску дорівнює відношенню початкового діаметра розплавленої частки до швидкості звуку у матеріалі частки [24]:

$$\tau_{и} = d_p / C. \quad (3.4)$$

Для розплавлених часток міді, заліза і нікелю діаметром 30 - 100 мкм  $\tau_{и} \approx 7 \cdot 10^{-9} - 5 \cdot 10^{-8}$  с, що на 3 - 4 порядки нижче часу кристалізації часток на поверхні основи ( $10^{-6} - 10^{-5}$  с).

Величина напірного тиску для потоку рідини, що рухається з постійною швидкістю, розраховується по рівнянню Бернуллі [23]. Вважаючи основу абсолютно твердим тілом, а частку ідеальною рідиною, одержимо найпростіший випадок удару, при якому напірний тиск розраховується як:

$$p_n = \rho_p v_p^2. \quad (3.5)$$

Розрахунок напірного тиску по рівнянню (3.5) достатньо обґрунтований, оскільки розплавлені і перегріті вище температури плавлення метали мають в'язкість, яка мало відрізняється від в'язкості води [23]. Приймаючи  $\rho_p = 9 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>

і  $v_p = 100$  м/с, одержимо  $p_n = 90$  МПа. З ростом швидкості часток збільшується і напірний тиск. Так, наприклад, при  $v_p = 300 - 400$  м/с  $p_n = 810 - 1400$  МПа.

Виходячи з кінетики деформації розплавленої частки, діаметр контактної зони  $d_n$ , у межах якої діє напірний тиск, приблизно дорівнює діаметру частки до удару  $d_p$ :  $d_n \approx d_p$  [23]. Приймаючи діаметр частки після розтікання по поверхні основи ( $D_p$ ) рівним  $(6...12)d_p$ , одержимо  $d_n \approx (0,1...0,15)D_p$ . Це означає, що площа контакту, на якій діє напірний тиск, становить 10 - 15 % від загальної площі контакту частки з поверхнею основи.

Якщо прийняти, що висота частки на її вісі за час удару рівномірно зменшується від  $H = d_p$  до  $H = h$  зі швидкістю руху частки до удару ( $v_p$ ), тривалість дії напірного тиску на вісі частки і на віддаленні  $d_p/2$  від неї можна визначити як:

$$\tau_n = \frac{d_p - h}{v_p}, \quad (3.6)$$

де  $d_p$  – діаметр частки до розтікання по поверхні основи;

$h$  – товщина розплющеної частки після розтікання.

Розрахунки по рівнянню (3.6) показують, що тривалість дії напірного тиску приблизно збігається із часом кристалізації часток, протягом якого у контактній зоні підтримується постійна температура.

Дія зовнішнього тиску ( $p$ ) у період утворення хімічних зв'язків, так само як і дія зовнішнього навантаження при руйнуванні твердих тіл, призводить до зниження енергії активації  $E_a$  на величину  $\gamma p$ , де  $\gamma$  – структурно-чутливий фактор [25]. Враховуючи підвищення контактної температури на величину  $\Delta T_k$  за рахунок додаткової теплової енергії, що виділяється при співударянні частки з поверхнею основи, і зміну енергії активації на величину  $\gamma p$ , рівняння (3.1) для тривалості реакції хімічної взаємодії у контакті “частка-основа” при дії імпульсного тиску можна представити як:

$$\tau = v^{-1} \ln(1 - N/N_0) \exp\left(\frac{E_a - 0,5\gamma \cdot \rho_p C v_p}{k(T_k + \Delta T_k)}\right), \quad (3.7)$$

при дії напірного тиску

$$\tau = v^{-1} \ln(1 - N/N_0) \exp\left(\frac{E_a - \gamma \cdot \rho_p v_p^2}{k(T_k + \Delta T_k)}\right), \quad (3.8)$$

На основній площі контакту розплавленої частки з поверхнею основи, де імпульсний і напірний тиски не діють, активація процесу хімічної взаємодії у контактній зоні здійснюється за рахунок теплової і кінетичної енергії, акумульованої частками при їхньому русі у плазмовому струмені:

$$\tau = v^{-1} \ln(1 - N/N_0) \exp\left(\frac{E_a}{k(T_k + \Delta T_k)}\right). \quad (3.9)$$

Підвищення контактної температури за рахунок теплової енергії, що виділяється при співударянні часток з поверхнею основи, розрахуємо по рівнянню [25]:

$$\Delta T_k = \frac{\beta v_p^2}{2c_p}, \quad (3.10)$$

де  $\beta$  – коефіцієнт, який враховує долю кінетичної енергії часток, яка переходить у теплову енергію;  $\beta \approx 0,6$ ;

$c_p$  – теплоємність матеріалу часток [25].

Частота власних коливань атомів визначається з рівняння [26]:

$$v = \frac{RT}{N_A \cdot \bar{h}}, \quad (3.11)$$



де  $R$  – універсальна газова постійна;

$T$  – температура;

$N_A$  – число Авогадро;

$\bar{h}$  – постійна Планка.

Використовуючи рівняння (3.7 - 3.11), оцінимо вплив швидкості нікелевих часток на величину додаткового тепловиділення у контактній зоні  $\Delta T_k$  і на тривалість реакції хімічної взаємодії між частками та сталеву основою (сталь 45). Енергію активації  $E_a$  визначимо як половину енергії сублімації сталеві основи, на яку наноситься покриття [23]:  $E_a = 3,5 \cdot 10^{-19}$  Дж.

Розрахункові дані, представлені на рис. 3.1, показують, що при швидкості часток 50 - 200 м/с внесок їхньої кінетичної енергії у підвищення контактної температури несуттєвий. При швидкості часток 100 м/с підвищення контактної температури ( $\Delta T_k$ ) за рахунок переходу частини кінетичної енергії часток у теплову енергію становить  $7^\circ\text{C}$ , при швидкості часток 200 м/с –  $28^\circ\text{C}$ . Помітне зростання контактної температури спостерігається при швидкості часток більше 350 м/с. При швидкості часток 400 м/с  $\Delta T_k \approx 130^\circ\text{C}$ , при швидкості часток 600 м/с  $\Delta T_k \approx 250^\circ\text{C}$ .

Час  $\tau$ , необхідний для утворення міцного хімічного зв'язку між частками нікелю і сталеву основою ( $N/N_0 = 0,9 - 1,0$ ), зменшується із зростанням швидкості часток. Найбільш інтенсивна взаємодія спостерігається у зоні дії імпульсного тиску (рис. 3.2). У зоні дії напірного тиску та на основній площі контакту, на якій не діє ані імпульсний, ані напірний тиск, тривалість хімічної взаємодії при швидкості часток 20 - 200 м/с практично не змінюється. Помітне прискорення реакції контактної хімічної взаємодії спостерігається тільки при збільшенні швидкості часток до 300 - 350 м/с і вище (рис. 3.3, 3.4).

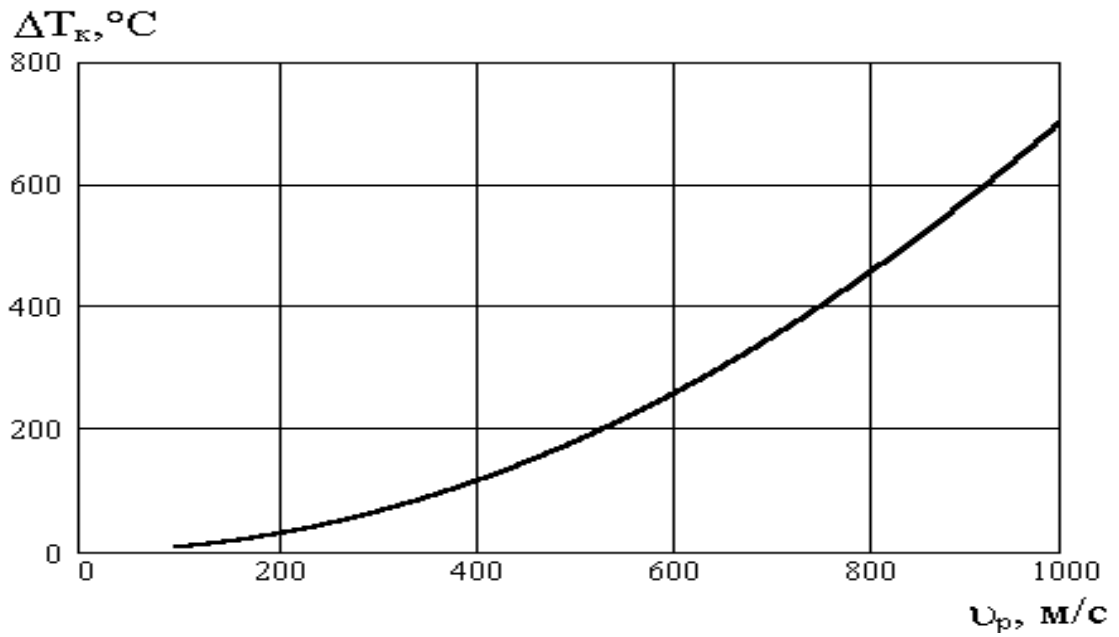


Рисунок 3.1 – Вплив швидкості часток нікелю на величину додаткового тепловиділення у контактній зоні “частка - основа”

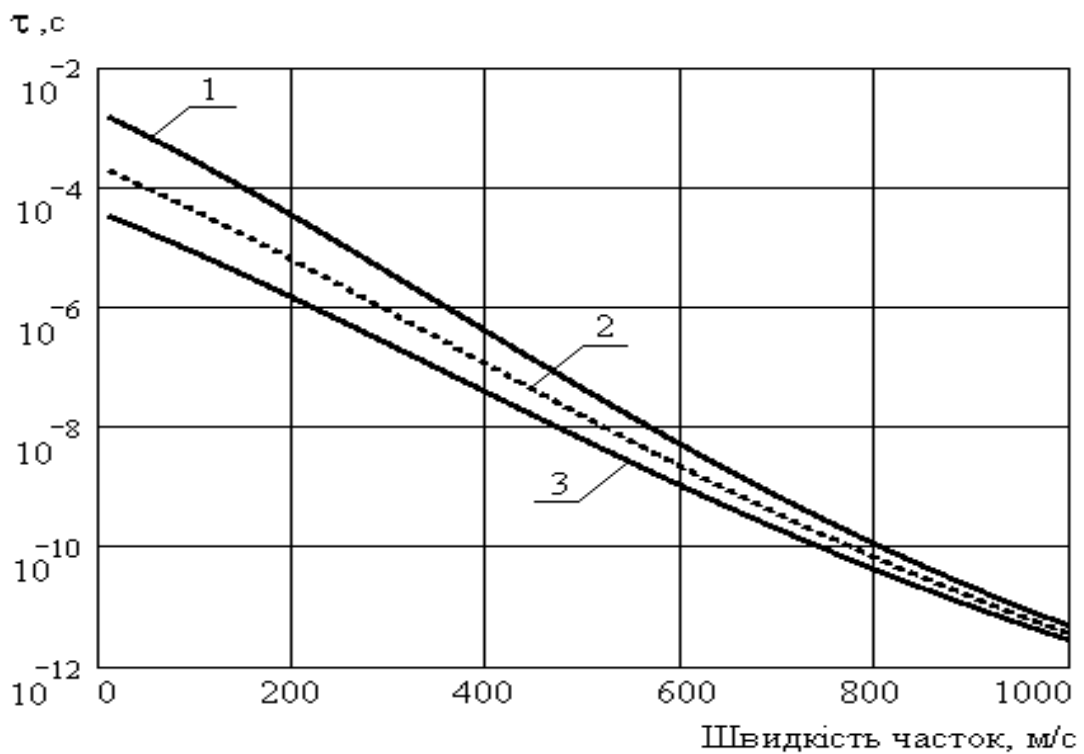


Рисунок 3.2 – Вплив швидкості часток нікелю на тривалість реакції їхньої хімічної взаємодії зі сталеву основою у зоні дії імпульсного тиску:

1 –  $T_k = 1073K$ ; 2 –  $T_k = 1173K$ ; 3 –  $T_k = 1273K$

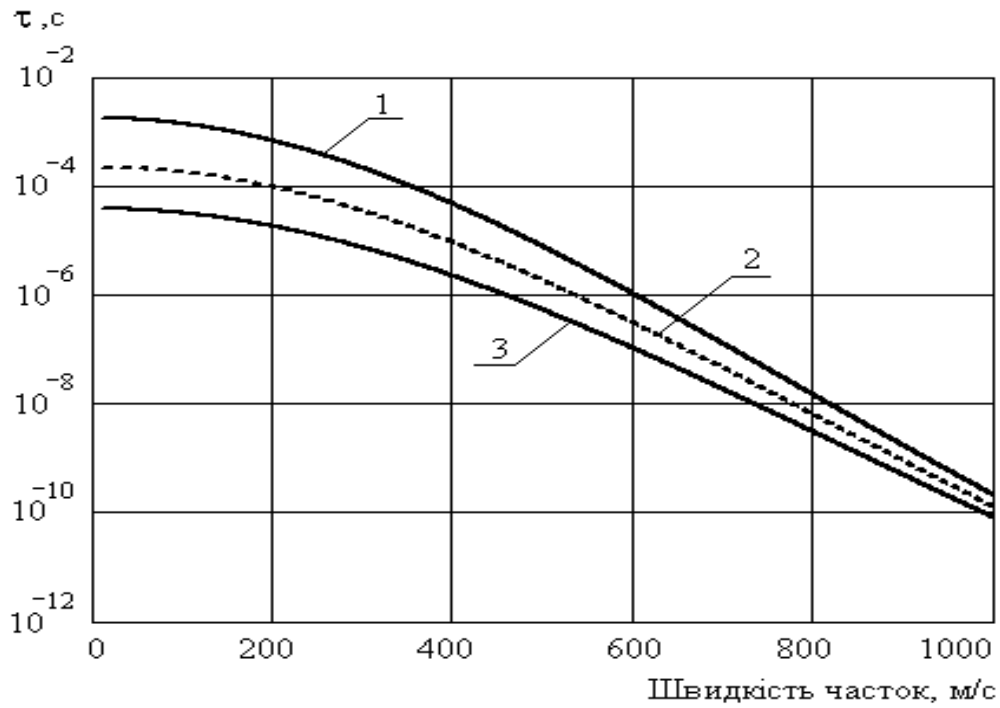


Рисунок 3.3 – Вплив швидкості часток нікелю на тривалість реакції їхньої хімічної взаємодії зі сталеву основою у зоні дії напірного тиску:

$$1 - T_k = 1073\text{K}; 2 - T_k = 1173\text{K}; 3 - T_k = 1273\text{K}$$

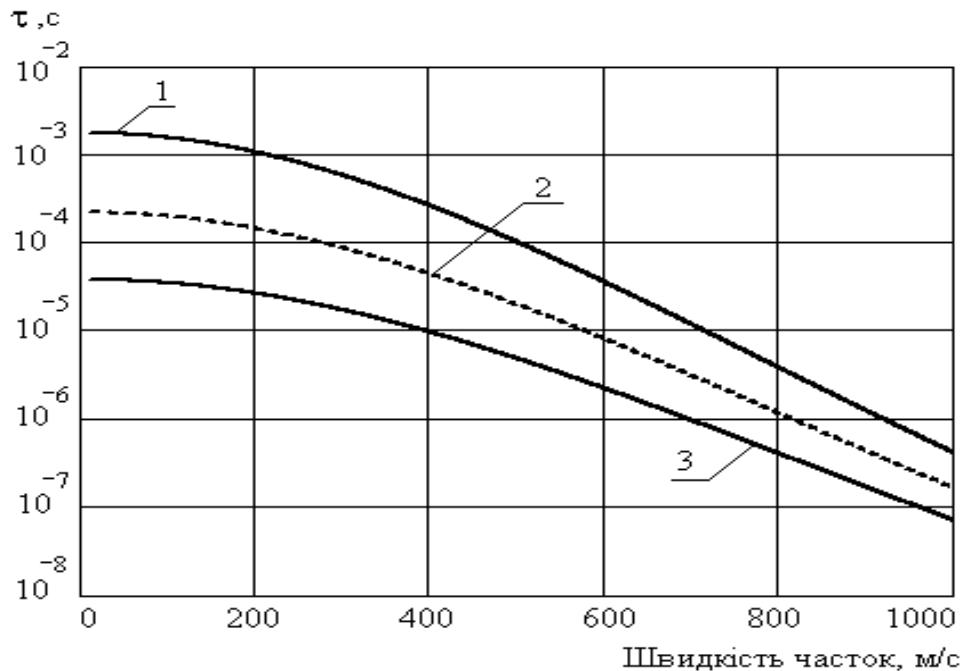


Рисунок 3.4 – Вплив швидкості часток нікелю на тривалість реакції їхньої хімічної взаємодії зі сталеву основою на основній площині контакту:

$$1 - T_k = 1073\text{K}; 2 - T_k = 1173\text{K}; 3 - T_k = 1273\text{K}$$

На підставі отриманих розрахункових даних можна зробити висновок, що швидкість протікання хімічної реакції у контакті "частка - основа" в умовах низькошвидкісного плазмового напилювання, коли максимальна швидкість часток не перевищує 150 - 200 м/с, залежить головним чином від температури розплавлених часток у момент їхнього співударяння з поверхнею основи.

Термічний цикл розплавленої сферичної частки, що деформується і охолоджується на поверхні основи, складається з двох етапів:

1) кристалізація частки протягом часу  $\tau_0$ , продовж якого на границі розділу "частка - основа" підтримується постійна контактна температура  $T_k$ , а над рухливим фронтом кристалізації перебуває рідинна фаза;

2) охолодження затверділої частки до температури основи [23].

Постійна контактна температура на стадії кристалізації частки може бути визначена з рівняння [23]:

$$T_k = T_o + \left( \frac{k_\varepsilon (T_{pm} - T_o)}{k_\varepsilon + \Phi(\alpha)} \right), \quad (3.12)$$

де  $T_o$  – температура основи;

$$k_\varepsilon = \sqrt{\frac{\lambda_p \cdot c_p \cdot \rho_p}{\lambda_o \cdot c_o \cdot \rho_o}} - \text{критерій теплової активності матеріалу частки до мате-}$$

ріалу основи;

$\lambda_p$  і  $\lambda_o$ , – коефіцієнти теплопровідності матеріалів частки та основи;  $c_p$  і  $c_o$  – теплоємність матеріалів частки та основи;

$\rho_p$  і  $\rho_o$  – густина матеріалів частки та основи;

$T_{pm}$  – температура плавлення матеріалу частки;

$\Phi(\alpha)$  – функція інтегралу імовірності.

Якщо початкова температура частки дорівнює температурі її плавлення функція  $\Phi(\alpha)$  повинна задовольняти рівнянню  $k_\varepsilon + \Phi(\alpha) = k_L \cdot \exp(-\alpha^2)/\alpha$ , де

$k_L = c_p T_{pm} / 1,77L_{pm}$  – критерій, що враховує теплоту плавлення ( $L_{pm}$ ) матеріалу частки.

Якщо початкова температура частки перевищує температуру її плавлення, функція  $\Phi(\alpha)$  повинна задовольняти рівнянню [24]:

$$\frac{(T_{pm} - T_o) \exp(-\alpha^2)}{K_\varepsilon + \phi(\alpha)} - \frac{\lambda_o \sqrt{\frac{c_o \cdot \rho_o \cdot \lambda_{p1}}{c_{p1} \cdot \rho_{p1} \cdot \lambda_o}} (T_p - T_{pm}) \exp\left(-\alpha^2 \frac{c_{p2} \cdot \rho_{p2} \cdot \lambda_{p1}}{c_{p1} \cdot \rho_{p1} \cdot \lambda_{p2}}\right)}{\lambda_{p1} \left[1 - \phi\left(\alpha \sqrt{\frac{c_o \cdot \rho_o \cdot \lambda_{p1}}{c_{p1} \cdot \rho_{p1} \cdot \lambda_o}}\right)\right]} = \frac{\alpha L_{pm} \sqrt{\pi}}{c_{p1}}, \quad (3.13)$$

де  $T_o$  – температура основи;

$T_p$  – температура перегрітої частки;

$T_{pm}$  – температура плавлення матеріалу частки;

індексами позначено: “о” – основа, “1” – частина частки, що закристалізувалась, “2” – розплавлена частина частки.

У подальших розрахунках з використанням рівнянь (3.12, 3.13) приймали наступні значення теплофізичних характеристик часток та основи:  $\lambda_{p1} = 35$  (Вт/(м·К));  $\lambda_{p2} = 30$  (Вт/(м·К));  $\lambda_o = 50$  (Вт/(м·К));  $c_{p1} = 580$  (Дж/(кг·К));  $c_{p2} = 650$  (Дж/(кг·К));  $c_o = 620$  (Дж/(кг·К));  $\rho_p = 8900$  (кг/м<sup>3</sup>);  $\rho_o = 7600$  (кг/м<sup>3</sup>).

Час  $\tau_o$ , протягом якого частка кристалізується і у контакті підтримується постійна температура  $T_k$ , визначається по залежності [23]:

$$\tau_o = (h/2\alpha)^2 / a_p. \quad (3.14)$$

Товщина часток після розтікання по поверхні основи може бути визначена з рівняння енергетичного балансу, записаного у наступній формі [26]:

$$E_k = \beta(\Delta E_p + A_v + A_{fr}), \quad (3.15)$$

де  $E_k$  – кінетична енергія частки;

$\Delta E_p$  – зміна потенційної енергії частки, обумовлена збільшенням її поверхні внаслідок деформації і розтікання;

$A_v$  – робота, яка витрачається на подолання в'язкісних сил при розтіканні частки;

$A_{fr}$  – робота, яка витрачається на подолання сил тертя при розтіканні частки;

$\beta$  – коефіцієнт, який враховує частку кінетичної енергії частки, що витрачається на її деформацію і розтікання,  $\beta \approx 0,4$  [26].

Кінетична енергія частки визначалася з рівняння [27]:

$$E_k = \frac{\pi d_p^3 \rho_p v_p^2}{12}, \quad (3.16)$$

де  $d_p$  – діаметр частки у момент співударяння з поверхнею основи.

Зміна потенційної енергії частки розраховувалася виходячи з того, що сферична частка при співударянні з основою розплющується у тонкий диск малої товщини і при цьому можна не враховувати потенційну енергію її крайки, яка має приблизно циліндричну форму [27]:

$$\Delta E_p = 0,5\pi\sigma D_p^2 - \pi\sigma d_p^2, \quad (3.17)$$

де  $\sigma$  – коефіцієнт поверхневого натягу (приймався за даними роботи [27] для системи “нікелевий розплав - сталева основа”);

$D_p$  – діаметр розплющеної частки.

Для визначення роботи, яка витрачається на подолання в'язкісних сил, використовувалось рівняння [28]:

$$A_v = \frac{\pi D_p^2 d_p \mu_p}{8} \frac{dV}{dh}, \quad (3.18)$$

де  $\mu_p$  – в'язкість матеріалу частки (для нікелевих порошоків при температурі плавлення і атмосферному тиску  $\mu_{p0} \approx 10^{-2}$  Па·с);

$dV/dh$  – градієнт швидкості розтікання розплаву по товщині частки.

