

УДК 621.793.7

В.І. Копилов, І.В. Смирнов,
Д.О. Антоненко

АДГЕЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ І МІЦНІСТЬ ЗЧЕПЛЕННЯ ГАЗОТЕРМІЧНИХ ПОКРИТТІВ

Вступ

В інженерії поверхні накопичено досвід зі створення композиційних покриттів газотермічним напиленням з комплексом позитивних фізико-механічних характеристик для роботи в умовах дії високих температур, напруги, агресивних газових і рідких середовищ [1–3]. Інтенсифікуються дослідження покриттів, що формуються із складних сумішей металів, сплавів, кераміки, які містять, у тому числі, нанопорошки. Подальше напилення подібної порошкової суміші приводить до утворення структур покриттів із нанорозмірними складовими, певним чином розподілених за об'ємом, що забезпечує набуття абсолютно нових властивостей композицій [4–7].

Функціональні властивості покриттів, що утворюються в процесі напилення і подальшої термообробки, залежатимуть не лише від структури, що сформувалася, фазового і хімічного складу даного покриття, але також і від стану контактної зони, її міжфазної міцності, тобто адгезійних властивостей системи матриця–покриття. Фізико-хімічні процеси, що протікають безпосередньо при ударі частинок об поверхню, зумовлюють формування певної площі контакту і рівень міцності зчеплення, що відповідає цій площі.

При аналізі властивостей таких систем важливими залишаються питання визначення критичних умов осадження частинок на поверхню твердого тіла.

До теперішнього часу запропонований ряд фізичних і математичних моделей контакту напилюваних частинок з поверхнею матриці, які описують насамперед процеси деформації взаємодіючих тіл. Передбачаються різні стани системи частинка–основа, коли обидва тіла можуть перебувати в рідкому, високопластичному, сильнодеформованому, пластичному або слабдеформованому, або ж у твердому, недеформованому стані [8–10]. При цьому автори, роблячи виводи, що провідна роль у формуванні покриттів належить явищам пластичної

деформації, в той же час аналізують процеси лише в самій частинці, ігноруючи роль процесів у поверхневих шарах основи. Тим часом, взаємодія потоку частинок з поверхнею основи залежно від режимів обробки супроводжується різними явищами: а) напиленням, прилипанням частинок і формуванням покриття; б) відскоком частинок від поверхні; в) руйнуванням, ерозією самої поверхні основи.

При розгляді формування якісного покриття мається на увазі забезпечення необхідної адгезійної міцності, тобто максимального прилипання частинок, при цьому враховується умова мінімуму їх відскоку від оброблюваної поверхні. Процеси руйнування і ерозії поверхні – це теж окремі питання, які стосуються інших проблем, не пов'язаних із технологією нанесення покриття [10, 11].

Адгезійні і міцнісні властивості є найголовнішими характеристиками покриття, а також міжфазної контактної зони, і визначаються вони насамперед параметрами напилюваних частинок. Для досліджень поверхневих явищ, адгезійних характеристик, макро- і мікроструктури самого газотермічного покриття і перехідних шарів використовуються як експериментальні методи досліджень, так і різні теоретичні підходи [12–15]. Аналіз поверхневих властивостей, як правило, ведеться в двох напрямках, заснованих або на термодинамічних рішеннях [12, 16, 17], або на розрахунках електронного розподілу поблизу поверхні і розрахунку на цій основі поверхневої енергії [13, 18].

Отже, серед всього різноманіття технологічних умов актуальними залишаються дослідження фізики і механіки взаємодії напилюваних частинок різної дисперсності з поверхневими шарами основи, вироблення критеріїв для знаходження необхідних параметрів, що забезпечують реалізацію при газотермічному напиленні міцних адгезійних зв'язків.

Постановка задачі

Метою даної статті є дослідження адгезійних характеристик покриття і основи в умовах формування фізичної площі контакту при газотермічному напиленні з частинок різної грануляції із врахуванням мікрорельєфу поверхневих шарів, встановлення умов, при яких спостерігається прилипання частинок до основи і що є обов'язковою умовою досягнення високої конструктивної міцності зчеплення.