Приймаючи, що швидкість розтікання розплаву на поверхні основи дорівнює нулю, можемо записати  $dV/dh = V_p/h$ . Швидкість розтікання матеріалу частки  $V_p$  і швидкість співударяння частки з поверхнею основи  $v_p$  зв'язані співвідношенням:  $V_p = \gamma v_p$ , де  $\gamma \approx 2 - 6$  [29]. Для  $v_p = 100 - 150$  м/с  $\gamma \approx 5$ .

В'язкість нікелевого розплаву з урахуванням впливу на її величину напірного тиску визначалась по рівнянню [30]:

$$\mu_p = \mu_{p0} \cdot \exp\left(\frac{p_n v_{m0}}{RT}\right), \quad (3.19)$$

де  $p_n$  – величина напірного тиску:  $p_n = \rho_p v_p^2$ .

Робота, яка витрачається на подолання сил тертя при розтіканні частки, визначалась як  $A_{fr} = 0,25\pi\rho_p v_p^2 f \gamma d_p^3$ , де  $f$  – коефіцієнт тертя, рівний 0,05 - 0,2. У розрахунках приймалось значення  $f = 0,1$  [30].

Інтенсивність розтікання часток по поверхні основи характеризується ступенем їхньої деформації – відношенням діаметра часток до зіткнення з поверхнею основи до товщини плоского шару, який утворюється після деформації часток:  $d_p/h$ . Розрахунки по залежностям (3.15 - 3.19) показують, що ступінь деформації розплавлених нікелевих часток сильно змінюється при зміні швидкості їхнього співударяння з поверхнею основи. При збільшенні швидкості співударяння від 50 до 350 - 370 м/с ступінь деформації часток зростає, а потім починається її різкий спад, обумовлений збільшенням в'язкості розплаву при збільшенні напірного тиску (рис. 3.5). При швидкостях співударяння більше

600 - 650 м/с вплив цього фактора настільки істотний, що ступінь деформації часток зменшується до значень нижчих, ніж при  $v_p = 100$  м/с. Зі збільшенням діаметра часток ступінь їхньої деформації зростає, причому відношення  $d_p/h$  практично не змінюється при зменшенні коефіцієнта тертя  $f$  від 0,2 до 0,05.

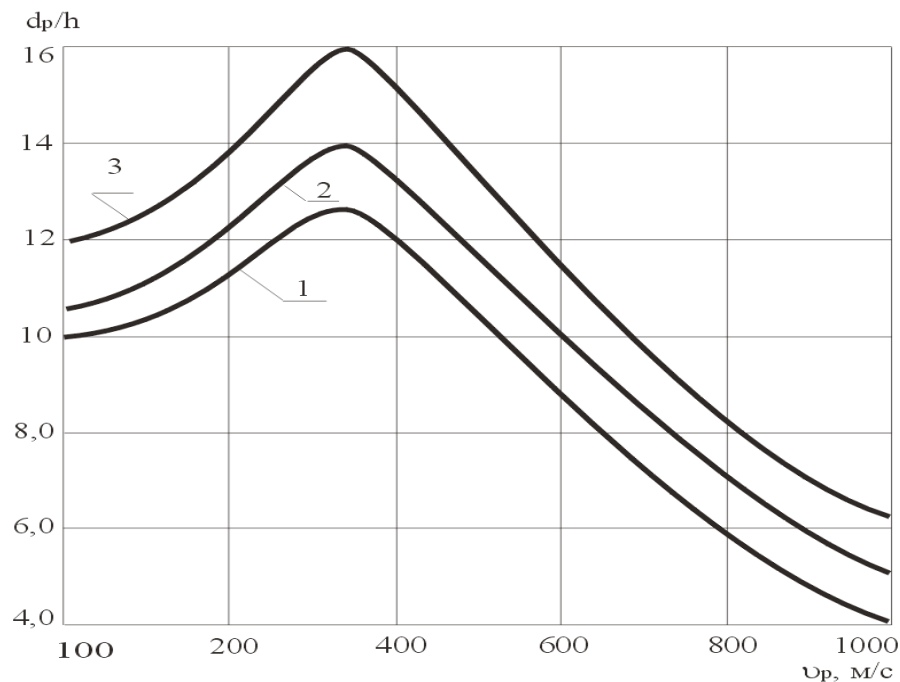


Рисунок 3.5 – Залежність ступеня деформації розплавлених нікелевих часток від швидкості їхнього співударяння зі сталеву основою:

початковий діаметр часток 40 мкм (1), 60 мкм (2), 100 мкм (3)

Після деформації на поверхні сталеву основи розплавлених нікелевих часток початковим діаметром 40 мкм, які мають у момент співударяння з поверхнею основи швидкість 100 - 150 м/с, утворюється плоский шар товщиною  $\sim 4,0$  мкм. Товщина розплющених часток початковим діаметром 100 мкм становить  $\sim 8,0$  мкм (рис. 3.6). Час кристалізації часток товщиною 4 - 8 мкм на поверхні сталеву основи, розрахований по рівнянню (3.14), складає  $\tau_0 = 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6}$  с.

Використовуючи рівняння (3.9), визначимо діапазон значень мінімальних контактних температур  $T_{k(\min)}$ , при яких розплавлені частки нікелю приварюються до поверхні сталеву основи протягом часу їхньої кристалізації  $\tau_0$ . Діапазон значень  $T_{k(\min)}$  визначається положенням крапок перетинання двох горизон-



талей  $\tau_0 = 10^{-6}$  с і  $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-6}$  с з кривою  $\tau(T_K)$  (рис. 3.7). При побудові залежності  $\tau(T_K)$  приймалося, що швидкість співударяння часток з поверхнею основи становить 150 м/с, а доля атомів, що прореагували між собою, дорівнює 0,95.

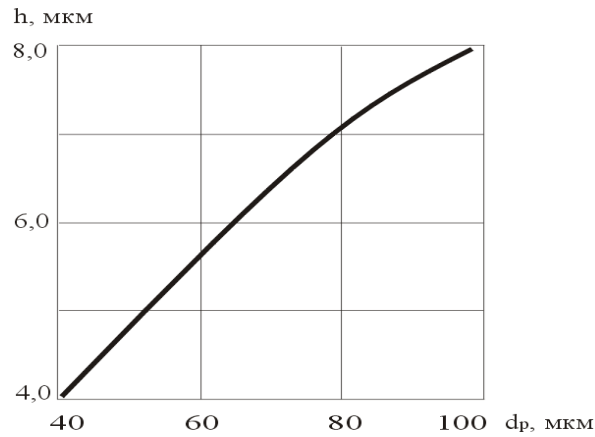


Рисунок 3.6 – Залежність товщини розплющених нікелевих часток від їхнього початкового діаметру при швидкості співударяння зі сталеву основою 150 м/с

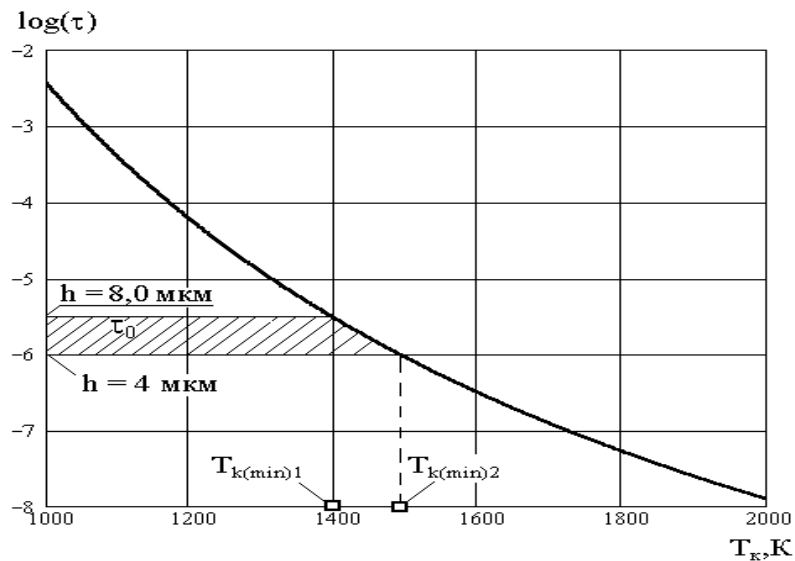


Рисунок 3.7 – Залежність тривалості хімічної взаємодії між розплавленими нікелевими частками та сталеву основою від величини контактної температури:

$h$  – товщина часток,  $\tau_0$  – час кристалізації часток

Із розрахункових даних, представлених на рис. 3.7, можна зробити наступний висновок: утворення міцних хімічних зв'язків між сталеву основою і розплавленими нікелевими частками товщиною 4 - 8 мкм можливе при контактній температурі 1100 - 1200°C. Розрахунки по рівнянню (3.13) показують, що такі

значення контактних температур можуть бути досягнуті тільки при значному перегріві часток вище температури плавлення (рис. 3.8). Якщо температура розплавлених часток у момент співударяння зі сталеву основою близька до температури плавлення нікелю (1450 - 1500°C), контактна температура становить ~ 850°C.

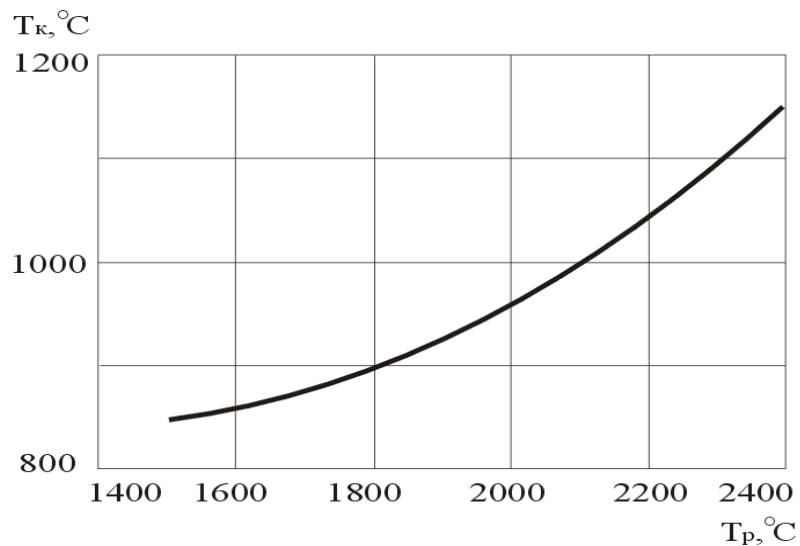


Рисунок 3.8 – Вплив температури розплавлених нікелевих часток на величину контактної температури у системі “частка - сталеву основа”

При перегріві часток вище температури плавлення збільшується і контактна температура. Однак тільки при нагріванні розплавлених часток до температури 2300 - 2400°C контактна температура досягає значень 1100 - 1150°C. При цьому стає можливим міцне з'єднання зі сталеву основою нікелевих часток товщиною 4 - 8 мкм, які мали у вихідному розплавленому стані діаметр 40 - 100 мкм. Практично такі ж результати отримані і для випадку взаємодії розплавлених залізних часток з поверхню сталеву основи.

Таким чином, для гарантованого забезпечення високої міцності зчеплення покриттів зі сплавів на основі нікелю і заліза з поверхню сталеву основи температура часток у момент співударяння з поверхню основи повинна становити 2300 - 2400°C. Ця умова є коректною при напилюванні у захисному середовищі, коли не відбувається активне окислювання алюмінію, який входить до

складу більшості промислових композиційних екзотермічних порошків. Якщо плазмовий струмінь витікає у повітря, у частках порошків окрім реакцій синтезу інтерметалідів протікають реакції окислювання алюмінію киснем повітря. При цьому контактування часток між собою при формуванні покриття буде відбуватись як через металеві поверхні, так і через тонкі прошарки оксиду алюмінію. Енергія сублімації оксиду алюмінію приблизно у 1,5 рази перевищує енергію сублімації нікелю [25]:  $E_{s(\text{Ni})} = 7,0 \cdot 10^{-19}$  Дж;  $E_{s(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 10,4 \cdot 10^{-19}$  Дж. Енергія активації хімічної взаємодії визначається як половина енергії сублімації. Виходячи з цього, для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  можемо прийняти  $E_{a(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 5,2 \cdot 10^{-19}$  Дж.

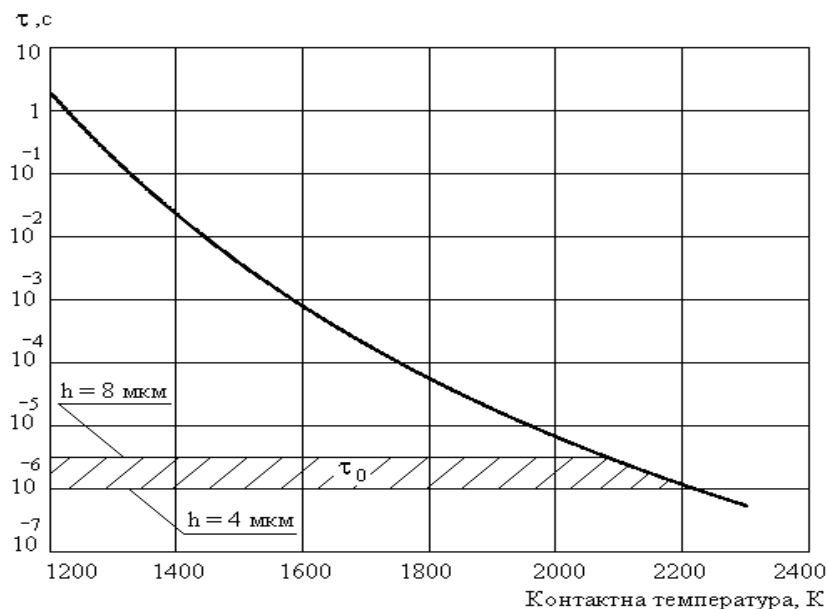


Рисунок 3.9 – Залежність тривалості хімічної взаємодії між розплавленими нікелевими частками та покриттям з нікелевого порошку при їхньому контактуванні через тонку плівку оксиду алюмінію від величини контактної температури:  $h$  – товщина часток,  $\tau_0$  – час кристалізації часток

Використовуючи рівняння (3.9), оцінимо контактну температуру, яка забезпечує міцне з'єднання часток Ni - Al - порошків між собою у покритті при їхньому контакті через тонку плівку оксиду алюмінію. Результати розрахунків (рис. 3.9) показують, що при таких умовах контакту приварювання розплавлених часток до вже напиленого шару покриття стає можливим лише при контактній температурі 1800 - 1900°C. Аналіз робіт [26, 27] дозволяє зробити висно-

вок про неможливість досягнення такої контактної температури при плазмово-му напилюванні Ni-Al - порошоків з вмістом алюмінію 5 - 10 мас. %.

## 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ НІКЕЛЮ ТА АЛЮМІНІЮ ПРИ ПЛАЗМОВОМУ НАПИЛЮВАННІ ТЕРМОРЕАГУЮЧИХ ПОРОШКІВ

### 4.1 Конструкції часток композиційних терморреагуючих порошків

Конструкції часток композиційних порошків обумовлені способом їхнього виробництва і розділяються на дві групи: плаковані і конгломератні частки. Окрім того, можна розглядати частку, отриману із застосуванням двох вказаних способів [31] (рис. 4.1).

При плакуванні вихідної частки (ядра) на її поверхні формуються один або декілька шарів інших матеріалів (рис. 4.1, а). У нікель-алюмінієвих порошках ядром є частка алюмінію, а роль зовнішньої оболонки виконує нікель. Конгломерацією можна досягти більшої різноманітності у будові часток (рис. 4.1, б, в). При використанні вихідних порошків-компонентів з частками однакових розмірів (максимальна різниця діаметрів часток, залежно від їхньої фракції, не перевищує двох-трьох разів) утворюються гомодисперсні конгломератні частки (рис. 4.1, б). Якщо одна частка є ядром, на поверхні якого розташовані дрібнодисперсні частки інших компонентів, формуються гетеродисперсні конгломератні частки (рис. 4.1, в). Комбінації двох основних типів часток (плакованих та конгломератних) дозволяють отримувати порошки із конструкціями часток змішаного типу (рис. 4.1, г-є). Причому одні і ті ж компоненти можуть бути присутніми як у виді плакуючої оболонки, так і у складі конгломератів. Промислові конгломератні нікель-алюмінієві порошки є переважно гетеродисперсними. Для їхнього виробництва використовуються нікелеві порошки фракції 50 - 100 мкм та алюмінієві порошки фракції 10 - 30 мкм. Нікелеві частки є ядром, на поверхні якого розташовані більш дисперсні частки алюмінію [31].

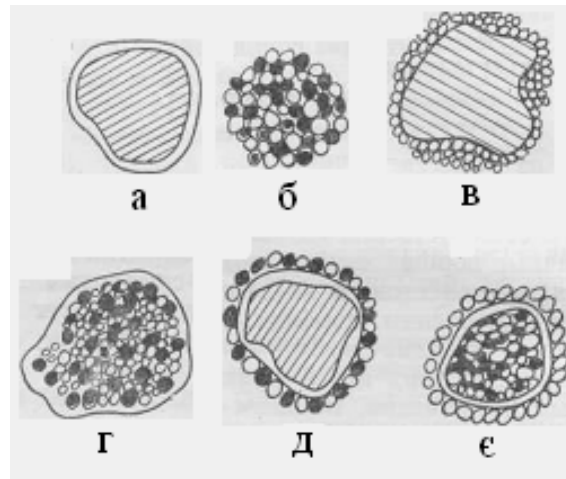


Рисунок 4.1 – Конструкції часток у композиційних порошках: а – плаковані частки; б – гомодисперсні конгломератні частки; в – гетеродисперсні конгломератні частки; г - е – частки комбінованої конструкції

Для виробництва гомодисперсних конгломератних порошків дисперсністю 40 - 100 мкм необхідно використовувати вихідні порошки нікелю та алюмінію з розміром часток 2 - 6 мкм [31]. Високі вимоги пред'являються до вмісту оксидів у вихідних порошках; особливо це стосується порошків алюмінію. Високий вміст оксидів в алюмінієвих порошках знижує концентрацію активного алюмінію, збільшує тепловий баласт у частках, погіршує умови контакту нікелю з алюмінієм. Необхідність використання для виробництва гомодисперсних нікель-алюмінієвих порошків дрібнодисперсних порошків алюмінію та нікелю високої чистоти суттєво підвищує їхню вартість у порівнянні із гетеродисперсними порошками.

#### 4.2. Величина екзотермічного ефекту

Екзотермічний ефект – додаткове підвищення температури порошкової композиції за рахунок протікання в ній екзотермічних хімічних реакцій. Величина екзотермічного ефекту виражається через адіабатичне підвищення температури порошкової композиції ( $\Delta T_{ад}$ ) при її нагріванні (рис. 4.2, 4.3).

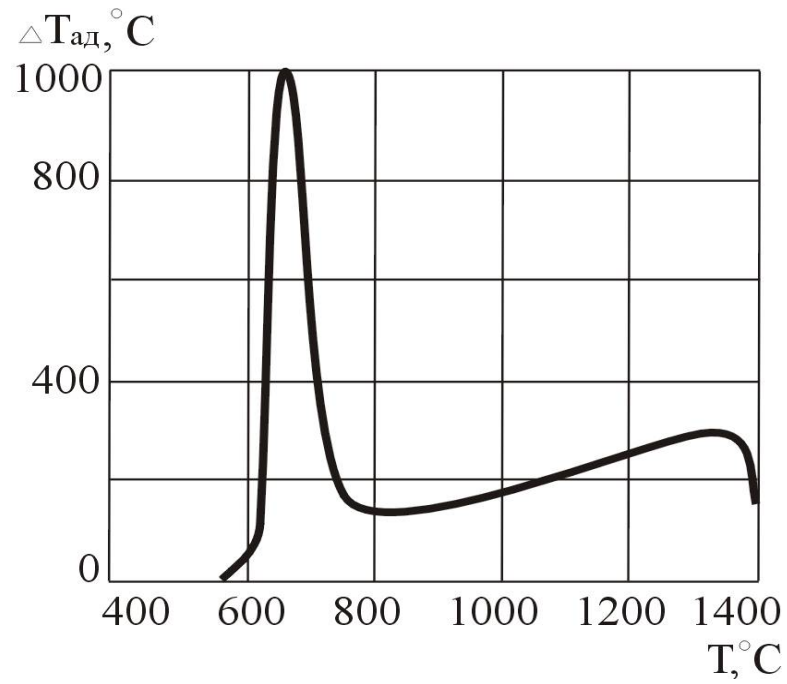


Рисунок 4.2 – Результати диференціального термічного аналізу плакованих порошків Ni - 10 мас. % Al дисперсністю 40 - 100 мкм

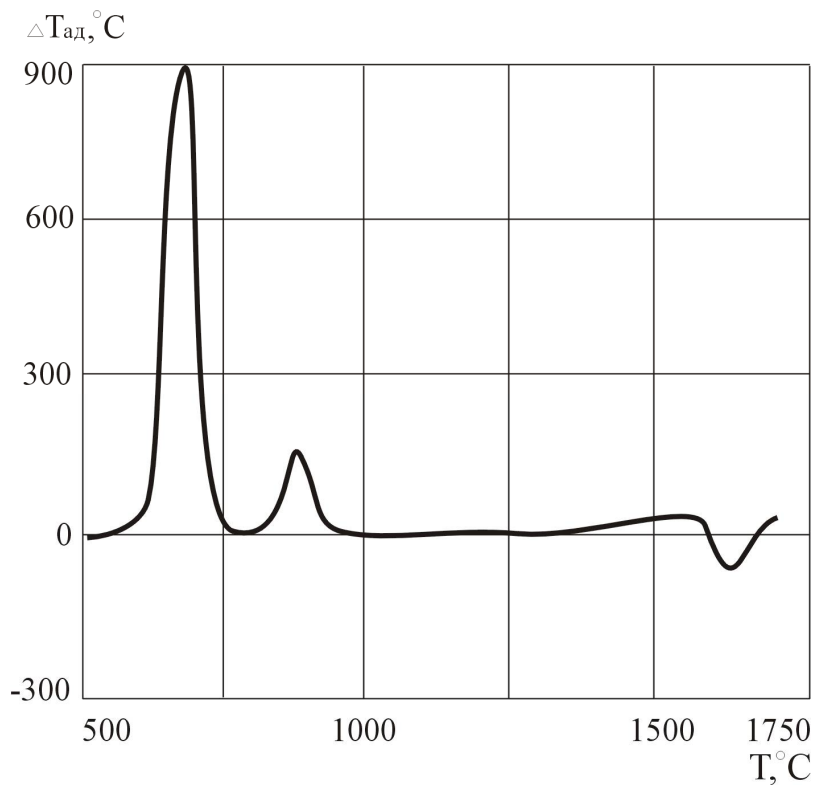


Рисунок 4.3 – Результати диференційного термічного аналізу конгломератних порошків Ni - 8 мас. % Al дисперсністю 50 - 100 мкм

Адіабатичне підвищення температури визначається в умовах стаціонарного нагрівання порошку в інертному середовищі методом диференціального термічного аналізу (ДТА) [32]. При ДТА фіксується також температура початку взаємодії  $T_{п.вз.}$ . Відносно цієї температури вимірюється величина  $\Delta T_{ад.}$ . Результати ДТА представляються у вигляді графічних залежностей адіабатичного підвищення температури ( $\Delta T_{ад.}$ ) від температури нагрівання порошку ( $T_{нагр.}$ ) (рис. 4.2, 4.3). Величина екзотермічного ефекту залежить від співвідношення Ni та Al у частках порошку, структури часток, а також від дисперсності вихідних компонентів, з яких будуються частки.