Аналіз адгезійних властивостей системи покриття—тверде тіло

Електронно-статистичний підхід. Найбільш точне рішення для оцінки адгезійних характеристик двох тіл, розділених зазором, можна отримати на основі електронно-статистичної теорії із залученням квантово-механічних методів [13], хоча не для всіх систем подібні розрахунки можна реалізувати.

В результаті взаємодії двох фаз (A і B), що конденсуються, виникає адгезія покриття до твердого тіла, термодинамічною мірою якої є питома робота адгезії [12–14]

$$W_{ad} = \sigma_A + \sigma_B - E_{мжф}, \quad (1)$$

де σ_A , σ_B — поверхневі енергії розділених контактуючих тіл (металів); $E_{мжф}$ — міжфазна поверхнева енергія, що дорівнює роботі утворення одиниці поверхні розділу при контакті тіл.

Енергія (робота) адгезії системи двох металів, розділених проміжком D , є надлишковою частиною поверхневої енергії цієї системи при віддаленні тіл у нескінченність і дорівнює роботі, яку необхідно витратити при збільшенні відстані між поверхнями від D до ∞ [13].

У певному наближенні такі підходи фізики твердого тіла можна застосувати і для випадку формування контакту і адгезійних зв'язків в умовах газотермічного (плазмового) напилення [15].

Із врахуванням того, що взаємодія здійснюється на активних центрах (насамперед на сходинках дислокацій), та з врахуванням просторової орієнтації і геометричних розмірів цих центрів (кута орієнтації відносно геометричної площини розділу α , висоти h_α , довжини L_α сходинки дислокації) аналогічно рівнянню (1) енергію адгезії для одного активного центра можна записати у вигляді рівняння [15]:

$$W_{ad}(D, \alpha) = E_{AB}(+\infty) - E_{мжф}(D, \alpha). \quad (2)$$

У рівнянні (2) перший доданок $E_{AB}(+\infty) = (\sigma_A + \sigma_B)h_\alpha L_\alpha$ — енергія вільних, невзаємодіючих поверхонь, орієнтованих під кутом α і нескінченно віддалених металів A і B , в області одного активного центра. Другий доданок є енергією системи основа—покриття (що має у вихідному стані зазор D_0), яка еквівалентна енергії віддалення покриття від основи зсувом у площині одного центра і зміщення вздовж

нормалі до нього. Міжфазна енергія границі розділу $E_{мжф}$ визначається за методом функціонала щільності (МФЩ), з використанням якого розв'язок можна отримати не для всіх систем [13].

Повна енергія адгезії залежно від величини зазору між контактуючими металами із врахуванням функції розподілу $\Phi(\alpha)$ і параметрів активних центрів, які визначаються структурою поверхонь, зумовленою фізико-хімічними процесами при плазмовому напиленні, описується виразом [13, 15]

$$E_{мжф}(D) = \int_0^{\pi/2} E_{ad}(D, \alpha) \Phi(\alpha) d\alpha. \quad (3)$$

Розв'язок рівняння (3) за відповідних початкових і граничних умов набуде вигляду

$$E_{мжф}(\xi) = E_{мжф} \left\{ 1 - \frac{\pi \xi}{4 \mu} - \frac{1}{4} \xi^2 + \frac{1}{16} \left(1 + \frac{3\pi}{4} \frac{1}{\xi} \right) \xi^3 - \frac{1}{30} \frac{\xi^4}{\mu} \right\}, \quad (4)$$

а міжфазна енергія — вигляду

$$E_{мжф} = E_{AB}(\infty) - E_{AB}(D_0) = 2/3 A (D_1 - D_0)^2. \quad (5)$$

У рівняннях (4) і (5) $\xi = D(D_1 - D_0)/(D_1 - D_0)$; $\mu = h_0/(D_1 - D_0)$; A — силова стала; D_0 — початкова величина зазору, яка відповідає мінімуму міжфазної енергії; D_1 — точка перегину

$$\left(\frac{d^2 E_{мжф}}{dD^2} \right)_{D=D_0} = 0.$$

Визначаючи міжфазну енергію $E_{мжф}(\xi)$, надалі за рівнянням (2) можна розраховувати і енергію адгезії.

Рівноважну адгезію можна оцінювати за допомогою сили або роботи, між якими існують певні співвідношення. Зв'язок між роботою і силою адгезії в умовах рівноважного процесу можна подати у вигляді [12–14]

$$W_{ad} = \int_0^D P_{ad}(D) dD \approx P(D)_{\max} D, \quad (6)$$

де W_{ad} , P_{ad} — робота і сила адгезії покриттів із розрахунку на одиницю площі контакту між покриттям і твердим тілом; D — радіус дії між-атомних зв'язків (зазор між контактуючими

поверхнями). Для встановлення зв'язку між роботою і силою адгезії необхідно знати закономірності, що визначають зменшення сил адгезії із зростанням зазору D , а також граничний розмір цього зазору, вище за який взаємодія між покриттям і поверхнею зникає. Із збільшенням зазору між контактуючими поверхнями сила адгезії зменшується від P_{ad} до нуля. Знаючи, що енергія адгезії – це функція відстані між контактуючими поверхнями, визначимо їх силу взаємодії у вигляді [12–14]

$$P_{ad}(D) = -\frac{\partial W_{ad}(D)}{\partial D}, \quad (7)$$

і далі, розв'язавши рівняння (4)–(7), отримаємо

$$P_{ad}(D) = \frac{W_{ad}(D_0)}{D_1 - D_0} \left\{ \frac{\pi}{4} \frac{1}{\mu} + \frac{1}{2} \xi_0^2 - \frac{3}{16} \left(1 + \frac{3\pi}{4} \frac{1}{\mu} \right) \xi_0^2 + \frac{2}{15} \frac{\xi_0^2}{\mu} \right\}. \quad (8)$$

Вираз для питомої міцності зчеплення матиме вигляд

$$\sigma_{зч} = \frac{P_{ad}(D)}{S_d} = \frac{1}{S_d} \frac{W_{ad}(D_0)}{D_1 - D_0} \times \left\{ \frac{\pi}{4} \frac{1}{\mu} + \frac{1}{2} \xi_0^2 - \frac{3}{16} \left(1 + \frac{3\pi}{4} \frac{1}{\mu} \right) \xi_0^2 + \frac{2}{15} \frac{\xi_0^2}{\mu} \right\}, \quad (9)$$

де S_d – фактична площа контакту.

Рівняння (9) описує максимальну міцність зчеплення, яка спостерігається при значеннях $\xi = \xi_0$. У свою чергу значення ξ_0 знаходяться з рівняння

$$\xi_0^2 - \frac{15}{16} \left(\mu + \frac{3\pi}{4} \right) \xi_0 + \frac{5}{4} \mu = 0. \quad (10)$$

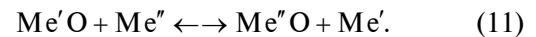
Отримані розв'язки в загальному випадку дадуть можливість зробити розрахунки значень енергії і сили адгезії, а також міцності зчеплення покриттів з основою щодо газотермічних покриттів.

Термодинамічний підхід. Для багатьох систем металів, коли йдеться про наплення кераміки, основні труднощі при знаходженні міцності зчеплення покриття з використанням електронно-статистичного підходу і методу фун-

кціонала щільності зумовлені труднощами визначення в рівнянні (2) міжфазної енергії $E_{мжф}(D)$.

Простіші розв'язки для оцінки адгезійних характеристик отримані при використанні термодинамічних підходів [16, 17].