Для промислових порошоків конгломератного типу (гетеродисперсний конгломерат) з вмістом алюмінію 6 - 8 мас. %  $\Delta T_{ад.} = 1000 - 1200^{\circ}\text{C}$  (рис. 4.2). Для плакованих порошоків, які містять близько 10 мас. % Al,  $\Delta T_{ад.} = 700 - 800^{\circ}\text{C}$  (рис. 4.3) [32].

Згідно кривих диференційного термічного аналізу кінцева температура порошку ( $T_p$ ) після повного завершення в ньому екзотермічної реакції визначається як:

$$T_p = T_{п.вз.} + \Delta T_{ад.} \quad (4.1)$$

При плазмовому напилюванні частки нікель - алюмінієвих порошоків нагріваються не тільки за рахунок теплоти, яка виділяється в них при протіканні екзотермічних реакцій, а і за рахунок підведення до них теплоти від плазмового струменя по механізму конвекції. Тому для випадку плазмового напилювання рівняння (4.1) можна записати у наступному виді:

$$T_p = T_{п.вз.} + \Delta T_{екз.} + \Delta T_{пл.}, \quad (4.2)$$

де  $T_p$  – температура часток;

$T_{п.вз.}$  – температура початку взаємодії між нікелем та алюмінієм;



$\Delta T_{\text{екз.}}$  – підвищення температури часток відносно температури  $T_{\text{п.вз.}}$  за рахунок теплоти, яка виділяється при протіканні в них екзотермічних реакцій;  
 $\Delta T_{\text{екз.}} = 0 \dots \Delta T_{\text{ад.}}$

$\Delta T_{\text{пл.}}$  – перегрів часток вище температури  $T_{\text{п.вз.}}$  за рахунок теплоти, підведеної від плазмового струменя.

Для аналізу впливу теплового ефекту екзотермічної взаємодії в об'ємі часток на їх термічний стан при плазмовому напилюванні важливо знати положення точки початку взаємодії.

При стаціонарному, повільному нагріванні у нікель - алюмінієвих порошках, які містять 10 - 25 % Al, до 670°C відбувається практично одностороння дифузія алюмінію через проміжні шари  $\text{NiAl}_3$  та  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  [32]. Починаючи з 670°C вільний алюміній зникає; подальша взаємодія відбувається за рахунок утворення фаз  $\text{Ni}_3\text{Al}$  та  $\text{Ni}_2\text{Al}$  на границі розділу Ni -  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  з наступною гомогенізацією продуктів взаємодії. Температура початку взаємодії становить 560 - 660°C [32]. Адіабатична температура синтезу інтерметалідів складає 1900 - 2200°C. Вона перевищує температури плавлення як вихідних компонентів, так і продуктів їхньої взаємодії.

В умовах плазмового напилювання внаслідок високої швидкості нагрівання часток ( $10^5 - 10^6$  °C/c) температури протікання усіх хімічних реакцій значно підвищуються. Також стає можливим одночасне протікання кількох хімічних реакцій, які при повільному нагріванні протікають у певній послідовності [33].

Оскільки при напилюванні відбувається суттєве зростання температури початку хімічної взаємодії, важливо коректно оцінити її величину. Невелика тривалість загального часу перебування часток на шляху руху від точки введення у плазмовий струмінь до поверхні основи потребує детального аналізу протікання фізико-хімічних процесів у частках, включаючи підготовчі етапи, які в умовах високошвидкісного нагрівання не можуть бути досліджені експериментальними методами [33]. Ю. Л. Красуліним і М. Х. Шоршоровим при

аналізі зварювальних процесів встановлена наявність періоду затримки дифузійної взаємодії (ретардації) внаслідок необхідності релаксації піку міжфазної енергії, який виникає при введенні у фізичний контакт двох різнорідних матеріалів [34].

Процес ретардації при взаємодії між різнорідними твердою та рідинною фазами може бути описаний рівнянням Красуліна - Шоршорова [34]:

$$\tau_p = \frac{1}{\nu(T)} \cdot \exp\left(\frac{2,72 \cdot (E_T + E_{\text{ж}})}{2k \cdot T}\right), \quad (4.3)$$

де  $\tau_p$  – період затримки дифузійної взаємодії (період ретардації);

$\nu$  – частота власних коливань атомів;

$E_T$  та  $E_{\text{ж}}$  – відповідно енергія активації дифузії у твердій та рідинній фазі;

$k$  – постійна Больцмана;

$T$  – температура, при якій відбувається дифузійна взаємодія.

Рівняння (4.3) дає або близькі до експерименту, або дещо завищені результати. В. В. Кудінов та А. Г. Цидулко використовували явище ретардації для пояснення факту підвищення ентальпії часток нікель - алюмінієвого композиційного порошку НА-67 на ділянці дистанції напилювання 150 - 250 мм [35]. При цьому, однак, не враховувались дві обставини, які відрізняють умови взаємодії нікелю та алюмінію в об'ємі часток композиційного порошку при плазмовому напилюванні від умов їхньої взаємодії при повільному, стаціонарному нагріванні:

1. Неізотермічність (нестационарність) процесу.
2. Можливість швидкого переходу від системи “тверде тіло - розплав” до системи “розплав - розплав”.

У зв'язку з цим повинна бути врахована залежність температури часток від часу їхнього перебування у плазмовому струмені і теплофізичних властивостей порошку. Також потрібно врахувати, що енергія активації дифузії змінюється при плавленні компонентів, з яких складається частка. Період ретардації у

композиційних частках при нагріві у плазмовому струмені залежить від наступних факторів: якісного і кількісного складу часток, їхнього діаметру, агрегатного стану компонентів, умов напилювання (складу плазмоутворювального газу, потужності плазмотрону), положення траєкторії окремої частки в об'ємі плазмового струменя. Інформація щодо енергії активації дифузії у розплавах досить обмежена, що пов'язано з істотними експериментальними труднощами її визначення, а також відсутністю достатньої задовільної теорії дифузії у цих умовах. Виходячи з існуючих даних, при дифузії у системах “тверде тіло-розплав” (Ti-Al, Fe-Cu, Ni-Cu) величина  $(E_{\text{ж}} + E_{\text{т}})/2$  знаходиться у межах 0,95 - 1,25 еВ; для системи “твердий Ni - розплавлений Al” вона складає 1,59 еВ ( $1,7 \cdot 10^{-19}$  Дж) [36]. При переході системи до стану “розплав - розплав” можна очікувати значного зниження енергії активації дифузії, яка для металічних рідин приблизно складає 0,1 від теплоти сублімації. Теплота сублімації алюмінію дорівнює 2,8 еВ, нікелю – 4,28 еВ [36]. Для приведенного діапазону значень енергії активації дифузії (0,28 - 0,43 еВ) період ретардації не перевищує  $1,4 \cdot 10^{-8}$  с при температурі розплавленої частки  $1500^{\circ}\text{C}$  (рис. 4.4). Це означає, що взаємодія починається практично одразу після переходу композиції у цілком розплавлений стан. Якщо взаємодія відбувається між твердим нікелем і розплавленим алюмінієм, мінімальний період ретардації дорівнює  $2,5 \cdot 10^{-4}$  с при температурі плавлення нікелю  $1455^{\circ}\text{C}$  (рис. 4.5). При температурі часток нижче  $1360 - 1380^{\circ}\text{C}$  екзотермічна реакція в них може взагалі не розпочатись, оскільки період ретардації перевищує час перебування часток у плазмовому струмені.

Таким чином, імовірність протікання екзотермічних реакцій зі значним тепловим ефектом між твердим нікелем і розплавленим алюмінієм у частках композиційних нікель - алюмінієвих порошків в умовах плазмового напилювання є вкрай низькою.

Існуючі експериментальні дані по плазмовому нагріванню композиційних порошків Al - 80 % Ni [37] свідчать про те, що навіть при невисокій потужності плазмотрону (12 - 14 кВт, плазмоутворювальний газ – аргон) основна маса часток розміром 30 - 40 мкм досягає стадії повного розплавлення приблизно через

$0,7 \cdot 10^{-4}$  с після введення у плазмовий струмінь. Частки порошоків дисперсністю 80 - 120 мкм не розплавляються. Для плазмового напилювання порошоків такого гранулометричного складу автори [37] рекомендують використовувати в якості плазмоутворювального газу азот. При електричній потужності плазмотрону 20 - 22 кВт частки розміром 80 - 120 мкм розплавляються через  $(4 - 7) \cdot 10^{-4}$  с після введення у плазмовий струмінь. Виходячи з цього більш пізні “включення” екзотермічної реакції і, отже, можливість виникнення ефекту тепловиділення в об’ємі часток на спадаючій гілці їхньої температурної кривої виявляються характерними головним чином при напилюванні відносно крупних часток розміром 80 - 120 мкм або при русі часток по периферії плазмового струменю. Іншою причиною такої ситуації можуть бути високі значення температури плавлення компонентів системи і параметрів складності їхнього плавлення, а також наявність теплового “баласту” – великої кількості оксидів, що перешкоджають безпосередньому контакту між розплавленими компонентами часток.

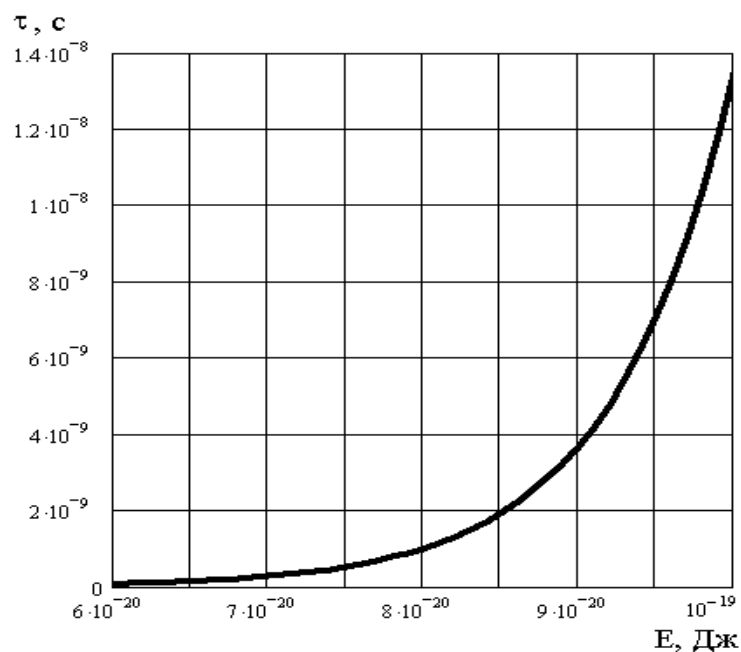


Рисунок 4.4 – Залежність періоду ретардації при взаємодії розплавлених нікелю та алюмінію від енергії активації дифузії: температура розплавленої частки  $1500^{\circ}\text{C}$

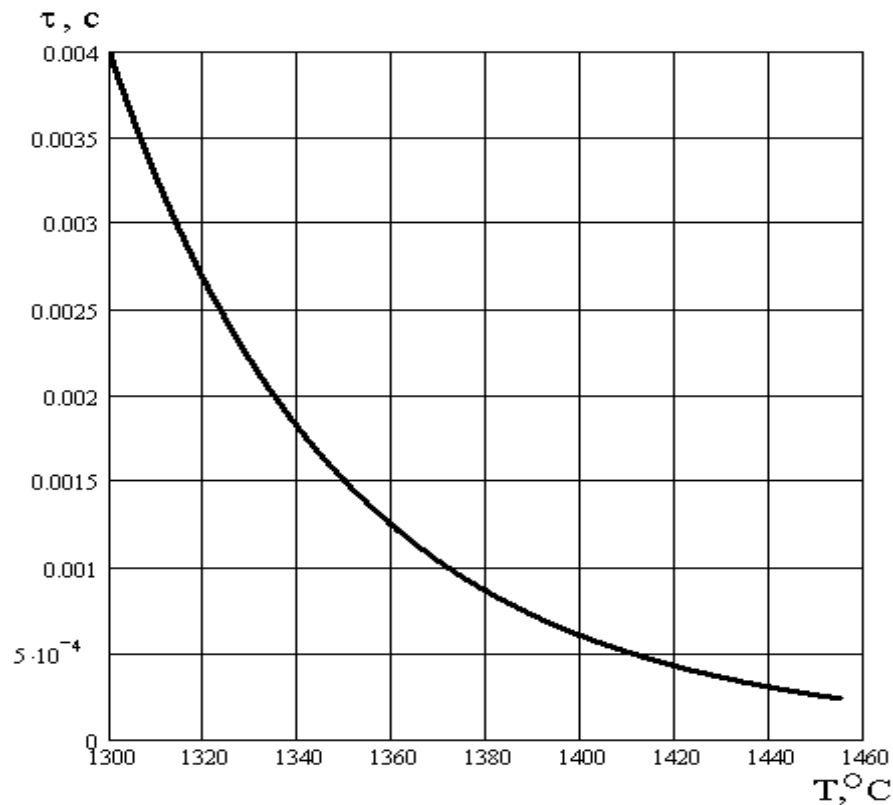


Рисунок 4.5 – Залежність періоду ретардації при взаємодії розплавленого алюмінію та твердого нікелю від температури:  $(E_T + E_J) / 2 = 1,59$  eV

Таким чином, енергетичні режими плазмового напилювання (струм дуги, напруга дуги, склад плазми утворювального газу) повинні забезпечити гарантоване проплавлення часток нікель - алюмінієвих порошоків. Тільки у розплавлених частках можна очікувати значного тепловиділення в умовах плазмового напилювання. При цьому, вочевидь, температура плавлення матеріалу часток (температура плавлення нікелю) може вважатись температурою початку хімічної взаємодії між нікелем та алюмінієм. Отже рівняння (4.2) для визначення температури часток композиційних нікель - алюмінієвих порошоків при протіканні в них екзотермічних реакцій можна записати як:

$$T_{p(\text{Ni-Al})} = T_{m(\text{Ni})} + \Delta T_{\text{екз.}} + \Delta T_{\text{пл.}}, \quad (4.4)$$

де  $T_{p(\text{Ni-Al})}$  – температура нікель - алюмінієвих часток;

$T_{m(\text{Ni})}$  – температура початку хімічної взаємодії, яка дорівнює температурі плавлення нікелю.

Можна виділити три характерні діапазони значень температури часток нікель - алюмінієвих порошоків, які відповідають різним значенням міцності зчеплення покриттів:

1.  $T_{p(Ni-Al)} < T_{m(Ni)}$ . За таких умов частки не розплавляються і екзотермічні реакції в них не протікають. Міцність зчеплення покриттів мінімальна або покриття взагалі не з'єднуються з основою.

2.  $T_{m(Ni)} < T_{p(Ni-Al)} < T_{кр}$ . Температура часток перевищує температуру плавлення компонентів, з яких вони складаються, але нижче критичної температури, при якій у контактній зоні площа зварних з'єднань між частками та основою становить не менше 70 % від загальної площі контакту. Покриття з'єднуються з поверхнею основи, але максимальна міцність зчеплення не досягається. Згідно розрахункових даних, наведених у розділі 3,  $T_{кр} = 2300 - 2400^{\circ}C$ .

3.  $T_{p(Ni-Al)} > T_{кр}$ . Площа зварних з'єднань між частками та основою становить 90 - 100 % від загальної площі контакту. За таких умов можна досягти максимальних значень міцності зчеплення покриттів.

#### **4.3. Вибір оптимального складу плазмоутворювального газу для напильовання нікель - алюмінієвих порошоків**

Для вибору складу плазмоутворювального газу скористуємось інженерною методикою, котра основана на аналітичному рішенні системи спрощених диференціальних рівнянь нагрівання і плавлення часток порошоків у високотемпературній зоні плазмового струменю [38]:

$$m_p \cdot c_p \cdot \frac{dT_p}{d\tau} = \alpha \cdot F_p \cdot (T_g - T_p); \quad (4.5)$$

$$m_p \cdot L_{pm} = \alpha \cdot F_p \cdot \int_{t1}^{t2} (T_g - T_{pm}) \cdot d\tau; \quad (4.6)$$

де  $m_p$  – маса частки;

$c_p$  – теплоємність матеріалу частки;

$\alpha$  – коефіцієнт теплопередачі, який характеризує інтенсивність теплообміну між плазмою та часткою;

$F_p$  – площа зовнішньої поверхні частки;

$T_g$  – температура плазми;

$T_p$  – температура частки;

$L_{pm}$  – теплота плавлення матеріалу частки;

$T_{pm}$  – температура плавлення матеріалу частки.

Для сферичних часток радіусом  $R_p$  та густиною  $\rho_p$ :  $m_p = \frac{4\pi R_p^3 \rho_p}{3}$ ;

$F_p = 4\pi R_p^2$ ;  $\alpha = \frac{\lambda_g \cdot Nu}{2R_p}$ , де  $\lambda_g$  – теплопровідність плазми;  $Nu$  – критерій Нусельта

(для інженерних розрахунків  $Nu = 2$  [38]).

Теплопровідність плазми залежить від її температури. Якщо у розрахунках використовувати середньомасову температуру плазми у високотемпературній зоні плазмового струменя ( $T_g = T_{gm}$ ),  $\lambda_g$  і  $\alpha = \text{const}$  (табл. 4.1). При  $\alpha = \text{const}$  рішення рівняння (4.5) матиме наступний вигляд:

$$T_p = T_{gm} - (T_{gm} - T_{p0}) \cdot e^{-\frac{3\alpha\tau}{c_p \cdot \rho_p \cdot R_p}}, \quad (4.7)$$

де  $T_{p0}$  – початкова температура частки на момент її введення у плазмовий струмінь;  $T_{p0} = 20^\circ\text{C}$ .

З рівняння (4.7) можна знайти час, необхідний для нагрівання часток від початкової температури  $T_{p0}$  до температури плавлення  $T_{pm}$ :

$$\tau = -\frac{2 \ln\left(\frac{T_{gm} - T_{pm}}{T_{gm} - T_{p0}}\right) \cdot R_p^2 \cdot c_p \cdot \rho_p}{3 \cdot \lambda_g \cdot Nu}. \quad (4.8)$$

Таблиця 4.1

### Параметри теплообміну при плазмово-порошковому напилюванні

Робочий газ	Середньомасова температура плазми у високотемпературній зоні, °C	Теплопровідність плазми, Вт/(м·°C)	Коефіцієнт теплопередачі $\alpha$ , Вт/(м <sup>2</sup> ·°C)	Довжина високотемпературної зони плазмового струменю, $l_c$ , см
Ar	10000 (20 кВт)	0,5	$10^4$	3
Ar + 10 об. % H <sub>2</sub> ;	12000 (22 кВт)	4,0	$8 \cdot 10^4$	3,4
Ar + 30 об. % N <sub>2</sub> ;	12000 (22 кВт)	3,5	$7 \cdot 10^4$	3,2
N <sub>2</sub>	5000 (22 кВт)	2,0	$4 \cdot 10^4$	8
N <sub>2</sub> + 10 об. % H <sub>2</sub>	6000 (25 кВт)	5,0	$10^5$	8,2
NH <sub>3</sub>	3500 (26 кВт)	-	-	15
H <sub>2</sub>	3500 (26 кВт)	13	$2,6 \cdot 10^5$	-

Після інтегрування рівняння (4.6) знайдемо час, необхідний для розплавлення часток:

$$\tau_{pm} = -\frac{L_{pm} \cdot \rho_p \cdot R_p^2}{3 \cdot \lambda_g \cdot (T_{gm} - T_{pm})}. \quad (4.9)$$

Загальний час, необхідний для проплавлення часток, визначається як сума рівнянь (4.8) та (4.9):

$$\tau_{\Sigma} = \tau + \tau_{pm}. \quad (4.10)$$

Для проплавлення часток у плазмовому струмені повинна виконуватись наступна умова:

$$\tau_c \geq \tau_{\Sigma}, \quad (4.11)$$

де  $\tau_c$  – фактичний час перебування часток у високотемпературній зоні плазмового струменю.

При напилюванні порошків на основі нікелю, заліза та міді дисперсністю 40 - 100 мкм у плазмі, що утворена Ar та газовими сумішами Ar + (5 - 15) об. % H<sub>2</sub>; Ar + (5 - 30) об. % N<sub>2</sub>  $\tau_c = (3 - 5) \cdot 10^{-4}$  с.



Розрахунки по рівнянням (4.8 - 4.10) показують, що у плазмовому струмені аргону складно проплавити порошки нікелевих та залізних сплавів з розміром часток більше 50 мкм при їхній подачі на зріз сопла плазмотрону. При часу знаходженні часток нікелю та заліза діаметром 60 - 100 мкм у високотемпературній зоні плазмового струменю аргону з середньомасовою температурою плазми 10000 - 10500°C  $(3 - 5) \cdot 10^{-4}$  с фактичний час, необхідний для їхнього проплавлення, складає  $8 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-3}$  с (рис. 4.6). Тому при подачі порошкових матеріалів на зріз сопла плазмотрону плазму аргону доцільно використовувати для напилювання покриттів металевими порошками дисперсністю 20 - 50 мкм.

Для напилювання порошків з більшим розміром часток слід змінити схему їхньої подачі у плазмовий струмінь. Але враховуючи той факт, що конструкції практично усіх серійних плазмотронів передбачають подачу порошків саме на зріз сопла, більш технологічним засобом вирішення цієї проблеми є використання в якості плазмоутворювальних середовищ сумішей аргону з високоентальпійними газами – воднем або азотом. Такі плазмоутворювальні середовища дозволяють генерувати плазму, яка відрізняється від плазми аргону набагато більшою теплопровідністю та теплоємністю при дещо довшій високотемпературній зоні (табл. 4.1). Плазма, утворена газовими сумішами Ar + (10 - 15) об. % N<sub>2</sub>, Ar + (20 - 30) об. % N<sub>2</sub>, забезпечує гарантоване проплавлення практично будь - яких металевих порошкових матеріалів (у тому числі порошків на основі нікелю, заліза та міді) дисперсністю до 120 мкм при їхній подачі на зріз сопла плазмотрону (рис. 4.7).

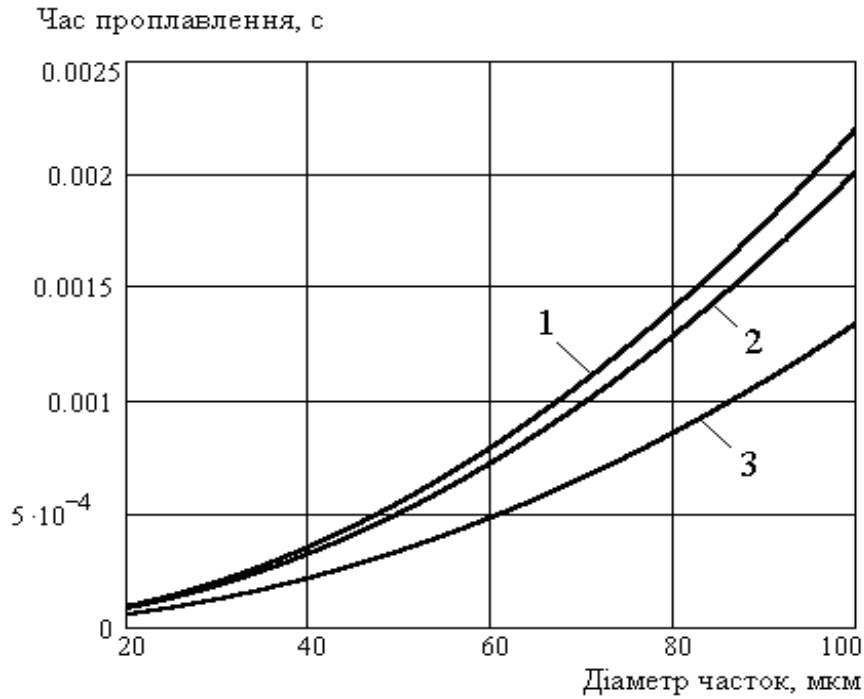


Рисунок 4.6 – Залежність часу проплавлення часток металевих порошоків у високотемпературній зоні плазмового струменю аргону від їхнього діаметру:  
 1 – порошок заліза; 2 – нікелевий порошок; 3 – мідний порошок;  
 середньомасова температура плазми 10500°C

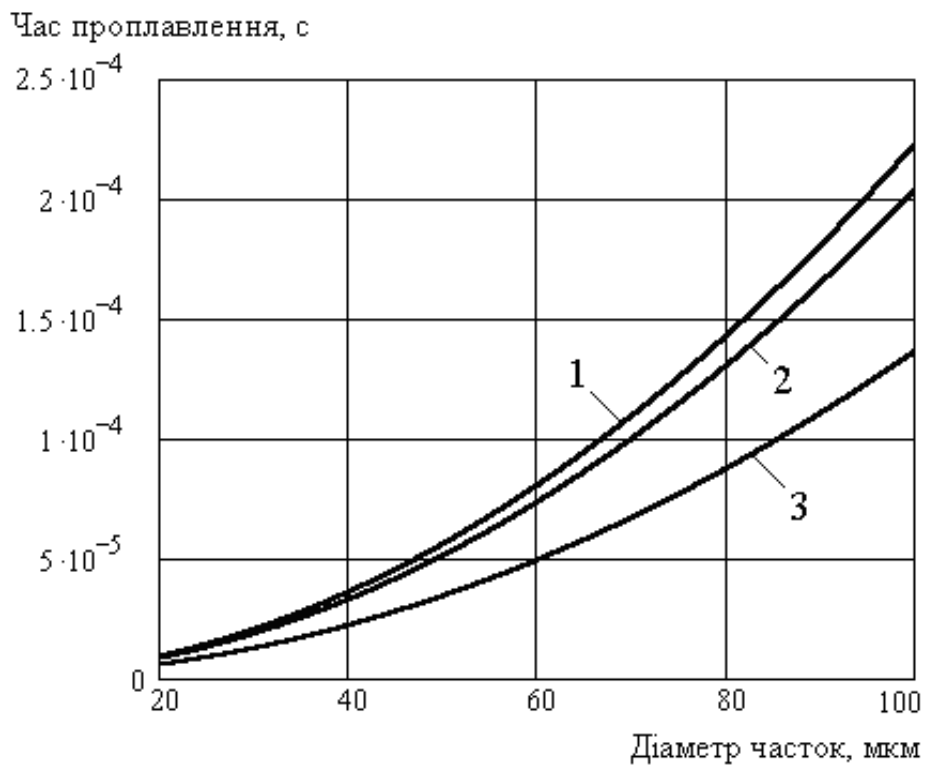


Рисунок 4.7 – Залежність часу проплавлення часток металевих порошоків у високотемпературній зоні плазмового струменю Ar + 10 об. % H<sub>2</sub> від їхнього діаметру: 1 – порошок заліза; 2 – нікелевий порошок; 3 – мідний порошок;  
 середньомасова температура плазми 12000°C

#### **4.4. Режими протікання екзотермічних реакцій в частках нікель - алюмінієвих порошків при плазмовому напилюванні**

При напилюванні нікель - алюмінієвих порошків синтез інтерметалідних з'єднань може протікати по двом різним механізмам – у режимі горіння або у режимі розчинення (дифузійний режим) [39]. Режим розчинення може бути реалізований у чистому виді тільки в інертному середовищі. Він передбачає протікання наступних послідовних процесів: плавлення компонентів частки, розчинення алюмінію в нікелі, хімічна взаємодія нікелю та алюмінію. Імовірність хімічної взаємодії нікелю та алюмінію у твердій фазі вкрай низька внаслідок короткочасності перебування часток у плазмовому струмені.

Механізм горіння зводиться до окислювання алюмінію, що міститься у частках. Схему окислювання алюмінію можна представити із залученням дифузійної моделі парофазного горіння металевих часток [31]. На першій стадії відбувається плавлення компонентів частки і розвивається процес хімічної взаємодії нікелю та алюмінію. Одночасно на поверхні частки утворюється плівка оксиду алюмінію. Через високу інтенсивність теплообміну з плазмовим струменем температура на поверхні частки протягом дуже короткого часу досягає температури плавлення оксиду. Дифузія кисню через шар оксиду, що є стадією, яка лімітує процес окислювання, протікає через плівку рідкого оксиду швидше, ніж через твердий оксид. Це призводить до переходу окислювання у режим поверхневого горіння із частковим випаром оксиду.

При напилюванні на повітрі екзотермічні реакції у частках нікель - алюмінієвих порошків протікають як у режимі розчинення, так і у режимі горіння. Домінування того чи іншого механізму взаємодії визначається конструкцією часток; дисперсністю вихідних компонентів, з яких складаються частки; складом плазмоутворювального середовища; наявністю чи відсутністю ефективних захисних пристроїв, що перешкоджають проникненню повітря у плазмовий струмінь та зону напилювання (насадки, тощо). У гомодисперсних конгломератних порошках, частки яких складаються з високодисперсних часток алюмінію та нікелю, екзотермічні реакції протікають у режимі горіння [40]. Режим розчи-

нення реалізується при напилюванні плакованих і гетеродисперсних конгломератних порошків з розміром часток більше 50 мкм [41].

#### **4.5. Протікання екзотермічних реакцій в частках гомо дисперсних нікель - алюмінієвих порошків при плазмовому напилюванні на повітрі**

Екзотермічні реакції у частках гомодисперсних нікель - алюмінієвих порошків при плазмовому напилюванні на повітрі протікають переважно у режимі горіння. Явище розповсюдження фронту горіння у дисперсних порошкових системах (порошкових сумішах, тощо) із утворенням тугоплавких з'єднань отримало назву високотемпературного синтезу, що саморозповсюджується [40]. Відмінність умов протікання екзотермічної реакції у реакторі високотемпературного синтезу, що саморозповсюджується, та в окремих частках порошків при напилюванні полягає у наступному:

1. В ізольованості мікрооб'єму, який представляє собою частка композиційного порошку.

2. У конфігурації, характері виникнення та русі фронту горіння. При протіканні реакції у реакторі фронт горіння плоский, запалювання одностороннє, а рух фронту горіння вздовж вісі реактора одномірний. У частках композиційних порошків при напилюванні фронт горіння сферичний, запалювання всебічне, фронт горіння переміщується з поверхні частки до її геометричного центру, стискаючись.

З теорії горіння гетерогенних систем відоме рівняння, яке зв'язує швидкість хімічної взаємодії між компонентами системи зі швидкістю переміщення фронту горіння:

$$-\frac{dV}{d\tau} = u(\tau) \cdot S(\tau), \quad (4.12)$$

де  $V$  – непрореагувавший об'єм частки;

$u(\tau)$  – швидкість переміщення фронту горіння;

$S(\tau)$  – площа поверхні розділу між прореагувавшим та непрореагувавшим об'ємами частки.

Швидкість переміщення фронту горіння представляє собою похідну:

$$u(\tau) = - dr/d\tau, \quad (4.13)$$

де  $r$  – координата фронту горіння ( $r = r_p \dots 0$ ,  $r_p$  – радіус частки);

Вважаючи швидкість переміщення фронту горіння постійною ( $u = \text{const}$ ), знайдемо закон зміни координати фронту горіння за часом  $r(\tau)$ . Якщо  $u = \text{const}$ , у рівнянні (4.13) можна розділити перемінні і проінтегрувати обидві його частини:  $\int -dr = \int u d\tau$ . Тоді  $-r(\tau) = u\tau + C$ ,  $C$  – константа. Для початкових умов  $\tau = 0$ ,  $r = r_p$  константа  $C$  визначиться як  $C = -r_p$ . Таким чином

$$r(\tau) = r_p - u\tau. \quad (4.14)$$

Площа поверхні розділу між прореагувавшим та непрореагувавшим об'ємами частки визначається як  $S(\tau) = 4\pi[r(\tau)]^2$ . З урахуванням (4.14)

$$S(\tau) = 4\pi[r_p - u\tau]^2. \quad (4.15)$$

Для виконання подальших розрахунків введемо наступні позначення:

$V_\Sigma$  – загальний об'єм частки ( $V_\Sigma = \frac{4}{3}\pi r_p^3$ );

$\alpha$  – ступінь перетворення, яка представляє собою відношення об'єму частки, який прореагував ( $V_\Sigma - V$ ), до її загального об'єму ( $V_\Sigma$ ):

$$\alpha = \frac{V_\Sigma - V}{V_\Sigma}. \quad (4.16)$$

З рівняння (4.16) знайдемо функціональний зв'язок між непроореагувавшим об'ємом частки ( $V$ ) та ступенем перетворення ( $\alpha$ ):

$$V = \frac{4}{3} \pi r_p^3 (1 - \alpha). \quad (4.17)$$

У диференціальній формі рівняння (4.17) запишеться як

$$dV = -\frac{4}{3} \pi r_p^3 \cdot d\alpha. \quad (4.18)$$

Після підстановки (4.15) та (4.18) у (4.12) із врахуванням того, що  $u(\tau) = u = \text{const}$  отримаємо наступне диференціальне рівняння:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{3u}{r_p} - \frac{6u^2\tau}{r_p^2} + \frac{3u^3\tau^2}{r_p^3}. \quad (4.19)$$

Рівняння (4.19) визначає швидкість хімічної взаємодії між компонентами часток гомодисперсного порошку у режимі горіння як похідну ступеня перетворення ( $\alpha$ ) за часом ( $\tau$ ).

З рівняння (4.14) можна визначити час, необхідний для повного завершення реакції екзотермічної взаємодії по всьому об'єму частки ( $r(\tau) = 0$ ):

$$\tau_{(\alpha=1)} = \frac{r}{u}. \quad (4.20)$$

Збільшення температури частки на величину  $T_p$  за рахунок теплового ефекту хімічних реакцій між її компонентами визначається як [41]:

$$\frac{d(\Delta T_p)}{d\tau} = \Delta T_{ад} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau}. \quad (4.21)$$

Підставляючи (4.19) у (4.21), отримаємо:

$$\frac{d(\Delta T_p)}{d\tau} = \Delta T_{ад} \left( \frac{3u}{r_p} - \frac{6u^2\tau}{r_p^2} + \frac{3u^3\tau^2}{r_p^3} \right). \quad (4.22)$$

Для рішення рівняння (4.22) розділимо перемінні і проінтегруємо його праву та ліву частини:

$$\int d(\Delta T_p) = \frac{3\Delta T_{ад} \cdot u}{r_p} \int d\tau - \frac{6\Delta T_{ад} \cdot u^2}{r_p^2} \int \tau d\tau + \frac{3\Delta T_{ад} \cdot u^3}{r_p^3} \int \tau^2 d\tau. \quad (4.23)$$

Після інтегрування (4.19) одержимо залежність збільшення температури часток гомодисперсних порошків за рахунок протікання в них екзотермічних реакцій у режимі горіння:

$$\Delta T_p(\tau) = \frac{3\Delta T_{ад} \cdot u \cdot \tau}{r_p} - \frac{3\Delta T_{ад} \cdot u^2 \cdot \tau^2}{r_p^2} + \frac{\Delta T_{ад} \cdot u^3 \cdot \tau^3}{r_p^3}. \quad (4.24)$$

Для гомодисперсних конгломератних порошків Ni - 8 мас. % Al дисперсністю 60 - 100 мкм, отриманих з механічної суміші порошків нікелю та алюмінію фракції 2 - 8 мкм,  $\Delta T_{ад} = 1200 - 1300^\circ\text{C}$ ;  $u = 7 - 8$  см/с [40, 41]. Визначення адіабатичного підвищення температури та швидкості горіння проводилось у реакційній камері, заповненій сумішшю аргону з 30 об. % повітря.

Результати розрахунків по рівнянню (4.24) кінетики додаткового тепло-виділення у частках діаметром 50, 70 та 100 мкм при  $\Delta T_{ад} = 1200^\circ\text{C}$  и  $u = 7$  см/с наведені на рис. 4.8, 4.9. Отримані дані свідчать про відносно слабкий вплив дисперсності часток на швидкість протікання в них екзотермічних реакцій. Це обумовлено високою швидкістю переміщення фронту горіння. У свою чергу висока швидкість переміщення фронту горіння пов'язана з високою дисперсні-

стю часток алюмінію та нікелю, що утворюють нікель - алюмінієвий конгломерат. У частках діаметром 50 - 70 мкм екзотермічна реакція повністю закінчується за  $(3,0 - 3,5) \cdot 10^{-4}$  с (рис. 4.8). Після такого ж часу взаємодії досягається максимальне тепловиділення у частках ( $\Delta T_p = \Delta T_{ад.}$ ) (рис. 4.9). У частках діаметром 100 мкм підвищення температури після  $3,5 \cdot 10^{-4}$  с з початку взаємодії складає  $\Delta T_p = 0,87 \Delta T_{ад.}$  (рис. 4.9).

Важливо відзначити, що час, протягом якого екзотермічні реакції у частках протікають у повному обсязі, приблизно співпадає з часом знаходження часток у високотемпературній зоні плазмового струменю. Це означає, що процес плазмового нанесення покриттів нікель - алюмінієвими гомодисперсними конгломератними порошками слід проводити на мінімальних дистанціях напилювання, але таким чином, щоб не перегріти основу з покриттям. При виборі оптимальної дистанції напилювання кінетика протікання екзотермічних реакцій у частках не є лімітуючим фактором, оскільки екзотермічні реакції протікають з високою швидкістю.

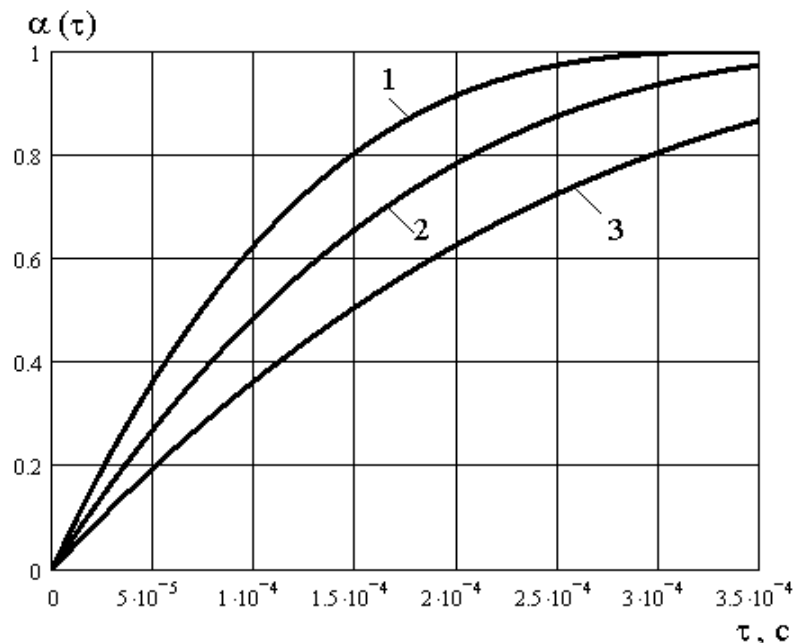


Рисунок 4.8 – Кінетика екзотермічної взаємодії у частках гомо дисперсного композиційного порошку Ni - 8 мас. % Al: діаметр часток 50 мкм (1), 70 мкм (2), 100 мкм (3);  $u = 7$  см/с



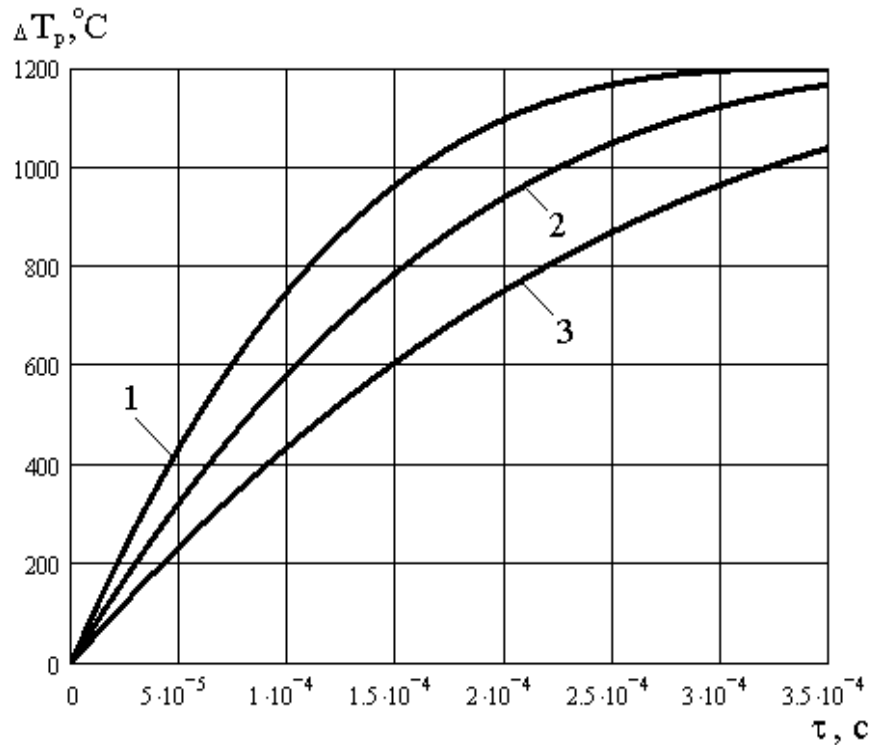


Рисунок 4.9 – Кінетика додаткового тепловиділення у частках гомо дисперсного композиційного порошку Ni - 8 мас. % Al за рахунок протікання в них екзотермічних реакцій: діаметр часток 50 мкм (1), 70 мкм (2), 100 мкм (3);

$$u = 7 \text{ см/с}; \Delta T_{\text{ад}} = 1200^\circ\text{C}$$

#### 4.6. Протікання екзотермічних реакцій в частках плакованих нікель - алюмінієвих порошоків

Процеси, які протікають в об'ємі часток композиційних порошоків у період їхнього нагрівання та руху у плазмовому струмені мають важливе значення для формування покриттів. У плакованих частках нікель - алюмінієвих порошоків утворення інтерметалідних фаз відбувається на границі розділу “нікелева оболонка - алюмінієве ядро”. Швидкість екзотермічних реакцій залежить від багатьох факторів: площі контакту між розплавленими нікелем та алюмінієм; коефіцієнту дифузії; умов змочування нікелевим розплавом розплаву алюмінію. Для ефективного протікання екзотермічних реакцій необхідно забезпечити взаємне змочування нікелю та алюмінію при максимальній площі їхнього контакту. В залежності від кута змочування та відношення товщини оболонки до радіусу ядра у частках плакованих композиційних порошоків можуть протікати на-

ступні процеси [41]: 1) взаємне змочування матеріалів оболонки та ядра; 2) розтікання матеріалу оболонки по поверхні ядра; 3) згортання оболонки із утворенням однієї або декількох крапель; 4) захоплення оболонки розплавом ядра.

Стійкість розплаву оболонки на поверхні ядра залежить від розміру частки, товщини оболонки і фізико-хімічних властивостей системи “оболонка-ядро”. Абсолютна стійкість плівки розплаву оболонки на ядрі забезпечується при умові:

$$(1 - \cos\Theta) \leq (\delta')^3 + 3\delta^2 + 3\delta', \quad (4.25)$$

де  $\Theta$  – кут змочування (рис. 4.10);

$\delta$  – товщина оболонки;

$\delta'$  – відносна товщина оболонки:  $\delta' = \delta / r_{\text{я}}$ ,  $r_{\text{я}}$  – радіус ядра.

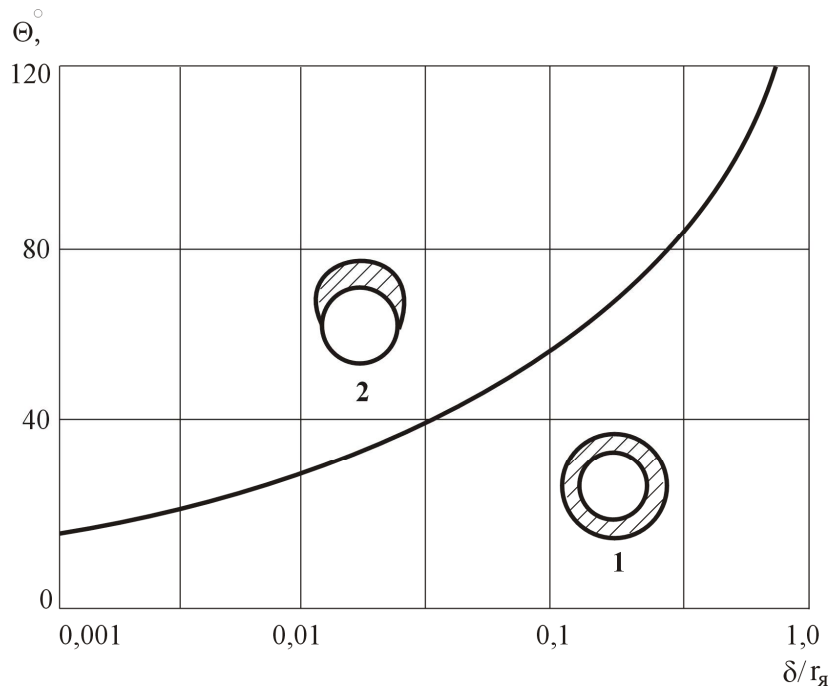


Рисунок 4.10 – Залежність граничного кута змочування від відносної товщини оболонки

На рис. 4.10 наведено залежність граничних значень кута змочування від відносної товщини оболонки. В області, яка знаходиться над кривою, системі вигідно перейти із стану 1 у стан 2: оболонка згортається. За розрахунками [43] час згортання оболонки складає  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$ с. В області, яка знаходиться вище

кривої, робота адгезії перевищує виграш у поверхневій енергії за рахунок зміни розміру зовнішньої поверхні розплаву; оболонка не згортається.

Аналіз конструкції часток плакованих нікель-алюмінієвих порошоків з вмістом алюмінію 8 - 12 мас. % [42] показує, що відносна товщина оболонки в них змінюється у межах 0,2 - 0,5. Це відповідає граничним кутам змочування 60 - 85° (рис. 4.10). При більших кутах змочування можна прогнозувати згортання нікелевої оболонки на поверхні алюмінієвого ядра.

Дані про змочування розплавленим нікелем різних хімічних речовин у твердому стані наведені у табл. 4.2 [45].