Вважаємо, що в процесі газотермічного наплення частинки напилюваного металу (Me'') ударяються об поверхню основи ($Me'O$), і між ними відбувається реакція аналогічно розтіканню рідкої краплі на поверхні твердого тіла



Міжфазна енергія, яка є наслідком протікання даної реакції і створення нової системи, відповідно до рівняння (1) запишеться у вигляді

$$E_{мжф} = \sigma_{Me'O} + \sigma_{Me'} + \Delta Z. \quad (12)$$

У рівнянні (12), згідно з підходами В.Н. Єременка і Ю.В. Найдича [16, 17], повна робота реакції ($-\Delta Z$) є роботою адгезії, тобто

$$W_{ad} = -\Delta Z. \quad (13)$$

При цьому

$$W_{ad} = -RT \left[n' \ln \left(1 - \frac{\alpha_0}{n'} \right) + n'' \ln \left(1 - \frac{\alpha_0}{n''} \right) \right], \quad (14)$$

де α_0 знаходиться з рівняння для стандартної зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу ΔZ_T^0 відповідної реакції

$$\Delta Z_T^0 = -RT \ln \frac{\alpha_0^2}{(n' - \alpha_0)(n'' - \alpha_0)}. \quad (15)$$

У рівнянні (15) число молей оксиду і металу на одиниці площі контакту (відповідно n' , n'') залежить від їх молекулярної ваги і щільності.

Таким чином, розрахувавши ізобарно-ізотермічний потенціал реакції (15) в стандартних умовах, надалі можна визначити значення роботи адгезії і міжфазної енергії (рівняння (2) і (12)).

На рис. 1 наведено результати розрахунків роботи адгезії залежно від температури в контакті для конкретних систем (основа–покриття).

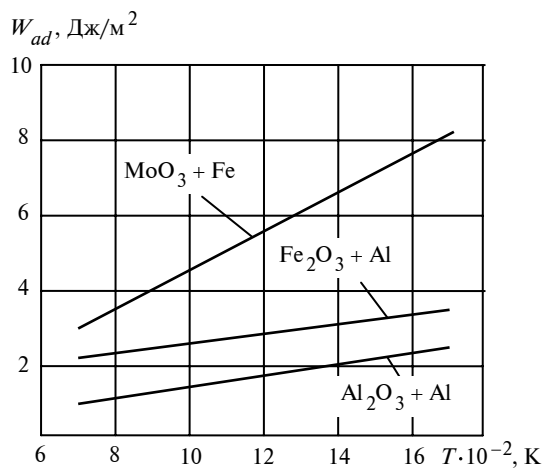


Рис. 1. Значення роботи адгезії залежно від температури в контакті для системи газотермічне покриття–основа

Підставивши значення роботи адгезії, обчисленої за рівнянням (14) і наведеної на рис. 1, в рівняння (8), можна оцінити силу адгезії, а надалі, відповідно, і міцність зчеплення покриття з основою.

На рис. 2 наведено орієнтовні розрахунки міцності зчеплення залежно від дистанції зближення (D) двох контактуючих поверхонь системи Fe (основа)–Mo (покриття) при газотермічному напиленні, при умовній температурі в контакті $T_k = 1400 \text{ К}$.

Як показує практика, максимально можливе зближення атомних поверхонь при газотермічному (плазмовому) напиленні знаходиться на рівні кількох сотень нанометрів і міцність зчеплення згідно з експериментальними даними буде в межах 50–100 мПа [1, 2], що підтверджується теоретичними даними, наведеними на рис. 2, а. Якщо забезпечити ідеальний контакт завдяки вживанню спеціальних технологій зближення до 10 нм і менше, то міцність згідно з теоретичними розрахунками різко зростає – в кілька сотень разів (рис. 2, б).