В табл. 4.2 можна виділити дві групи речовин. До першої групи належать речовини, які погано змочуються розплавленим нікелем ( $\Theta = 113 - 152^\circ$ ). До другої групи належать речовини, які добре змочуються розплавленим нікелем ( $\Theta = 0 - 20^\circ$ ). Між речовинами першої групи та нікелевим розплавом не відбувається активної дифузійної взаємодії; більшість оксидів та нітридів не розчиняються у нікелі. Речовини другої групи активно розчиняються у розплавленому нікелі. Швидкість розчинення настільки висока, що контакт між двома фазами утворюється майже миттєво (за одиниці мікросекунд). Дифузійна взаємодія відбувається через проміжний шар товщиною 3 - 5 мкм [45].

Таблиця 4.2

Кути змочування розплавленим нікелем хімічних речовин у твердому стані

Матеріал ядра	$\Theta,^\circ$	Матеріал ядра	$\Theta,^\circ$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	133	TiN	113
BeO	130	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	0
MgO	152	WC	0
SiO <sub>2</sub>	125	TiC	20
TiO <sub>2</sub>	118	MoSi <sub>2</sub>	0
ZrO <sub>2</sub>	122	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	0
BN	134	$\beta'$ -NiAl	4

Згідно табл. 4.2 кут змочування у системі “розплавлений нікель - твердий інтерметалід  $\beta'$ -NiAl” приблизно дорівнює 4°. Виходячи з цього, можна стверджувати, що утворення тонких плівок інтерметалідів на границі розділу “ніке-

лева оболонка - алюмінієве ядро” не буде перешкоджати взаємному змочуванню нікелю та алюмінію. Натомість окислювання алюмінію у плазмовому струмені і утворення на поверхні алюмінієвого ядра оксидної плівки  $Al_2O_3$  може призвести до згортання нікелевої оболонки і гальмування екзотермічної реакції.

Кінетика розчинення матеріалу алюмінієвого ядра у розплаві нікелевої оболонки відноситься до умов зовнішньої задачі. Сумарна швидкість процесу у цьому випадку може бути визначена за допомогою модифікованого рівняння Нернста - Шукарєва [40]:

$$\frac{dc_{Al}}{d\tau} = \frac{S_{я} \cdot D}{V_{Ni} \cdot \delta_{п}} \cdot (c_{к} - c_{Al}), \quad (4.26)$$

де  $c_{Al}$  – концентрація алюмінію у нікелевому розплаві;

$\tau$  – час розчинення;

$S_{я}$  – площа зовнішньої поверхні ядра;

$V_{Ni}$  – об’єм розплаву нікелю;

$D$  – коефіцієнт дифузії;

$\delta_{п}$  – товщина пограничного шару;

$c_{к}$  – кінцева концентрація алюмінію у нікелевому розплаві.

Під час протікання екзотермічної реакції діаметр алюмінієвого ядра зменшується; відповідно, зменшується і площа його зовнішньої поверхні  $S_{Al}$ . Об’єм нікелевого розплаву зростає і досягає максимального значення (об’єму всієї частки) після повного розчинення алюмінію ( $c_{к} = c_{Al}$ ).

Запишемо рівняння (4.26) у наступному виді:

$$\frac{m_{Ni} \cdot \delta_{п}}{\rho_{Ni} S_{я} \cdot D \cdot (c_{к} - c_{Al})} \cdot dc_{Al} = d\tau, \quad (4.27)$$

де  $m_{Ni}$  – маса нікелевого розплаву;

$\rho_{Ni}$  – густина нікелю;  $\rho_{Ni} = 8900$  (кг/м<sup>3</sup>).

Концентрація алюмінію у нікелевому розплаві визначається як

$$c_{Al} = \frac{m_{Al}}{m_{Al} + m_{Ni(0)}},$$

де  $m_{Al}$  – маса розчиненого алюмінію;

$m_{Ni(0)}$  – маса нікелевого розплаву до початку процесу розчинення.

З цього рівняння можна знайти зменшення маси алюмінієвого ядра при розчиненні алюмінію у нікелевому розплаві:

$$m_{Al} = \frac{c_{Al} \cdot m_{Ni(0)}}{1 - c_{Al}}. \quad (4.28)$$

Маса нікелевого розплаву зростатиме на величину  $m_{Al}$ :

$$m_{Ni} = m_{Ni(0)} + \frac{c_{Al} \cdot m_{Ni(0)}}{1 - c_{Al}}. \quad (4.29)$$

Площа зовнішньої поверхні алюмінієвого ядра визначається як  $S_{я} = 4\pi \cdot r_{я}^2$ , де  $r_{я}$  – радіус ядра. Виразимо зміну радіуса ядра через зміну його

маси ( $m_{я}$ ):  $r_{я} = \sqrt[3]{\frac{3m_{я}}{4\pi}}$ . Маса ядра змінюється наступним чином:  $m_{я} = m_{я0} - m_{Al}$ ;

$m_{я0}$  – маса алюмінієвого ядра до початку процесу розчинення. Тоді радіус ядра

змінюється у процесі розчинення по рівнянню  $r_{я} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot \left( m_{я0} - \frac{c_{Al} \cdot m_{Ni(0)}}{1 - c_{Al}} \right)}{4\pi}}$ , а

площа зовнішньої поверхні ядра – по рівнянню:

$$S_{\text{я}} = 4\pi \cdot \left[ \frac{3 \cdot \left( m_{\text{я}0} - \frac{c_{\text{Al}} \cdot m_{\text{Ni}(0)}}{1 - c_{\text{Al}}} \right)}{4\pi} \right]^{\frac{2}{3}}. \quad (4.30)$$

Підставляючи (4.29), (4.30) у (4.27), отримаємо диференціальне рівняння розчинення алюмінієвого ядра у розплавленій нікелевій оболонці:

$$\frac{\left( m_{\text{Ni}(0)} + \frac{c_{\text{Al}} \cdot m_{\text{Ni}(0)}}{1 - c_{\text{Al}}} \right) \cdot \delta_{\text{п}}}{4\pi \cdot \left[ \frac{3 \cdot \left( m_{\text{я}0} - \frac{c_{\text{Al}} \cdot m_{\text{Ni}(0)}}{1 - c_{\text{Al}}} \right)}{4\pi} \right]^{\frac{2}{3}} \cdot \rho_{\text{Ni}} D \cdot (c_{\text{к}} - c_{\text{Al}})} \cdot dc_{\text{Al}} = d\tau. \quad (4.31)$$

Час, необхідний для повного розчинення алюмінієвого ядра у нікелевому розплаві визначиться як:

$$\tau = \int_0^{c_{\text{к}}} \frac{\left( m_{\text{Ni}(0)} + \frac{c_{\text{Al}} \cdot m_{\text{Ni}(0)}}{1 - c_{\text{Al}}} \right) \cdot \delta_{\text{п}}}{4\pi \cdot \left[ \frac{3 \cdot \left( m_{\text{я}0} - \frac{c_{\text{Al}} \cdot m_{\text{Ni}(0)}}{1 - c_{\text{Al}}} \right)}{4\pi} \right]^{\frac{2}{3}} \cdot \rho_{\text{Ni}} D \cdot (c_{\text{к}} - c_{\text{Al}})} \cdot dc_{\text{Al}}. \quad (4.32)$$

Величини початкової маси ядра  $m_{\text{я}0}$  та початкової маси нікелевого розплаву  $m_{\text{Ni}(0)}$  визначаються згідно геометричних параметрів часток:

$$m_{я0} = \frac{4}{3} \pi \cdot \rho_{Al} (r_{я0})^3. \quad (4.33)$$

$$m_{Ni(0)} = \frac{4}{3} \pi \cdot \rho_{Ni} \left( r_p^3 - r_{я0}^3 \right), \quad (4.34)$$

де  $r_p$  – радіус частки.

Розрахунки по рівнянню (4.32) проводились з використанням програмного комплексу “Mathcad11”. Для того, щоб отримати залежність концентрації алюмінію у нікелевому розплаві ( $c_{Al}$ ) від часу хімічної взаємодії ( $\tau$ ), рівняння (4.32) представлялось наступним чином:

$$\tau_i = \int_0^{c_i} \frac{\left( m_{Ni(0)} + \frac{c_{Al} \cdot m_{Ni(0)}}{1 - c_{Al}} \right) \cdot \delta_{\Pi}}{4\pi \cdot \left[ \frac{3 \cdot \left( m_{я0} - \frac{c_{Al} \cdot m_{Ni(0)}}{1 - c_{Al}} \right)}{4\pi} \right]^{\frac{2}{3}} \cdot \rho_{Ni} D \cdot (c_k - c_{Al})} \cdot dc_{Al}. \quad (4.35)$$

де  $i$  – номери елементів у масивах  $\tau_i$ ;  $c_i$  (нумерація елементів масивів починається з нуля);

$c_i = c_{i-1} + \Delta c$ ,  $\Delta c$  – крок зміни концентрації алюмінію у нікелевому розплаві.

Кількість елементів масивів  $\tau_i$ ;  $c_i$  визначалась в залежності від кроку зміни концентрації алюмінію ( $\Delta c$ ) у нікелевому розплаві. Із зменшенням  $\Delta c$  пропорційно зростає число елементів у масивах  $\tau_i$ ;  $c_i$ .

Початкові умови для чисельного інтегрування рівняння (4.35):  $\tau_0 = 0$ ;  $c_0 = 0$ .

На основі отриманого масиву даних ( $\tau_i$ ;  $c_i$ ) будувалась залежність  $c_i/c_k(\tau_i)$ . При  $c_i/c_k = 1$  у частках плакованих нікель - алюмінієвих порошків досягається

максимальне тепловиділення, і  $\Delta T_p = \Delta T_{ад}$ .

Для визначення залежності інтенсивності тепловиділення у частках від тривалості хімічної взаємодії скористаємось рівнянням (4.21), в якому  $\alpha = c_{Al}/c_k$  :

$$\frac{d(\Delta T_p)}{d\tau} = \Delta T_{ад} \cdot \frac{d(c_{Al}/c_k)}{d\tau}. \quad (4.35)$$

Для чисельного рішення рівняння (4.35) запишемо його у різницевої формі:

$$\begin{aligned} [\Delta(\Delta T_p)]_i &= \Delta T_{ад} \cdot \left( \frac{c_i}{c_k} - \frac{c_{i-1}}{c_k} \right); \\ \Delta T_{pi} &= \Delta T_{p(i-1)} + [\Delta(\Delta T_p)]_i; \\ \Delta T_{p0} &= 0; \Delta T_{ад} = 1000^\circ\text{C}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Оцінимо інтенсивність тепловиділення у частках плакованих нікель-алюмінієвих порошоків при різних умовах напилювання. При напилюванні у захисній камері забезпечується надійний захист алюмінієвого ядра від окислювання. Це створює передумови для активного взаємного змочування розплавів нікелю та алюмінію. Згідно існуючих експериментальних даних [46] коефіцієнт дифузії у системі розплавів “нікель - алюміній” у вакуумі при температурі  $1500^\circ\text{C}$  дорівнює  $\sim 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ . Товщина пограничного шару складає 3,5 - 4 мкм. При проведенні експериментів у камері, заповненій аргоном, були отримані приблизно такі ж самі значення коефіцієнту дифузії та товщини пограничного шару [46].

Розрахунки по рівнянню (4.35) показують, що при напилюванні у захисній камері в нікель - алюмінієвих частках діаметром 80 - 100 мкм з вмістом алюмінію близько 10 мас. % інтенсивного тепловиділення можна очікувати вже через  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}$  після їхнього розплавлення. Через  $3 \cdot 10^{-4} \text{ с}$  після початку хімічної



взаємодії між нікелем та алюмінієм ступінь перетворення  $c_i/c_k$  дорівнює  $\sim 0,9$ , через  $4 \cdot 10^{-4} \text{ с} - 0,95 - 0,97$ ; підвищення температури часток ( $\Delta T_p$ ) складає приблизно  $(0,9 - 0,95) \cdot \Delta T_{ад}$  (рис. 4.11, 4.12).

При плазмовому напилюванні на повітрі спочатку відбувається активне розчинення алюмінію у нікелі із утворенням інтерметалідів. Але через дуже короткий проміжок часу починається інтенсивне окислювання алюмінію, що розчинений у нікелевому розплаві. Процес окислювання швидко розповсюджується від зовнішньої поверхні частки до зовнішньої поверхні алюмінієвого ядра, у результаті чого на поверхні ядра утворюється плівка оксиду алюмінію. Це призводить до різкого зменшення коефіцієнту дифузії і швидкості хімічної взаємодії між нікелем та алюмінієм.

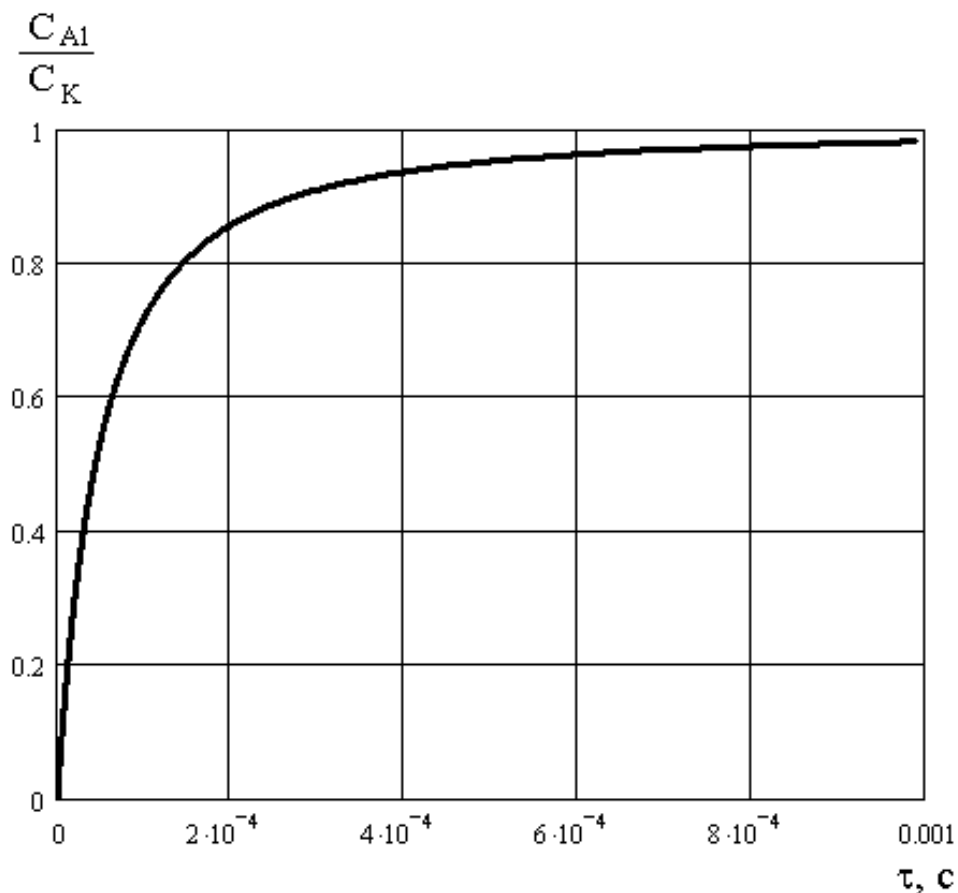


Рисунок 4.11 – Залежність ступеня хімічної взаємодії між нікелем та алюмінієм у частках плакованих нікель-алюмінієвих порошоків від тривалості взаємодії при напилюванні у захисній камері: діаметр частки 90 мкм; діаметр ядра 60 мкм; масова доля алюмінію 11 %

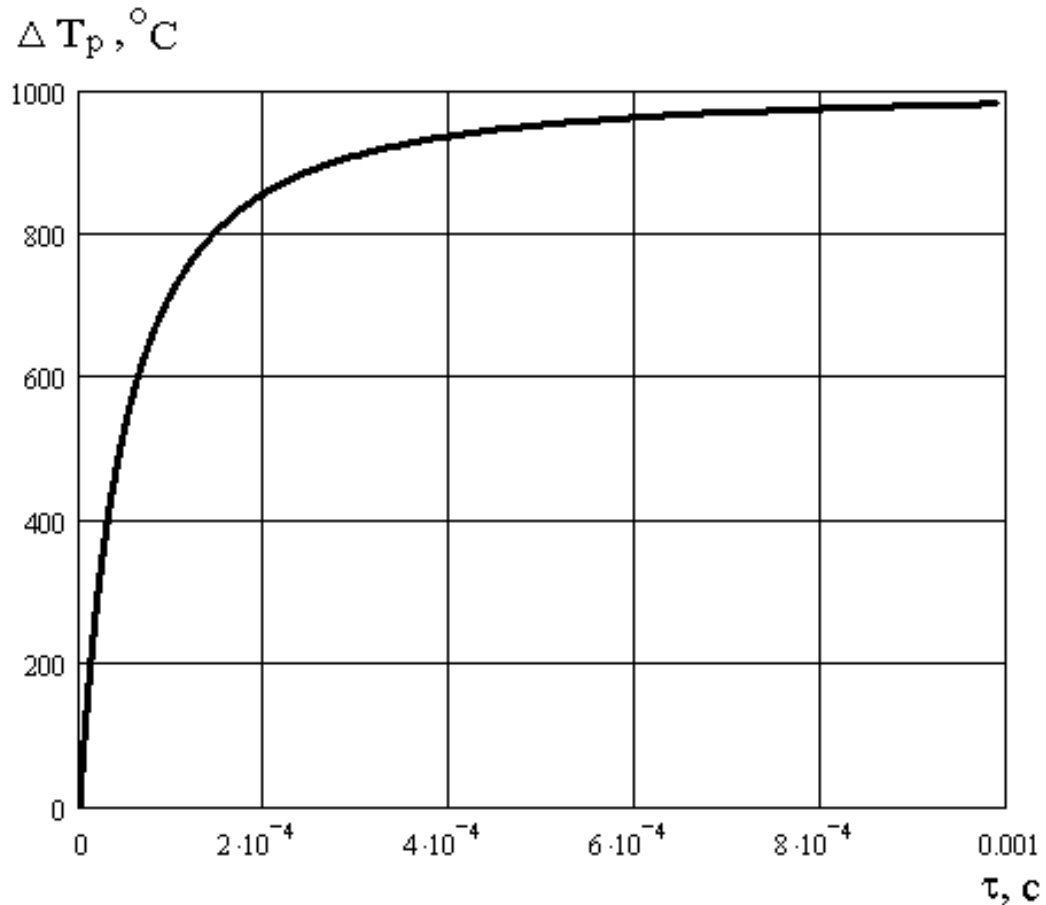


Рисунок 4.12 – Залежність величини тепловиділення при хімічній взаємодії між нікелем та алюмінієм у частках плакованих нікель-алюмінієвих порошоків від тривалості взаємодії при напилюванні у захисній камері: діаметр частки 90 мкм; діаметр ядра 60 мкм; масова доля алюмінію 11 %;  $\Delta T_{ад} = 1000^\circ\text{C}$

За даними роботи [46] навіть за наявності тонкої (товщиною 0,07 - 0,1 мкм) плівки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на поверхні розплавленого алюмінію коефіцієнт дифузії у системі “розплавлений нікель - розплавлений алюміній” зменшується у 8 - 9 разів і складає приблизно  $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  при температурі  $1500^\circ\text{C}$ . Товщина пограничного шару дорівнює 5,1 мкм; кут змочування –  $120^\circ$ . При такому куті змочування стає можливим згорання нікелевої оболонки на розплавленому алюмінієвому ядрі частки (рис. 4.10). Навіть якщо припустити, що процесу згорання нікелевої оболонки не відбувається, швидкість екзотермічної реакції зменшується у 8 - 10 разів. При цьому початку інтенсивного тепловиділення у частках діаметром 70 - 100 мкм слід очікувати через  $10^{-3} \text{ с}$  після їхнього проплавлення ( $\Delta T_p \approx 0,6 \cdot \Delta T_{ад}$ ); через  $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$  підвищення температури часток досягає значень  $0,8 \cdot \Delta T_{ад}$ ,

через  $4 \cdot 10^{-3} \text{с} - 0,9 \cdot \Delta T_{\text{ад}}$  (рис. 4.13, 4.14).

Розглянемо випадок, коли нікелева оболонка згортається на поверхні алюмінієвого ядра. При контактуванні двох різнорідних розплавів форма границі розділу утворюється у результаті взаємодії сил поверхневого натягу. У відповідності до рівняння Лапласа на границі розділу діють капілярні сили: позитивні на випуклій поверхні, негативні – на увігнутій. Умова рівноваги полягає у рівності капілярних тисків, виникаючих на обох скривлених поверхнях крапель розплаву.

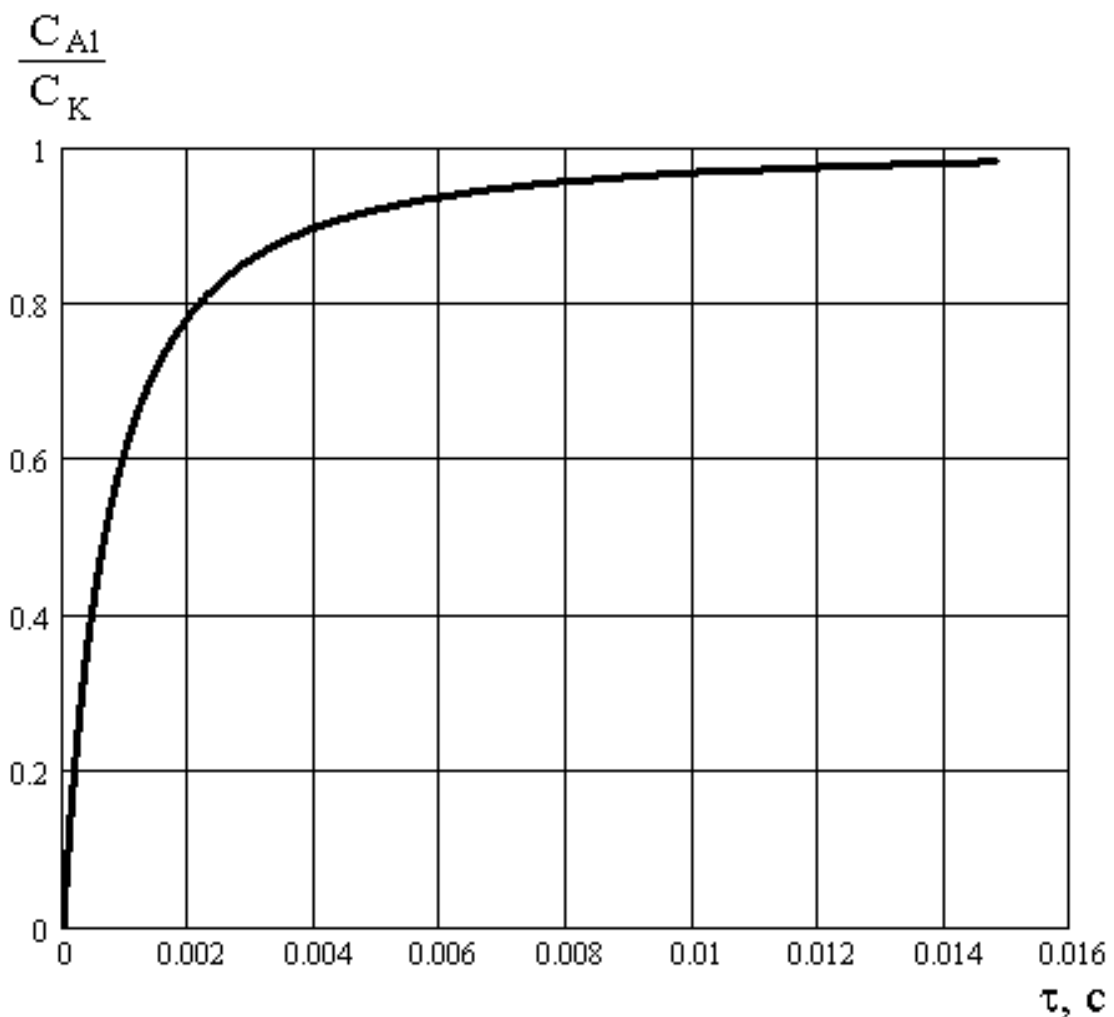


Рисунок 4.13 – Залежність ступеня хімічної взаємодії між нікелем та алюмінієм у частках плакованих нікель-алюмінієвих порошоків від тривалості взаємодії при напилюванні на повітрі: діаметр частки 90 мкм; діаметр ядра 60 мкм

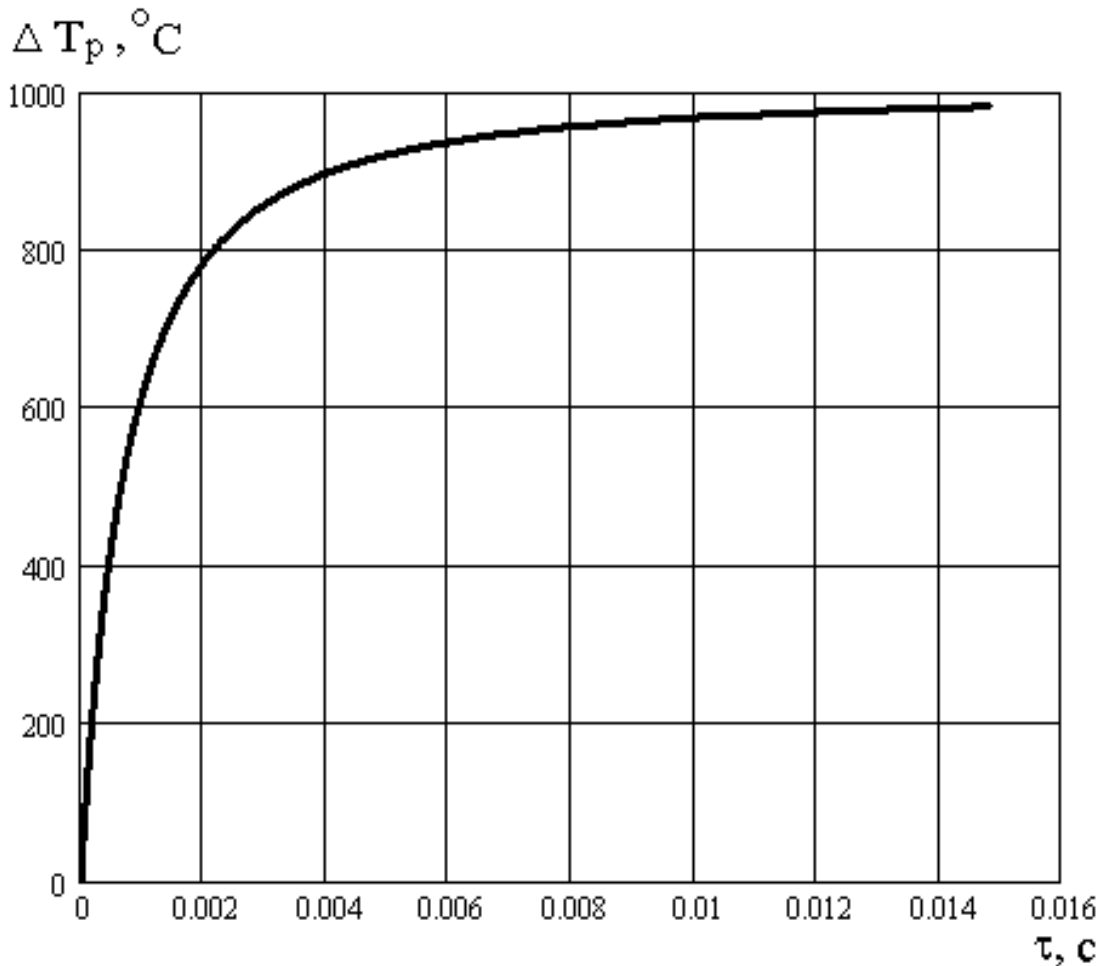


Рисунок 4.14 – Залежність величини тепловиділення при хімічній взаємодії між нікелем та алюмінієм у частках плакованих нікель-алюмінієвих порошоків від тривалості взаємодії при напилюванні на повітрі: діаметр частки 90 мкм; діаметр ядра 60 мкм; масова доля алюмінію 11 %;  $\Delta T_{ад} = 1000^\circ\text{C}$

Для спрощення розрахунків приймемо, що при згортанні нікелевої оболонки утворюється плоска поверхня розділу між краплями алюмінію та нікелю. Внаслідок поганого взаємного змочування алюмінієвого та нікелевого розплавів ( $\Theta = 120^\circ$ ) краплі матимуть сферичну форму (рис. 4.15). У процесі розчинення алюмінієвого ядра відбуватиметься зменшення його діаметру, а також діаметру контактної плями між краплями алюмінію та нікелю. Кут змочування при протіканні екзотермічної реакції не змінюється. Відповідно до цього залишається незмінним і кут  $\alpha$ .

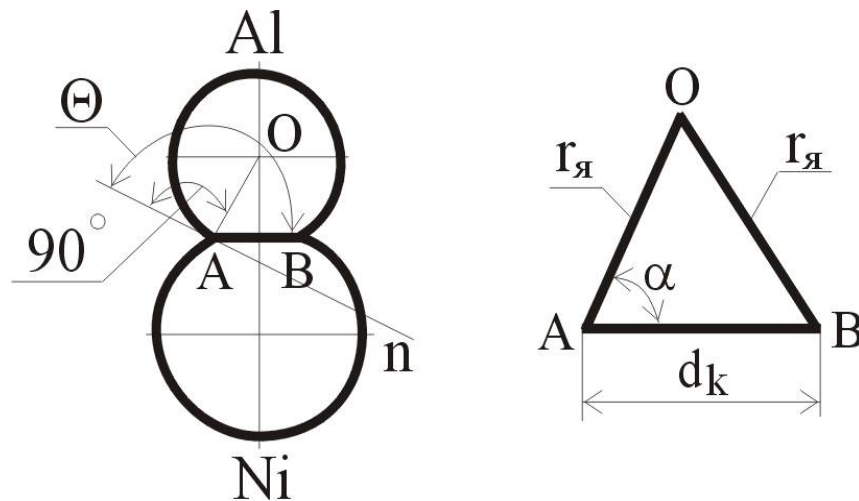


Рисунок 4.15 – Схема контакту крапель розплаву нікелю та алюмінію при згортанні нікелевої оболонки на поверхні алюмінієвого ядра

Відповідно до рис. 4.15 можемо записати наступні геометричні співвідношення:

$$\theta = \text{const}; \quad \alpha = \Theta - 90^\circ; \quad d_k = 2 \cdot r_{\text{я}} \cdot \cos(\alpha); \quad S_k = \pi \cdot (r_{\text{я}})^2 \cdot \cos^2(\alpha), \quad (4.37)$$

де  $\Theta$  – кут змочування;

$d_k$  – діаметр контактної плями;

$S_k$  – площа контактної плями.

Враховуючи, що  $r_{\text{я}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot \left( m_{\text{я}0} - \frac{c_{\text{Al}} \cdot m_{\text{Ni}(0)}}{1 - c_{\text{Al}}} \right)}{4\pi}}$ , отримаємо наступне рів-

няння для визначення  $S_k$ :

$$S_k = \pi \cdot \cos^2(\alpha) \cdot \left[ \frac{3 \cdot \left( m_{\text{я}0} - \frac{c_{\text{Al}} \cdot m_{\text{Ni}(0)}}{1 - c_{\text{Al}}} \right)}{4\pi} \right]^{\frac{2}{3}}. \quad (4.38)$$

Із урахуванням закону зміни площі контактної поверхні між краплями

алюмінію та нікелю (4.38) залежність концентрації алюмінію у нікелевому розплаві від часу хімічної взаємодії (см. рівняння (4.35)) матиме наступний вигляд:

$$\tau_i = \int_0^{c_i} \frac{\left( m_{\text{Ni}(0)} + \frac{c_{\text{Al}} \cdot m_{\text{Ni}(0)}}{1 - c_{\text{Al}}} \right) \cdot \delta_{\text{п}}}{\pi \cdot \cos^2(\alpha) \cdot \left[ \frac{3 \cdot \left( m_{\text{я0}} - \frac{c_{\text{Al}} \cdot m_{\text{Ni}(0)}}{1 - c_{\text{Al}}} \right)}{4\pi} \right]^{\frac{2}{3}} \cdot \rho_{\text{Ni}} D \cdot (c_{\text{к}} - c_{\text{Al}})} \cdot dc_{\text{Al}} \quad (4.39)$$

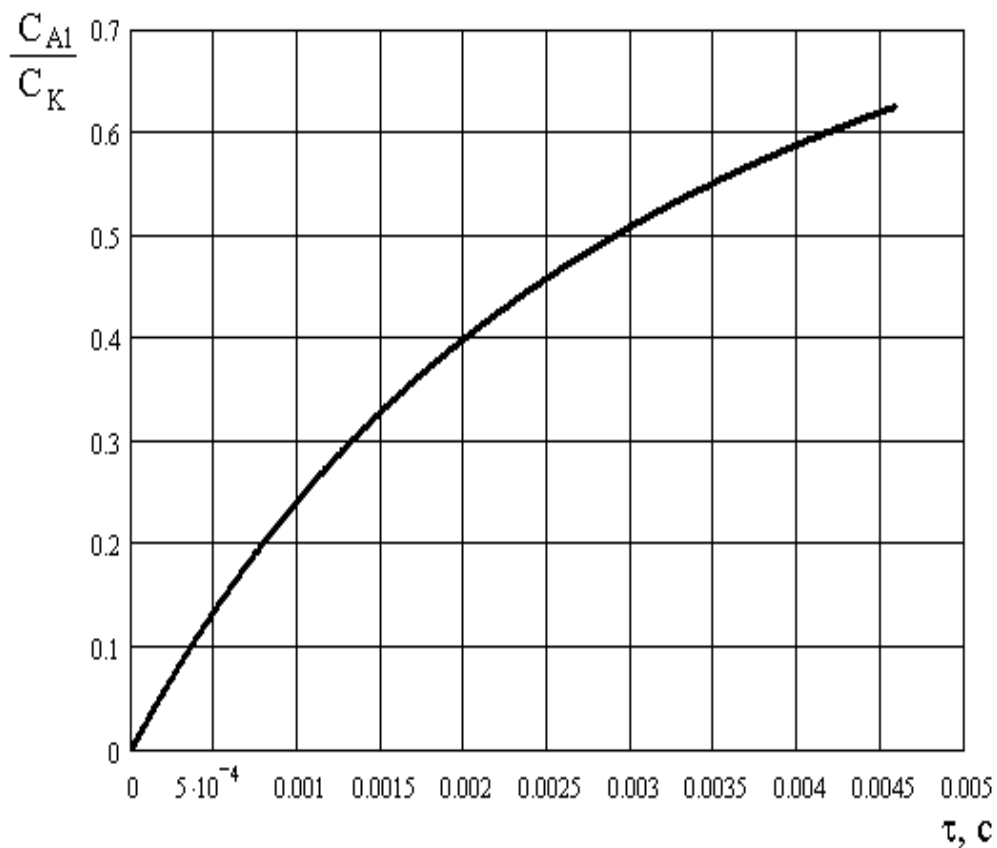


Рисунок 4.16 – Залежність ступеня хімічної взаємодії між нікелем та алюмінієм у частках плакованих нікель-алюмінієвих порошків від тривалості взаємодії при згортанні нікелевої оболонки: діаметр частки 90 мкм; діаметр ядра 60 мкм;  $\Theta = 120^\circ$ ;  $\delta = 5$  мкм

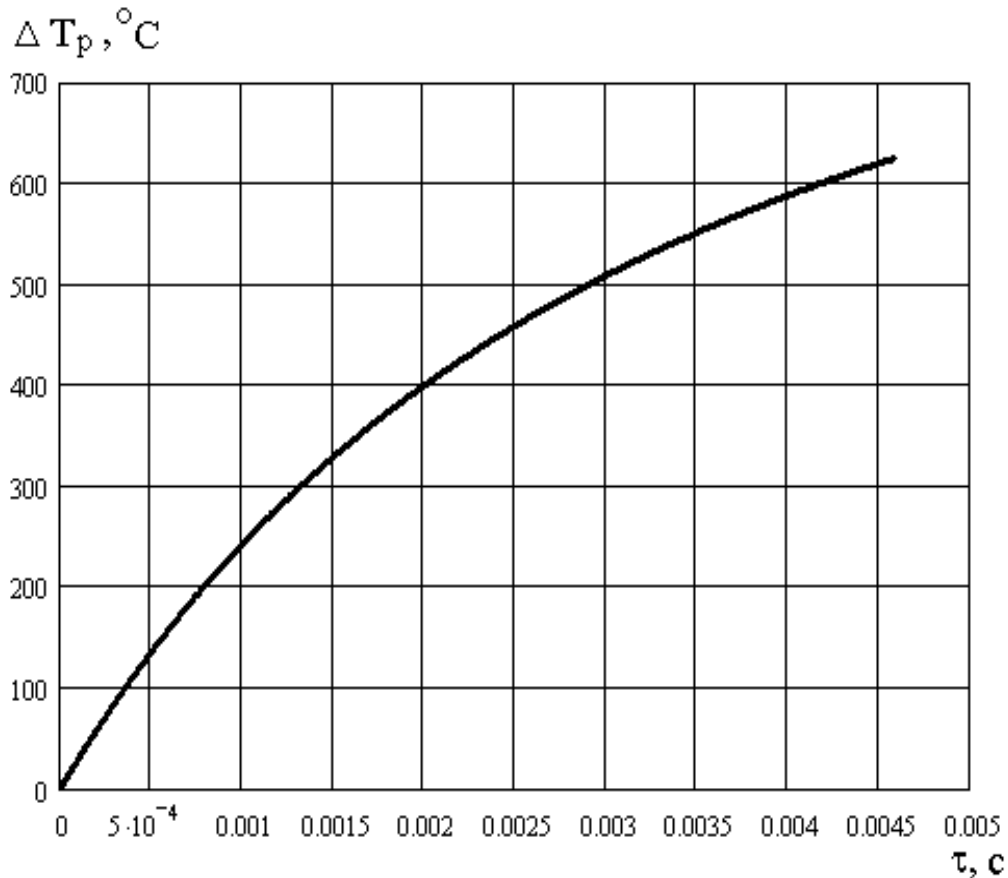


Рисунок 4.17 – Залежність величини тепловиділення при хімічній взаємодії між нікелем та алюмінієм у частках плакованих нікель-алюмінієвих порошків від тривалості взаємодії при згортанні нікелевої оболонки: діаметр частки 90 мкм; діаметр ядра 60 мкм; масова доля алюмінію 11 %;

$$\Delta T_{\text{ад}} = 1000^{\circ}\text{C}; \Theta = 120^{\circ}; \delta = 15 \text{ мкм}$$

Результати розрахунків по рівнянню (4.39) показують, що при згортанні нікелевої оболонки на поверхні алюмінієвого ядра відбувається значне зменшення швидкості екзотермічних реакцій у частках плакованих нікель-алюмінієвих порошків (рис. 4.16). Водночас зменшується і інтенсивність тепловиділення у частках (рис. 4.17). Підвищення температури часток діаметром 80 - 90 мкм на 500°C досягається через  $3 \cdot 10^{-3}$  с після їхнього розплавлення. Для підвищення температури часток на 600°C необхідно  $4,2 \cdot 10^{-3}$  с.

В реальних умовах плазмового напилювання час, протягом якого можна отримати максимальний екзотермічний ефект від хімічної взаємодії компонен-

тів часток композиційних порошків, обмежений. Основне обмеження обумовлене підсосом повітря у плазмовий струмінь. Навіть якщо в якості плазмоутворювального середовища використовується аргон, захисна атмосфера плазмового струменя зберігається до дистанції напилювання 10 - 15 мм від зрізу сопла плазмотрону (рис. 4.18). На більшій відстані від зрізу сопла плазмотрону захисні властивості плазмового струменя поступово втрачаються. При струмі дугового розряду 400 - 500А на відстані 25 - 30 мм від зрізу сопла плазмотрону масовий вміст повітря у плазмовому струмені складає 25 - 30 % (рис. 4.18). Наявність повітря у плазмовому струмені не тільки прискорює окислювання порошків, а також призводить до значного зменшення температури плазми. Практично починаючи з дистанції напилювання 100 - 110 мм, частки починають інтенсивно охолоджуватись у плазмовому струмені. При більших дистанціях напилювання швидкість охолодження часток зростає, і значна доля теплоти, яка виділяється в них при протіканні екзотермічних реакцій, витрачається на компенсування їхнього охолодження у низькотемпературній зоні плазмового струменя.

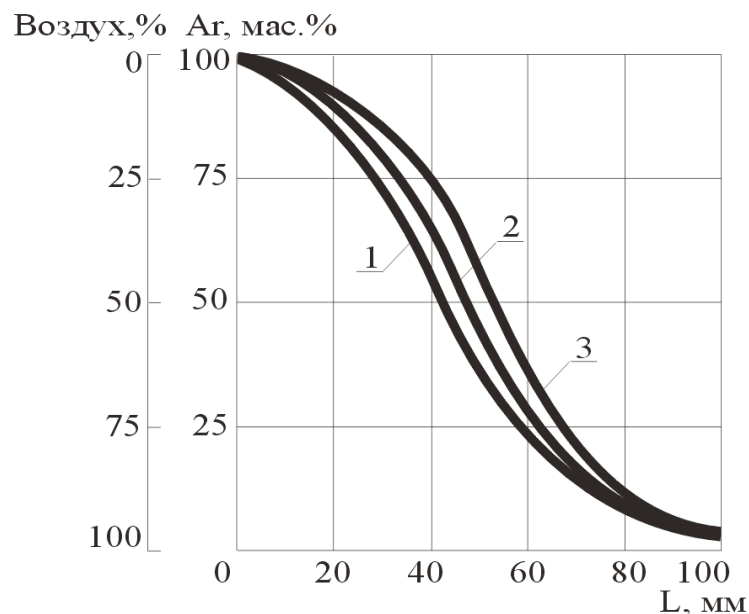


Рисунок 4.18 – Вміст повітря у плазмових струменях аргону:

1 – струм дуги 300А; 2 – 400А; 3 – 500А

Таким чином, при плазмовому напилюванні композиційних нікель-



алюмінієвих порошоків на повітрі існує висока імовірність протікання у частках процесу згорання розплавленої нікелевої оболонки на поверхні розплавленого алюмінієвого ядра. Це призводить до гальмування реакцій екзотермічної взаємодії між нікелем та алюмінієм і значного зниження інтенсивності тепловиділення у частках. При згоранні нікелевої оболонки у частках діаметром 80 - 100 мкм з вмістом алюмінію близько 10 мас. % гіпотеза про можливість ефективного протікання екзотермічних реакцій між нікелем та алюмінієм може бути поставлена під сумнів.

## **5 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ МІЦНОСТІ ЗЧЕПЛЕННЯ ТА КОГЕЗІЙНОЇ МІЦНОСТІ ПОКРИТТІВ ВІД УМОВ ТА РЕЖИМІВ НАПИЛЮВАННЯ**

В умовах низькошвидкісного плазмового напилювання високі контактні температури, необхідні для міцного з'єднання часток нікелевих сплавів з поверхнею основи з конструкційних сталей, забезпечуються, головним чином, за рахунок значного перегріву часток вище температури їхнього плавлення (рис. 3.8). Експериментальне визначення температури часток у різних температурних зонах плазмового струменя є технічно складним завданням [23]. Тому до останнього часу основною методикою розробки технологій плазмового напилювання покриттів служив прямий експеримент. Такий підхід до оптимізації параметрів режиму напилювання пов'язаний зі значними витратами часу і матеріальних ресурсів, причому не завжди можна покладатися на те, що обрані параметри режиму напилювання є дійсно оптимальними. У зв'язку із цим все більше уваги приділяється розробці систем комп'ютерного моделювання процесу плазмового напилювання, які дозволяють виконати об'єктивний аналіз впливу різних технологічних факторів на умови нагрівання і руху часток порошків у плазмовому струмені, а також вибрати найбільш раціональну комбінацію цих факторів. У розробці комп'ютерних моделей процесу плазмового напилювання покриттів можна виділити два напрямки: з одного боку, детальне теоретичне дослідження і чисельне моделювання окремих фізико-хімічних явищ, з іншого боку – створення математичних моделей і програмного забезпечення для комп'ютерного моделювання процесу в цілому. Прикладом другого підходу може служити розроблене в ІЕЗ ім. Е. О. Патона НАН України програмне забезпечення CASPSP (версії 2.0 і 3.1). Воно призначене для комп'ютерного моделювання турбулентних плазмових струменів, які використовуються при нанесенні покриттів, а також моделювання процесів нагрівання та руху часток порошків у таких струменях.