В той же час, необхідно відзначити, що не всі атоми поверхні і деформованої частинки утворюють міцні хімічні зв'язки. У самій частинці при ударній взаємодії існують три характерні зони, наближені до поверхні основи, такі, що відрізняються природою механічного активування, неоднорідним напруженим станом [3, 8, 19, 20]. При цьому значення фізичної площі контакту частинки з основою в середньому становить приблизно 20%. Проте необхідно пам'ятати, що основний вплив на адгезійну міцність у певних випадках надає актив-

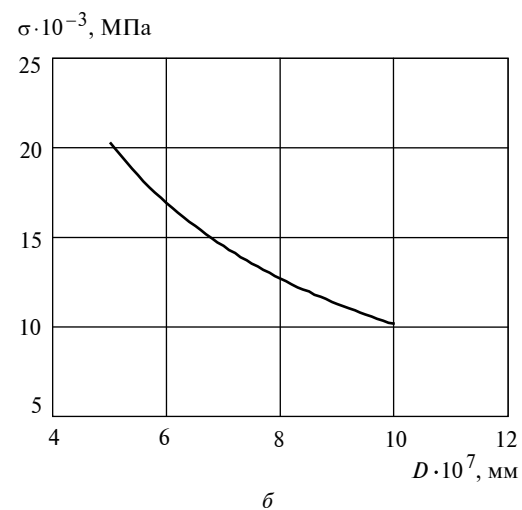
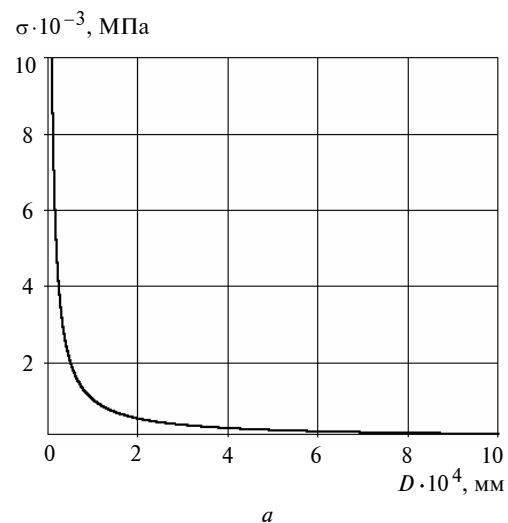


Рис. 2. Зміна міцності зчеплення газотермічного покриття з основою залежно від дистанції зближення взаємодіючих поверхонь в умовах звичайного (а) та ідеального (б) контактів

ність атомів самої поверхні. Отже, слід знати площу і число зв'язків на цій площі поверхні основного матеріалу, що беруть участь в утворенні фізичного контакту.

Формування фізичної площі контакту при газотермічному напиленні

Формування покриттів в умовах газотермічного напилення визначається сукупністю явищ у поверхневих шарах контактуючих систем, що приводять до встановлення міцних зв'язків на певній площі контакту. При цьому фізична модель взаємодії має враховувати основні параметри і фізико-механічні характеристики як напилюваних частинок, так і поверхневих шарів,

такі, як структура, дислокаційна будова, параметри ґраток, температура в контактi, мiцнiсть мiжатомних зв'язкiв.

Для аналізу поверхневих фiзико-хiмiчних процесiв i оцiнки адгезiї покриття в умовах газотермiчного напилення необхідно також знати площi контакту. Питанням динамiки зiткнення частинок з поверхнею основного матерiалу i утворення певної площi контакту присвячено ряд праць [2, 3, 8, 9]. У теоретичних дослідженнях враховується, що будь-яка реальна поверхня твердого тiла в багатьох випадках є рельєфом у виглядi мiкрохвиль i мiкровиступiв, сумiрних з розміром напилюваних сферичних частинок, хоча в реальних умовах – це тi, що мають неправильну форму [2]. Кiнцева форма пластичної частинки, яка закрiпилася на поверхнi, зазвичай має вигляд диска. Данiй формi розплющеної частинки в зарубiжнiй, а останнiм часом i у вiтчизнянiй лiтературi вiдповiдає термiн “splate” [6, 21, 22].