Моделювання плазмового нагрівання часток нікелевого порошку здійснювалось для наступних умов: струм дуги 150 - 500А; плазмоутворювальний газ – суміш аргону і 5 - 20 об. % водню; витрата плазмоутворювального газу 30 - 50 л/хв., транспортуючого газу (аргону) – 0,5 - 2,5 л/хв.; довжина анодного вузла плазмотрону 20 мм; діаметр сопла плазмотрону 6 мм; витрата порошку 1 - 4 кг/год.; подача порошкового матеріалу – на зріз сопла плазмотрону; діаметр каналу, по якому порошок вводиться у плазмовий струмінь, – 2 мм. Середній розрахунковий діаметр часток приймався рівним 90 мкм, виходячи з гранулометричного складу промислових конгломератних та плакованих Ni - Al - порошоків (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Гранулометричний склад промислових Ni - Al - порошоків,  
визначений мікроскопічним аналізом

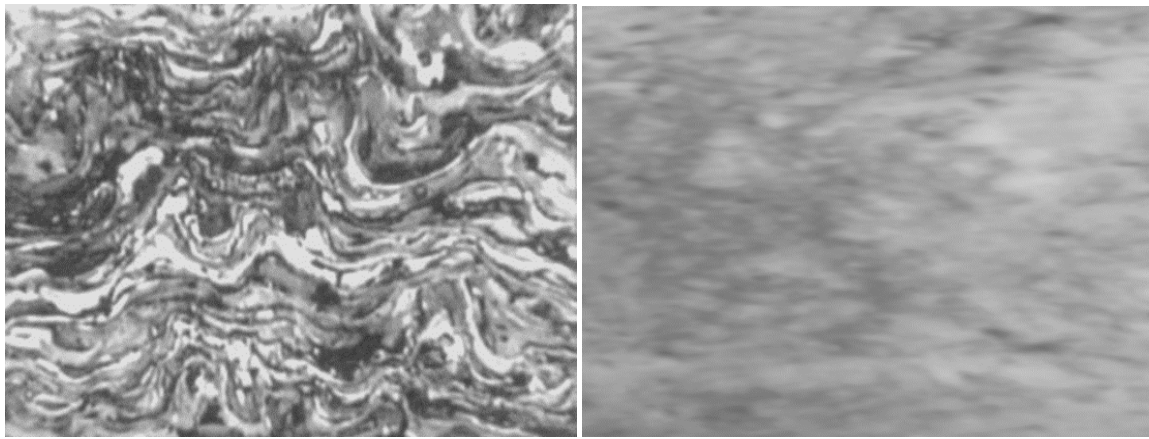
Марка порошку	Розподіл часток (мас. %) у порошках по фракціях (мкм)								
	-40	40-50	50-63	63-80	80-100	100-125	125-160	160-200	200-250
ПТ-НА-01	-	0,2	0,7	3,3	72,5	10,7	6,28	5,1	1,22
ПНА-90	-	0,3	0,8	3,5	72,1	10,8	6,2	4,9	1,4
ПНА-85	-	0,3	1,0	3,5	72,2	10,8	6,1	4,8	1,3

Попередньо було встановлено, що для плазмового напилювання покриттів порошками на нікелевій основі дисперсністю 60 - 100 мкм в якості плазмоутворювальних середовищ доцільно використовувати суміші аргону з воднем (табл. 4.1, рис. 4.7). Додатки водню до аргону дозволяють генерувати плазму з високими теплопровідністю та теплоємністю. Це значно підвищує ефективність плазмового нагрівання металевих порошоків, які містять значну кількість крупних часток. Плазму аргону можна використовувати для напилювання покриттів нікелевими порошками з розміром часток до 50 мкм. Частки більшого розміру можуть не розплавитись у плазмовому струмені. Виходячи з цього, основною

метою розрахунків з використанням програмного забезпечення CASPSP було визначення оптимальних режимів напилювання нікель-алюмінієвих порошків при використанні в якості плазмоутворювального середовища суміші аргону та водню: струму дуги, напруги дуги, вмісту водню у плазмоутворювальній газовій суміші, витрати плазмоутворювального та транспортуючого газів, витрати порошку.

За результатами проведених розрахунків були визначені наступні оптимальні режими напилювання покриттів: струм дуги 400 - 450А; вміст водню у плазмоутворювальному газі 10 - 15 %; витрата плазмоутворювального газу 45 л/хв.; витрата транспортуючого газу 1,5 - 2 л/хв.; витрата порошку – 2,5 кг/год. При напилюванні покриттів на цих режимах забезпечується гарантоване проплавлення часток композиційних нікель-алюмінієвих порошків (рис. 5.1, а, б). Покриття, напилені на повітрі, мають характерну ламелярну структуру. На мікрошліфах покриттів чітко фіксуються границі розділу між шарами та окремими частками (рис. 5.1, а). Покриття, напилені у захисній камері при нормальному тиску газового середовища, мають литу структуру, близьку до структури компактних матеріалів. Границі розділу між шарами та частками відсутні (рис. 5.1, б).

Плазмові струмені, що генеруються промисловими плазмотронами, є високошвидкісним потоком частково іонізованих газів. Розподіли температур по довжині та у поперечному перерізі таких потоків вкрай нерівномірні. Це призводить до того, що температури часток, які перебувають на різному віддаленні від поздовжньої вісі плазмового струменя, істотно відрізняються. Найбільшу температуру мають частки, які рухаються вздовж поздовжньої вісі плазмового струменя. По мірі віддалення від неї температура часток зменшується; фактично має місце нерівномірне нагрівання часток в об'ємі плазмового струменя.



а

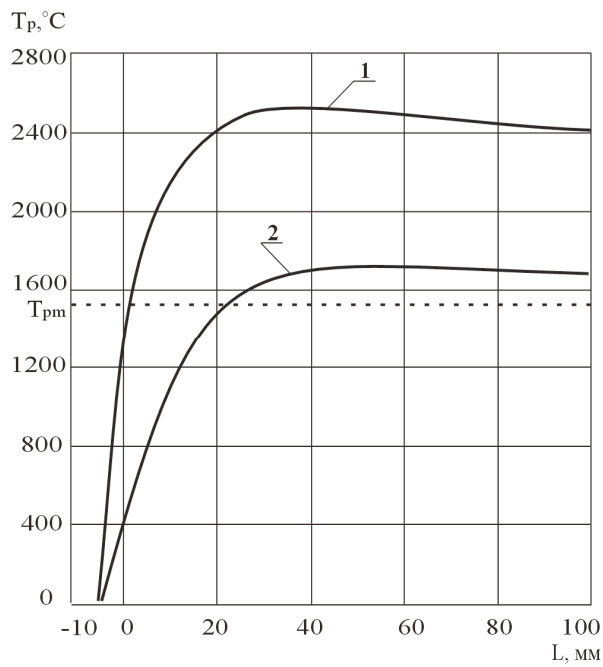
б

Рисунок 5.1 – Мікроструктура покриттів з порошку ПНА-90 дисперсністю 60 - 100 мкм: плазмоутворювальний газ  $Ar + 15 \text{ об. } \% H_2$ ; струм дуги 450А;  
а – напилювання на повітрі; б – напилювання у захисній камері

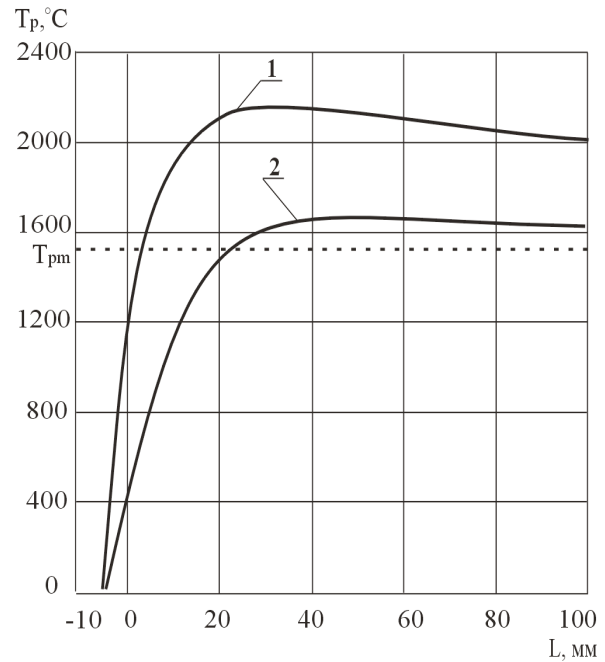
Відповідно до отриманих розрахункових даних при струмі дугового розряду 450А частки нікелю діаметром 90 мкм, які рухаються вздовж поздовжньої вісі плазмового струменя  $Ar + 15 \text{ об. } \% H_2$ , нагріваються до максимальної температури 2500 - 2600°C. Температурний максимум відповідає дистанції напилювання 25 - 30 мм. На ділянці дистанції напилювання  $L = 30 - 80$  мм температура часток істотно не змінюється. Вона починає зменшуватись при дистанції напилювання більше 80 мм внаслідок взаємодії перегрітих розплавлених часток з низькотемпературним газовим потоком, що містить значну кількість повітря (рис. 5.2, а, крива 1). Максимальна температура нікелевих часток діаметром 90 мкм, які рухаються на віддаленні 2,0 мм від поздовжньої вісі плазмового струменя, досягає значень 1700 - 1750°C на відстані 40 мм від зрізу сопла плазмотрону. На ділянці дистанції напилювання  $L = 40 - 100$  мм температура часток практично не змінюється (рис. 5.2, а, крива 2).

При зменшенні струму дуги до 350А і збереженні незмінними інших параметрів режиму напилювання динаміка нагрівання нікелевих часток, які рухаються на віддаленні 2 мм від поздовжньої вісі плазмового струменя, істотних змін не перетерплює. На відстані 100 - 120 мм від зрізу сопла плазмотрона тем-

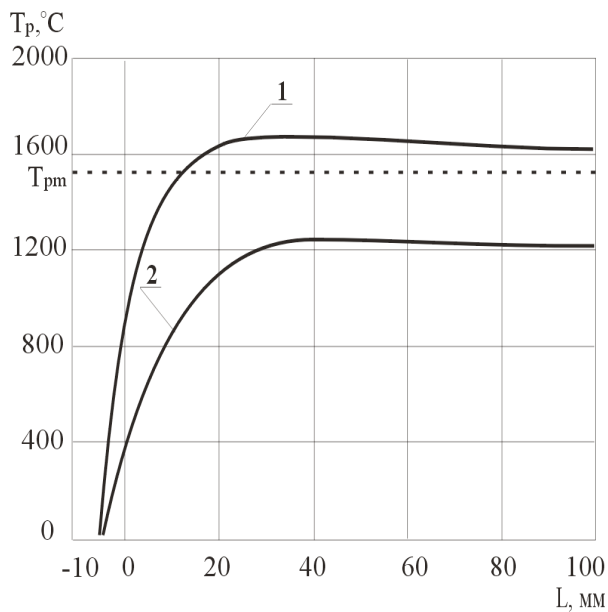
пература часток, так само як і при струмі дуги 450А, становить 1600 - 1650°C (рис. 5.2, б).



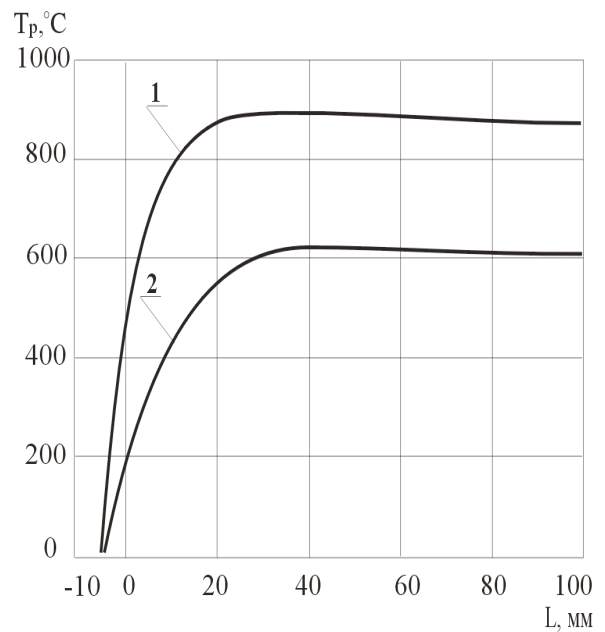
а



б



в



г

Рисунок 5.2 – Температура нікелевих часток діаметром 90 мкм при їхньому русі вздовж поздовжньої вісі плазмового струменя (1) і на віддаленні 2 мм від неї (2): плазмоутворювальний газ Ag + 15 об. % H<sub>2</sub>; витрата порошку 2,5 кг/год.; струм дуги 450А (а); 350А (б); 250А (в); 150А (г)

Зменшення струму дуги з 450 до 350А найбільш суттєво впливає на температуру часток, які рухаються по вісі плазмового струменя. Максимальна те-

температура цих часток досягає значень 2100 - 2200°C на ділянці дистанції напилювання 30 - 40 мм. У міру подальшого віддалення від зрізу сопла плазмотрона температура часток зменшується, і на відстані 90 - 100 мм від зрізу сопла плазмотрона її величина не перевищує 2000°C (рис. 5.2, б).

При струмі дугового розряду 250А гарантовано проплавляються тільки ті частки, які рухаються у безпосередній близькості від вісі плазмового струменя (рис. 5.2, в). На ділянці дистанції напилювання 0 - 40 мм відбувається інтенсивне нагрівання часток до максимальної температури 1600 - 1700°C. На ділянці дистанції напилювання 40 - 100 мм температура часток залишається практично незмінною. Частки, які рухаються на віддаленні 2 мм і більше від вісі плазмового струменя, не розплавляються.

При струмі дуги плазмотрону 150А частки нікелю діаметром 90 мкм, які рухаються як по вісі плазмового струменя, так і на різному віддаленні від неї, у розплавлений стан не переходять (рис. 5.2, г).

Вище було показано, що для формування покриттів з високою міцністю зчеплення при напилюванні нікелевих порошків на сталеву основу температура часток у момент співударяння з поверхнею основи повинна становити 2200 - 2300°C (рис. 3.7, 3.8). Відповідно до розрахункових даних, представлених на рис. 5.2, ця умова гарантовано виконується у тому випадку, коли частки рухаються вздовж поздовжньої вісі плазмового струменя. Температура ж значної кількості часток, які рухаються у привісьовій області плазмового струменя, може виявитись явно недостатньою для формування міцних адгезійних зв'язків у контакті “покриття - основа”. Даний висновок знаходить своє експериментальне підтвердження.

На рис. 5.3 наведено експериментальну залежність міцності зчеплення плазмових покриттів з термонеітрального порошку ПГ-СРЗ дисперсністю 63 - 100 мкм від дистанції напилювання при нанесенні покриттів у захисній камері та на повітрі. Температура основи перед напилюванням складала 20°C.

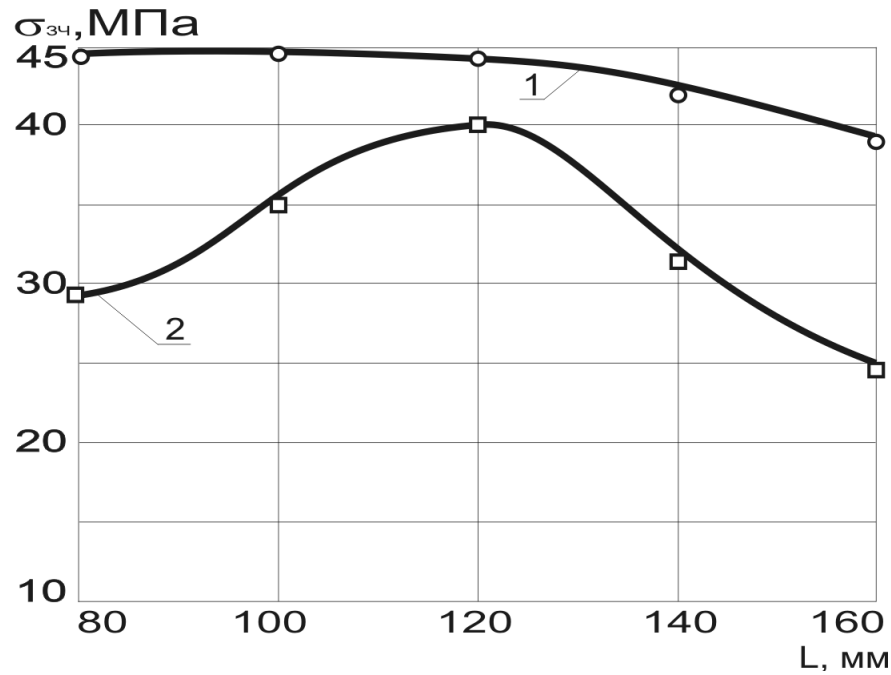


Рисунок 5.3 – Залежність міцності зчеплення плазмових покриттів з термонейт-  
рального порошку ПГ-СРЗ дисперсністю 63 - 100 мкм від дистанції напилю-  
вання: 1 – напилювання у захисній камері; 2 – напилювання на повітрі;  
струм дуги 400А; плазмоутворювальний газ Ar + 15 об. % Н<sub>2</sub>;  
витрата порошку 3 кг/год.; температура основи перед напилюванням 20°С

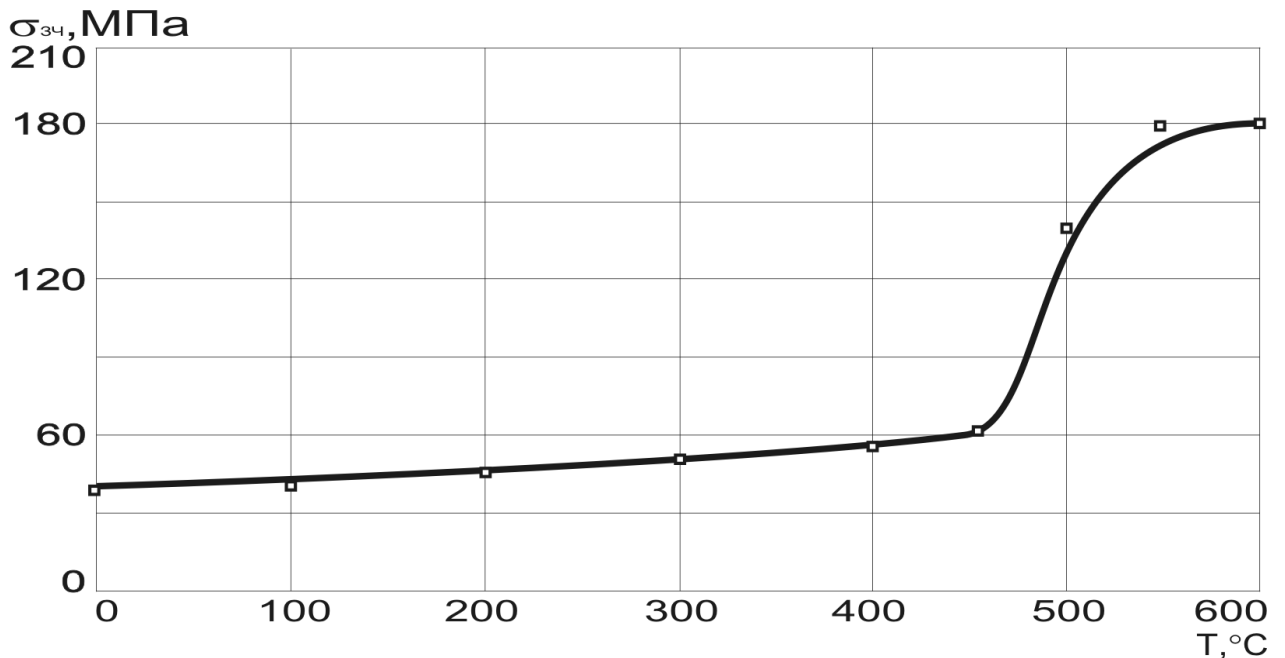


Рисунок 5.4 – Залежність міцності зчеплення плазмових покриттів з термонейт-  
рального порошку ПГ-СРЗ дисперсністю 63 - 100 мкм від температури попере-  
днього підігрівання сталеві основи: дистанція напилювання 120 мм; плазмоут-  
ворювальний газ Ar + 15 об. % Н<sub>2</sub>; струм дуги 400А; витрата порошку 3 кг/год.;  
напилювання у камері із захисною атмосферою



При напилюванні у захисній камері максимальна міцність зчеплення покриттів складає 45 - 48 МПа при дистанції напилювання 80 - 100 мм (рис. 5.3, крива 1). При подальшому збільшенні дистанції напилювання міцність зчеплення покриттів поступово зменшується.

При напилюванні на повітрі збільшення дистанції напилювання від 80 до 120 мм супроводжується збільшенням міцності зчеплення покриттів з 30 до 40 МПа (рис. 5.3, крива 2). Це обумовлено зменшенням температури нагрівання поверхні основи плазмовим струменем в окислювальному середовищі і, відповідно, зменшенням товщини оксидної плівки на поверхні основи. На ділянці дистанції напилювання 120 - 160 мм відбувається різке зменшення міцності зчеплення покриттів (від 40 до 25 МПа) внаслідок інтенсивного охолодження часток у низькотемпературній зоні плазмового струменя та їхнього окислювання (рис. 5.3, крива 2).

Значного збільшення міцності зчеплення покриттів з термонеітрального порошку ПГ-СРЗ можна досягти при попередньому підігріванні сталеві основи (рис. 5.4). Слід, однак, зауважити, що цей технологічний прийом дає ефект лише при напилюванні у захисній камері. При напилюванні на повітрі попереднє підігрівання основи дає негативний результат – із збільшенням температури підігрівання основи міцність зчеплення покриттів зменшується. Це обумовлено утворенням на поверхні основи товстої оксидної плівки, яка перешкоджає формуванню міцних металевих зв'язків між частками порошку та поверхнею основи. Але навіть при напилюванні у захисній камері суттєве підвищення міцності зчеплення покриттів досягається при температурі основи не нижче 450°C. До температури основи 450°C міцність зчеплення покриттів змінюється несуттєво: при температурі основи 20°C вона складає 45 - 48 МПа, при температурі основи 450°C – 60 - 62 МПа (рис. 5.4). Різке збільшення міцності зчеплення покриттів спостерігається в інтервалі температур 450 - 550°C: міцність зчеплення зростає з 60 - 62 МПа при температурі 450°C до 170 - 180 МПа при температурі 550°C.

При напилюванні термореагуючих порошоків частки нагріваються не тільки за рахунок конвективного та радіаційного теплообміну з плазмовим струме-

нем, а також і за рахунок теплоти, яка виділяється при протіканні екзотермічних реакцій між компонентами, що входять до складу часток.

При напилюванні плакованого порошку ПНА-90 та порошку конгломератного типу ПТ-НА-01 у захисній камері забезпечується ефективний захист алюмінієвої фази часток від окислювання. Висока площа контакту між розплавленими нікелем та алюмінієм, а також відсутність між ними бар'єрних оксидних плівок обумовлюють високу швидкість протікання екзотермічної реакції в частках у режимі розчинення. Міцність зчеплення покриттів з основою складає 160 - 180 МПа при дистанції напилювання 80 - 120 мм і початковій температурі основи 20°C (рис. 5.5, 5.6, криві 1). При збільшенні дистанції напилювання міцність зчеплення покриттів поступово зменшується. Характер залежностей міцності зчеплення покриттів, напилених порошками ПНА-90 і ПТ-НА-01, від дистанції напилювання майже тотожній. Це не означає, що швидкість протікання екзотермічної реакції в частках порошків ПНА-90 і ПТ-НА-01 однакова. Однак, вірогідніше за все, відмінності у швидкості протікання екзотермічної реакції в частках порошків ПНА-90 і ПТ-НА-01 мають місце до дистанції напилювання 80 - 100 мм. Пройшовши шлях 80 - 100 мм від зрізу сопла плазмотрона, частки обох порошків (за умови ефективного нагрівання плазмовим струменем) акумулюють достатню кількість теплової енергії, щоб утворити міцне з'єднання зі сталеву основою.

При напилюванні порошків ПНА-90 і ПТ-НА-01 на повітрі максимальна міцність зчеплення покриттів складає 70 - 75 МПа при дистанції напилювання 120 - 130 мм (рис. 5.5, 5.6, криві 2). При зменшенні дистанції напилювання відносно оптимальних значень (120 - 130 мм) міцність зчеплення покриттів зменшується внаслідок перегріву основи та окислювання її поверхні. Так, при дистанції напилювання 80 мм міцність зчеплення покриттів складає 40 - 45 МПа. При збільшенні дистанції напилювання відносно оптимальних значень (120 - 130 мм) міцність зчеплення покриттів також зменшується внаслідок охолодження та інтенсивного окислювання часток. При дистанції напилювання 160 мм міцність зчеплення покриттів не перевищує 40 МПа (рис. 5.5, 5.6, криві 2).

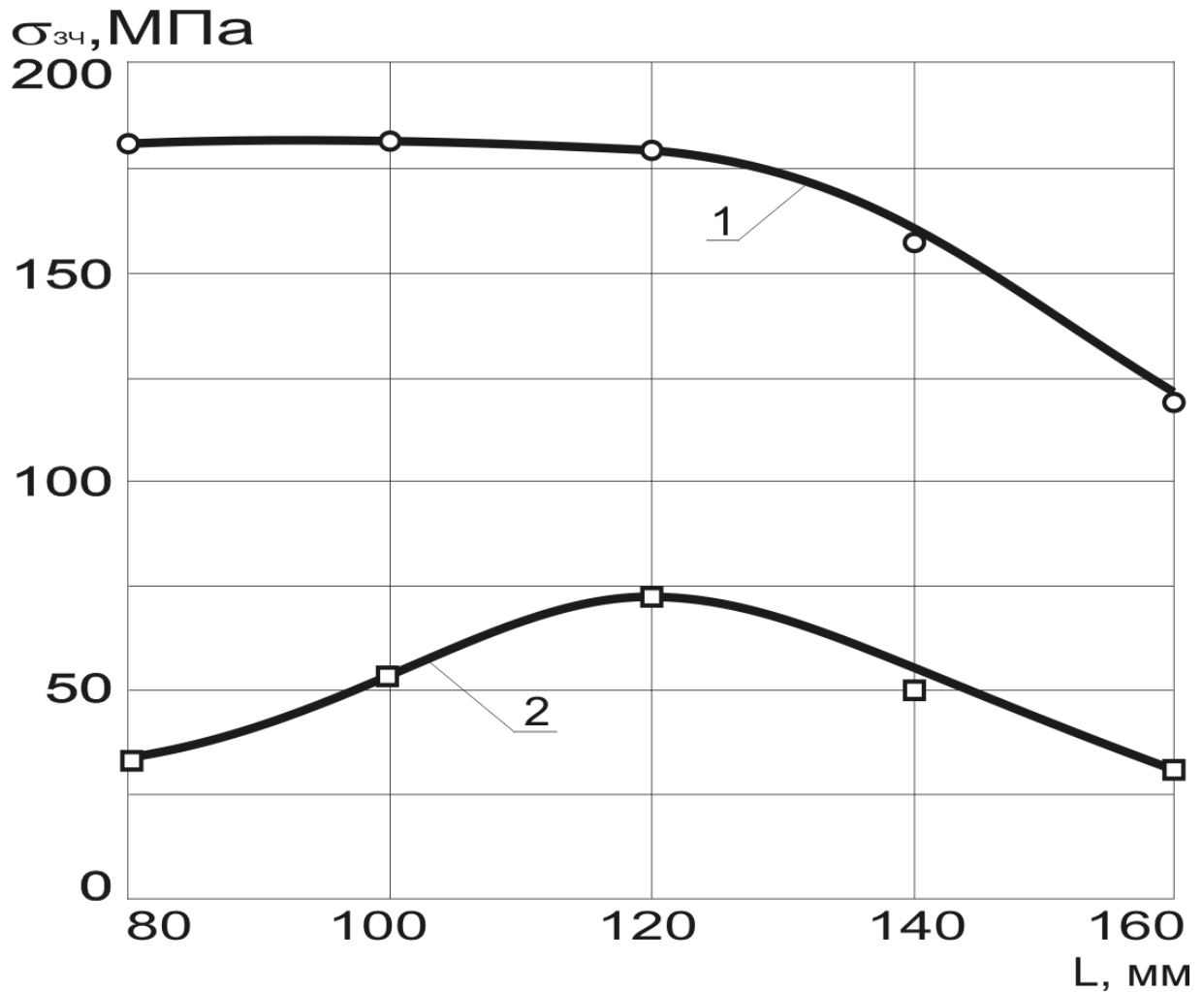


Рисунок 5.5 – Залежність міцності зчеплення плазмових покриттів з терморезаючого порошку ПНА-90 дисперсністю 63 - 100 мкм від дистанції напилування: 1 – напилування у захисній камері; 2 – напилування на повітрі; струм дуги 400А; плазмоутворювальний газ Ar + 15 об. % Н<sub>2</sub>; витрата порошку 3 кг/год.; температура основи перед напилуванням 20°С

Мікротвердість покриттів, напилених порошками ПНА-90 і ПТ-НА-01 на повітрі, складає 4500 - 5500 МПа, покриттів, напилених у захисній камері, – 6500 - 8000 МПа. Це свідчить про те, що при напилуванні на повітрі значна кількість алюмінію окислюється киснем повітря. При цьому виділяється велика кількість теплоти (навіть більша, ніж при протіканні екзотермічної реакції між нікелем та алюмінієм [22, 23]), але водночас на поверхні часток утворюються оксидні плівки, які негативно впливають на міцність зчеплення покриттів. Той

факт, що оксиди алюмінію мають переважно форму плівок, підтверджується результатами металографічного аналізу покриттів (рис. 5.1, а). На мікрошліфах покриттів, напилених на повітрі, оксиди алюмінію розташовуються тонким шаром по границях між частками, а також між частками та основою. Оксиди алюмінію мають велику мікротвердість, але зафіксувати її на звичайному мікротвердомірі, враховуючи плівкову морфологію оксидів і невелику товщину оксидних плівок, практично неможливо.

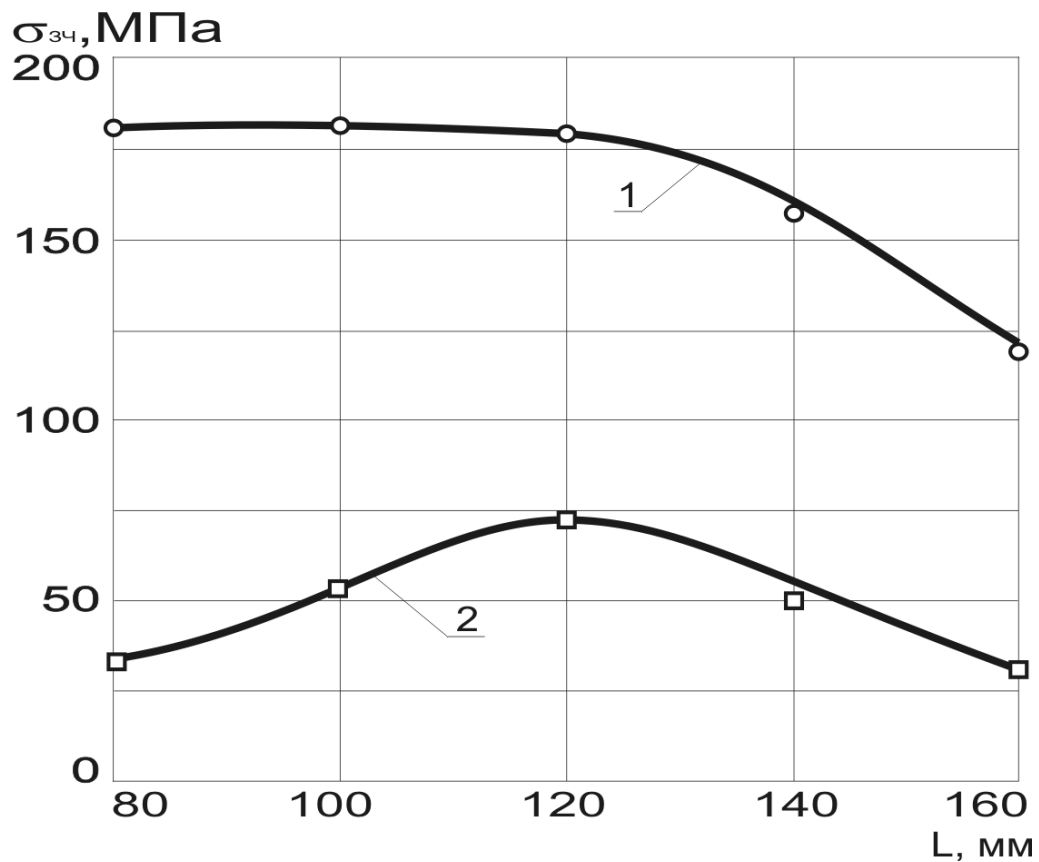


Рисунок 5.6 – Залежність міцності зчеплення плазмових покриттів з терморреагуючого порошку ПТ-НА-01 дисперсністю 63 - 100 мкм від дистанції напилювання: 1 – напилювання у захисній камері; 2 – напилювання на повітрі; струм дуги 400А; плазмоутворювальний газ Ar + 15 об. % Н<sub>2</sub>; витрата порошку 3 кг/год.; температура основи перед напилюванням 20°С

При напилюванні у захисній камері додаткове тепловиділення в частках терморреагуючих порошоків обумовлене насамперед екзотермічною реакцією між нікелем та алюмінієм; окислювання алюмінію відсутнє. При цьому утво-

рюються інтерметаліди, які розчиняються у рідинній фазі часток. При надшвидкісній кристалізації часток на поверхні основи значна кількість алюмінію залишається у складі твердого розчину на основі нікелю, а інша його частина виділяється у вигляді надлишкових фаз – інтерметалідів. Інтерметаліди рівномірно розташовуються в об'ємі часток, зміцнюючи їх та підвищуючи їхню мікротвердість. Завдяки рівномірному розташуванню інтерметалідів в об'ємі часток збільшення мікротвердості покриттів можна зафіксувати найпростішими методами вимірювання мікротвердості.

Когезійна міцність покриттів з термореагуючих порошків ПНА-90 і ПТ-НА-01, також як і міцність зчеплення, суттєво зростає при переході від напилювання на повітрі до напилювання у захисній камері (рис. 5.7, 5.8). Тут дуже чітко просліджується знеміцнювальний вплив оксидів алюмінію, що утворюються при напилюванні на повітрі, і зміцнювальний вплив інтерметалідів.

Когезійна міцність покриттів, напилених порошками ПНА-90 і ПТ-НА-01 у захисній камері при дистанції напилювання 80 - 120 мм, складає 560 - 580 МПа (рис. 5.7, 5.8, криві 1). При збільшенні дистанції напилювання когезійна міцність покриттів поступово зменшується, і при  $L = 160$  мм дорівнює 380 - 400 МПа.

При напилюванні на повітрі максимальна когезійна міцність покриттів складає 180 - 190 МПа (рис. 5.7, 5.8, криві 2). Оптимальна дистанція напилювання, якій відповідають максимальні значення когезійної міцності, складає 120 - 130 мм. При зменшенні дистанції напилювання ( $L = 80 - 100$  мм) когезійна міцність покриттів зменшується внаслідок перегріву основи. При надто високій дистанції напилювання ( $L = 150 - 160$  мм) частки охолоджуються та окислюються у низькотемпературній зоні плазмового струменя, в якій міститься велика кількість повітря, що також призводить до зниження когезійної міцності покриттів.

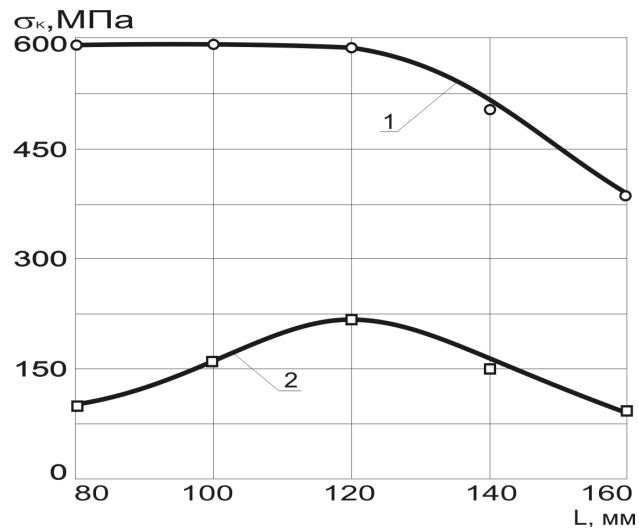


Рисунок 5.7 – Залежність когезійної міцності плазмових покриттів з терморреагуючого порошку ПНА-90 дисперсністю 63 - 100 мкм від дистанції напилювання: 1 – напилювання у захисній камері; 2 – напилювання на повітрі; струм дуги 400А; плазмоутворювальний газ Ar + 15 об. % Н<sub>2</sub>; витрата порошку 3 кг/год.; температура основи перед напилюванням 20°С

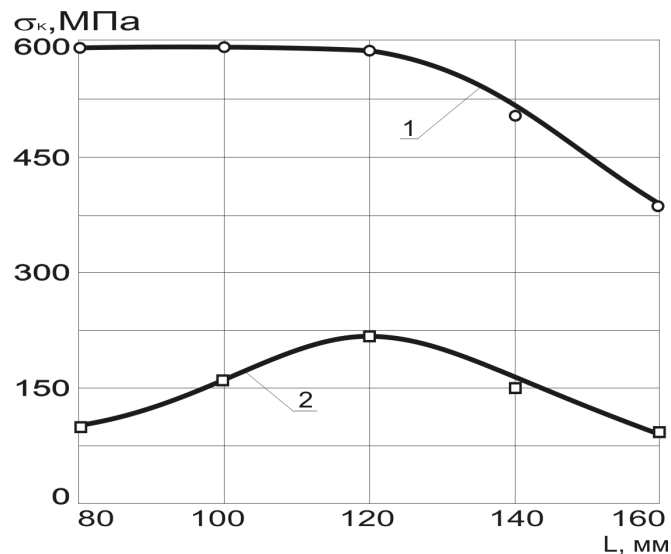


Рисунок 5.8 – Залежність когезійної міцності плазмових покриттів з терморреагуючого порошку ПТ-НА-01 дисперсністю 63 - 100 мкм від дистанції напилювання: 1 – напилювання у захисній камері; 2 – напилювання на повітрі; струм дуги 400А; плазмоутворювальний газ Ar + 15 об. % Н<sub>2</sub>; витрата порошку 3 кг/год.; температура основи перед напилюванням 20°С

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що для ефективного протікання екзотермічних реакцій в частках композиційних нікель-алюмінієвих порошоків нікелева та алюмінієва фази повинні знаходитись у розплавленому стані.

2. При напилюванні на повітрі екзотермічні реакції в частках конгломератних нікель-алюмінієвих порошоків протікають переважно у режимі горіння, в частках плакованих порошоків – як у режимі дифузійного розчинення алюмінію в нікелі, так і в режимі поверхневого горіння розчиненого алюмінію.

3. При напилюванні у захисній камері з контрольованою атмосферою екзотермічні реакції між нікелем та алюмінієм протікають лише у режимі дифузійного розчинення алюмінію в нікелі, незалежно від конструкції часток.

4. Отримано аналітичні залежності, що описують кінетику протікання екзотермічних реакцій між нікелем та алюмінієм в частках гомодисперсних конгломератних порошоків у режимі горіння та в частках плакованих порошоків у режимі дифузійного розчинення.

5. При напилюванні у захисній камері з контрольованою атмосферою конгломератних та плакованих нікель-алюмінієвих порошоків формуються покриття з високим рівнем фізико-механічних властивостей. Міцність зчеплення покриттів з основою зі сталі 45 складає 160 - 180 МПа, когезійна міцність – 580 - 600 МПа. Зазначені показники міцності отримані без попереднього підігрівання основи перед напилюванням.

6. Обґрунтовано зміцнювальний ефект інтерметалідних фаз в покриттях з термореагуючих нікель-алюмінієвих порошоків за умови відсутності інтенсивного окислювання алюмінію (при напилюванні у захисній камері з контрольованою атмосферою).

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. – М.: Металлургия, 1992. – 432с.
2. Knotek O., Lugscheider E. Reactive kinetic observations for spraying with Ni-Al powder // 7<sup>th</sup> Int. Metal Spray Conf., London, 1974, p. 72 - 76.
3. Синтез алюминидов некоторых переходных металлов / В.А. Подергин, В.А. Неронов, В.Д. Яровой, М.Д. Маланов // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черногловка: Отделение Ин-та хим. физики АН СССР, 1975. – С. 118 - 127.
4. Итин В.И., Нейбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. – Томск: Изд-во Томск. Ун-та, 1989. – 209 с.
5. Газотермическое напыление композиционных порошков / А.Я. Кулик, Ю.С. Борисов, А.С. Мнухин, М.Д. Никитин. – Л.: Машиностроение, 1985. – 199с.
6. Борисов Ю.С., Фишман С.Л. Использование экзотермически реагирующих композиций в технологии термического напыления покрытий // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черногловка: Отделение Ин-та хим. физики АН СССР, 1975. – С. 150 - 156.
7. Штейнберг А.Н., Колесников А.А. // Материалы Всес. конф. “Исследование и разработка теоретических проблем в области порошковой металлургии и защитных покрытий”. Ч.1. – Минск, 1984. – С. 26 - 35.
8. Николаев А.Г., Кошелева В.Г., Фомина О.Н. и др. // Синергетика: Новые технологии получения и свойства металлических материалов. – М.: ИМЕТ АН СССР, 1991. – С. 27 - 30.
9. Никитин М.Д., Кулик А.Я., Захаров Н.И. Теплозащитные и износостойкие покрытия деталей дизелей. – Л.: Машиностроение. 1977. – 168с.
10. Соколов Ю.В., Залужный Г.И., Лисок А.Н. Технологические особенности изготовления деталей литейных форм напылением порошковых шламов // Современные технологические процессы получения



высококачественных отливок, повышенной стойкости литейной оснастки и режущего инструмента: Тез. Докл. Межотрасл. Науч.- практич. Семинара, г. Чебоксары. 1987. – С. 90.

11. Бершадский Л.И. О самоорганизации и концепциях износостойкости трибосистем // Трение и износ. – 1992.– № 6. – С. 1077 - 1093.

12. Кириенко О.Ф. Структурно-масштабная модель безизносного трения металлических конструкционных материалов в условиях структурной самоорганизации // Трение и износ. – 1993. – № 1. – С. 85 - 97.

13. Горбань В.Ф., Бега Н.Д., Саржан Г.Ф. Исследование кинетики развития пластической деформации и упрочнения поверхностных слоев трения // Металлофизика и новейшие технологии. – 1994. – № 11. – С. 35 - 41.

14. Назаренко П.В., Полищук И.Е., Острица А.Е. Особенности структурных изменений в газотермических покрытиях при трении // Трение и износ. – 1996. – № 4. – С. 531 - 537.

15. Структурные изменения поверхностей трения газотермических покрытий / П.В. Назаренко, И.Е. Полищук, А.Е. Острица и др. // Порошковая металлургия. – 1999. – № 1 - 2. – С. 92 - 97.

16. Крагельский И.В. Триботехника: достижения, проблемы, перспективы. - Материалы всесоюз. науч.-техн. конф. "Теория трения, износа и смазки", Ташкент, 1976, с. 3 - 13.

17. Марковский Е.А., Кириевский Б.А. Изменение химического состава поверхностных слоев сплавов, деформированных трением. – В сб.: Проблемы трения и изнашивания. – Киев: Техніка, 1974. – № 6. – С. 105 - 112.

18. Костецкий Б.И., Носовский И.Г., Караулов А.К. и др. Поверхностная прочность материалов при трении. – Киев: Техніка, 1976. – 292с.

19. Колесниченко Л.Ф. Изменение структуры поверхностного слоя металлов при трении в связи с действием смазочных сред. – В кн.: Теория смазочного действия и новые материалы. – М.: Наука, 1965. – С. 52 - 56.

20. Осипов К.А. Аморфные и ультрадисперсные кристаллические материалы. – М.: Наука, 1972. – 72с.
21. Носовский И.Г. Влияние газовой среды на износ металлов. – Киев: Техніка, 1968. – 180с.
22. Костецкий Б.И., Топеха П.К., Носовский И.Г. Вторичные структуры на поверхностях трения и износ металлов. – В кн.: Износ и износостойкость: Антифрикционные материалы. – М.: Изд-во АН СССР, 1960, т.1. – С. 152 - 162.
23. Боуден Ф.П., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел. – М.: Машиностроение, 1968. – 543с.
24. Напара-Волгина С.Г., Орлова Л.Н., Скуратовский А.К. Коррозионные и триботехнические свойства материалов на основе нержавеющей стали марки Х18Н15 с присадками  $\text{MoS}_2$  и  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  // Порошковая металлургия. – 1999. – № 1 - 2. – С. 62 - 68.
25. Носовский И.Г., Щепетов В.В. Исследование трения и изнашивания некоторых диффузионных и детонационных покрытий в вакууме // Трение и износ. – 1983. – Т.4. – С. 796 - 800.
26. Износостойкость детонационных покрытий из порошков на основе никрома при сухом трении скольжения / Е.К. Фень, Р.А. Алфинцева, И.Г. Прихно, А.П. Рачек // Порошковая металлургия. – 1989. – № 6. – С. 86 - 89.
27. Горбань В.Ф., Бритун В.Ф., Косско И.А. Изменение состава и структуры газотермических хромовых покрытий при трении в результате контактного взаимодействия // Порошковая металлургия. – 1995. – № 5 - 6. – С. 80 - 85.
28. Буше Н.А., Копытько В.В. Совместимость трущихся поверхностей. – М.: Наука, 1981. – 127с.
29. Борисова А.Л., Туник А.Ю., Адеева Л.И. Антифрикционные газотермические покрытия из механической смеси порошков чугуна и фтористого кальция // Автомат. сварка. – 1999. – № 7. – С. 24 - 29.

30. Кадыров В.Х., Терентьев А.Е., Шведова Л.К. и др. Плазменные покрытия из магнетита и их использование в электролизных установках // Порошковая металлургия. – 1996. – № 5 - 6. – С. 52 - 56.
31. Носовский И.Г., Миронов Е.А., Стадниченко Н.Г. Исследование процессов деформирования и разрушения поверхностных слоев металлов при трении методом акустической эмиссии // Трение и износ. – 1982. – № 3. – С. 531 - 536.
32. Петров С.В., Сааков А.Г., Бояджян А.М. Восстановление металлизацией тяжело нагруженных дизельных коленвалов // Автомат. сварка. – 1999. – № 8. – С. 43 - 46.
33. Борисов Ю.С., Оликер В.Е., Астахов Е.А. и др. Структура и свойства газотермических покрытий из сплавов Fe-B-C и Fe-Ti-B-C // Порошковая металлургия. – 1987. – № 4. – С. 50 - 56.
34. Газотермические покрытия с подслоем из легкоплавких металлов / И.Л. Куприянов, Р.А. Азизов, В.А. Кот, Л.И. Севковская // Порошковая металлургия. – 1989. – № 2. – С. 27 - 30.
35. Чернега С.М. О механизме разрушения композиционных эвтектических покрытий при кавитации // Порошковая металлургия. – 1998. – № 7 - 8. – С. 36 - 43.
36. Харламов Ю.А., Будагьянц Н.А. Детонационно-газовые процессы в промышленности. – Луганск: Изд-во ВЛУ, 1998. – 223с.
37. Пашенко В.М. Обладнання для газотермічного нанесення покриттів. – К.:ІВЦ «Політехніка», 2001. – 416с.
38. Харламов Ю.А. Будагьянц Н.А. Основы технологии восстановления и упрочнения деталей машин. Учебное пособие в 2 т. Том 1. – Луганск: Изд - во Восточноукр. национ. ун - та им. В. Даля, 2003. – 496с.
39. Харламов Ю.А. Будагьянц Н.А. Основы технологии восстановления и упрочнения деталей машин. Учебное пособие в 2 т. Том 2. – Луганск: Изд - во Восточноукр. национ. ун - та им. В. Даля, 2003. – 480с.