У перелiчених вище публiкацiях при розглядi взаємодiї тiл основна роль вiдводиться процесам у самiй частинцi, а про деформацiю безпосередньо основи згадується побiчно. В той же час, як вже наголошувалося вище, при газотермiчному напиленнi можливі рiзні варіанти, при яких здiйснюється контакт частинок з оброблюваною поверхнею: вiдскок частинок вiд основи, деформацiя (частинки i основи), ерозiя основи. При ударнiй взаємодiї можлива деформацiя поверхневих шарiв основи на глибину 1–4 мкм (з ерозiєю або без неї вiдповiдного об'єму матерiалу) [11, 23, 24]. Про деформацiю основи повiдомляється i в зарубiжних статтях, що розглядають температурний i напружений стан у частинках, якi розплющуються (“splate”) [21, 22].

Деформацiя основи необхідна насамперед для активацiї процесу адгезiйної взаємодiї i створення мiцних зв'язкiв на певнiй площi контакту. В умовах високої контактної температури i високого тиску атоми частинок матерiалу, що перебуває у високопластичному або навіть розплавленому станi при газотермiчному напиленнi, вважаються активованими i готовими вступити в хiмiчну взаємодiю [25]. В той же час, для атомiв поверхнi основи потрібні певні умови для їх активацiї. Отже, не для всiх технологiчних режимiв напилення акт “активацiя поверхнi” є очевидним, i для пiдготовки поверхневих шарiв при осадженнi покриття деформацiя в цьому випадку є необхідною. Важливо вiдзначити, що в деформацiйний процес мо-

жуть бути залученими лише кiлька атомних приповерхневих шарiв, що з практичної точки зору є бiльш оптимальним рiшенням.

Таким чином, необхідною умовою для осадження покриття є певна мiра деформацiї як мiкрорельєфу (поверхнi основи), так i напилюваних частинок, якщо в цьому випадку можлива реалiзацiя мiцних хiмiчних зв'язкiв мiж атомами основи на активних центрах поверхнi основного матерiалу.

Площа фiзичного контакту, за якою можна розрахувати мiцнiсть зчеплення всього покриття i основи, оцiнена на пiдставi моделi ударної взаємодiї частинок напилюваного матерiалу з поверхнею твердого тiла. Детальний опис виведення робочого рiвняння для площi фiзичного контакту F_{ϕ} наводиться в рядi праць [2, 26]. Фiзична модель враховує такі параметри напилення, як швидкiсть газового потоку, швидкiсть i розмір частинок, а також величину зони гальмування в поверхнi основи, що має iстотне значення для ультрадисперсних частинок i надзвукових швидкостей плазмового потоку. Функцiональна залежнiсть фiзичної площi контакту враховує спiввiдношення геометричних параметрiв напилюваних частинок i мiкрорельєфу поверхневих шарiв основного матерiалу, їх фiзико-механiчні властивостi. Отриманий розв'язок має вигляд

$$F_{\phi} = B_1 (F_n B_2)^{\frac{n}{n+1}} \Phi(t) \sin \alpha (u N_{\phi} m Z)^{\frac{n}{n+1}} \times \exp\left(-\frac{Q_{ac}}{(n+1)kT}\right), \quad (16)$$

де

$$\Phi(t) = \int_0^t \frac{\sin^n Z t dt}{\left(1 - \frac{u}{HZ} \sin Z t\right)^{n/2}}. \quad (17)$$

У виразах (16), (17) $Z = \sqrt{2\pi R_{\phi} \sigma_T^n / m}$; N_{ϕ} – число частинок, що контактують у процесi удару об поверхню; B_1 , B_2 – експериментальні сталі; $n = 3-5,5$ для металiв; σ , t , T – напруга, час, температура в зонi контакту; α – кут атаки; F_n – номiнальна площа контакту (повна оброблювана поверхня); σ_T – напруга текучостi; Q_{ac} – енергiя активацiї деформацiйного процесу, що контролює швидкiсть; σ_T^d – ди-

намічна межа текучості, яка зазвичай дорівнює $(3-5)\sigma_T$ оброблюваного матеріалу; H – поточне значення висоти мікроступу; u – швидкість частинок; R_q – радіус напилюваної частинки.

Інтеграл (17) має аналітичний розв'язок для певних значень показника напруги n ; у статті прийнято $n = 4$.

Задаючись різними параметрами частинок і мікрорельєфу поверхні, згідно з рівнянням (16) можна отримати важливу залежність відносної площі фізичного контакту $\bar{F}_\phi = F_\phi / F_n$ від швидкості падаючих частинок, часу удару, інших фізичних і технологічних параметрів, а надалі також відповідну цій площі міцність зчеплення покриття з основою [26].

Умови формування міцних зв'язків покриття з основою

На відміну від підходів термодинамічного (рівняння (14)) і електронно-статистичного (рівняння (4)–(8)), коли первинний акт хімічної взаємодії пов'язаний з перенесенням електронів, роботу адгезії для випадку газотермічного напилення за умови визначення фізичної площі контакту можна оцінити за більш спрощеною моделлю.

У загальній постановці питання можна вважати, що процес утворення з'єднання при ударній взаємодії частинок пов'язаний з розривом або дисоціацією хімічних зв'язків атомів поверхні твердого тіла і є термофлуктуаційним, коли здійснюється перегрупування атомів твердого тіла і встановлюється енергетично найбільш вигідний далекий і ближній порядок.

Оцінка адгезії частинок можлива при знанні площі фізичного контакту, що визначається за рівнянням (16), яке описує процес формування покриття протягом певного часу за рахунок удару частинок об поверхню. У процесі високотемпературної і високошвидкісної ударної взаємодії здійснюється термомодеформаційна активація і перехід групи атомів в активований стан за рахунок внутрішньої енергії коливань атомів у твердому тілі. Хімічна взаємодія відбувається і локалізується на цій поверхні (F_ϕ) в місцях із найбільшою енергією.

Врешті-решт, міцність адгезійного зв'язку матеріалів на контактній площині характеризується роботою адгезії, яку треба витратити на розрив атомних зв'язків. Зрозуміло, що вели-

чина адгезії і, відповідно, міцність зчеплення залежать від кількості таких зв'язків між контактуючими тілами на одиницю площі фізичного контакту (рівняння (16)). Кількість атомних зв'язків, необхідних для реалізації міцної хімічної взаємодії на активних центрах, визначається згідно з положенням хімічної кінетики і теорією абсолютних швидкостей реакцій за рівняннями, що описує тривалість реакції [1, 20]

$$t = \frac{1}{\nu} \ln \left(\frac{N_0}{N_0 - N_a} \right) \exp \left(\frac{U_{ac}}{k T_k} \right), \quad (18)$$

а також

$$\frac{dN_a}{dt} = (N_0 - N_a) \nu \exp \left(- \frac{U_{ac}}{k T_k} \right), \quad (19)$$

де $N_a(t)$ – число атомних зв'язків із загального числа атомів N_0 , що вступили в хімічну взаємодію і забезпечили за час контакту t міцні адгезійні зв'язки; ν – частота коливань атомів або переміщення дислокацій; U_{ac} – енергія активації, залежна від механізмів і умов активації атомів поверхні; T_k – температура в контакті; k – стала Больцмана.

Роботу адгезії можна визначити за площею контакту F_ϕ , енергією одиничного зв'язку між атомами E_a і числом атомних зв'язків на цій площі згідно з виразом

$$A_{ad}(t) = \int_{F_\phi} N_a(t) E_a dF_\phi. \quad (20)$$

Як видно з рівняння (16), площа контакту F_ϕ є складною функцією багатьох параметрів, і розв'язати рівняння (20) можна лише чисельно. У зв'язку з цим роботу адгезії знайдемо за значеннями відносної площі фізичного контакту $\bar{F}_\phi = F_\phi / F_n$.

В остаточному вигляді вираз для роботи адгезії із врахуванням рівнянь (16), (20) має вигляд

$$A_{ad} = E_a N_0 \bar{F}_\phi \left\{ 1 - \exp \left[-\nu(t - t_0) \exp \left(- \frac{U_{ac}}{k T_k} \right) \right] \right\}. \quad (21)$$

Проаналізуємо основні параметри, що входять у рівняння (21).

Насамперед відзначимо, що температурні поля в зоні контакту при газотермічному напиленні описуються не простими залежностями і розглядалися в ряді публікацій [1–3, 27]. Але для орієнтовного розрахунку можна взяти середні сталі значення температури в міжфазній зоні впродовж часу контакту при напиленні.

Тоді число атомів після інтегрування рівняння (19) за умови постійної температури в контактні T_k можна записати у вигляді

$$N_a = N_0 \left\{ 1 - \exp \left[-v(t - t_0) \exp \left(-\frac{U_{ac}}{kT_k} \right) \right] \right\}. \quad (22)$$

У виразах (21) і (22) початковий час для початкової площі контакту становив $t_0 = 0$.

Частоту коливань атомів основи v в рівняннях (18)–(22) можна обчислити за формулами [20, 28]

$$v = \left(\frac{9}{4\pi} \frac{\rho_w}{m_{1w}} \frac{c_l^3 c_t^3}{2c_l^3 + c_t^3} \right)^{1/3},$$

$$c_l^2 = \frac{E_w}{\rho_w} \frac{1 - \mu}{(1 + \mu)(1 - 2\mu)}, \quad (23)$$

$$c_t^2 = \frac{E_w}{2\rho_w(1 + \mu)},$$

де E_w , ρ_w , m_{1w} – модуль пружності, густина і маса одного атома матеріалу основи; c_l , c_t – швидкості поздовжньої і поперечної звукових хвиль; μ – коефіцієнт Пуассона.

Дуже важливий параметр у рівняннях (21), (22) – енергія активації U_{ac} – розглядався в ряді праць. Значення її згідно з дослідженнями еквівалентне половині енергії зв'язку атомів у решітці [1, 29].

Проте до розгляду питань утворення з'єднання і розриву зв'язків можна підійти з погляду на термофлукуаційну теорію міцності, розвинену Я.І. Френкелем [30]. У момент схоплювання частинок з основою відбувається локальне підвищення активності твердої підложки під дією ударного тиску частинок, а також навантаження міжатомних зв'язків і зниження активційного бар'єру на величину ΔU_{ac} [1, 2].

У нашому випадку для конкретних обчислень за рівнянням (22) заздалегідь проведемо аналіз залежності числа атомних зв'язків N_a

(рівняння (21)) від таких важливих параметрів, як температура в зоні контакту T_k і енергія активації U_{ac} . Згідно з розрахунками активаційний об'єм, який визначався за залежністю $Q = f(\sigma)$, становить $\gamma = 122 \cdot 10^{-23}$ см³, енергія активації пластичної деформації мікрорельєфу для ненавантаженого матеріалу – $Q_0 = 285$ кДж/моль [2]. При цьому зменшення енергії активації в умовах динамічної дії в контакт при ударі частинок об поверхню основи, згідно з кінетичною теорією руйнування, становить $U_{ac} = \gamma \sigma_k$. На рис. 3 наведено дані по числу зв'язків N_a залежно від контактної температури при таких значеннях параметрів: $N_0 = 2 \cdot 10^{15}$ см⁻²; $v = 7 \cdot 10^{12}$ с⁻¹; $t = 10^{-7}$ с. При обчисленні енергії активації за рівнянням $U_{ac} = Q_0 - \Delta U_{ac}$ використовуються такі значення фізичних параметрів: $Q_0 = 274,4$ кДж/моль; $\Delta U_{ac} = \gamma \sigma_k \approx 110$ кДж/моль і $U_{ac} \approx 160$ кДж/моль.

Як впливає з наведених на рис. 3 результатів, число атомних зв'язків змінюється на три порядки при зміні температури в контактні від 1000 до 1700 К для вибраної енергії активації.

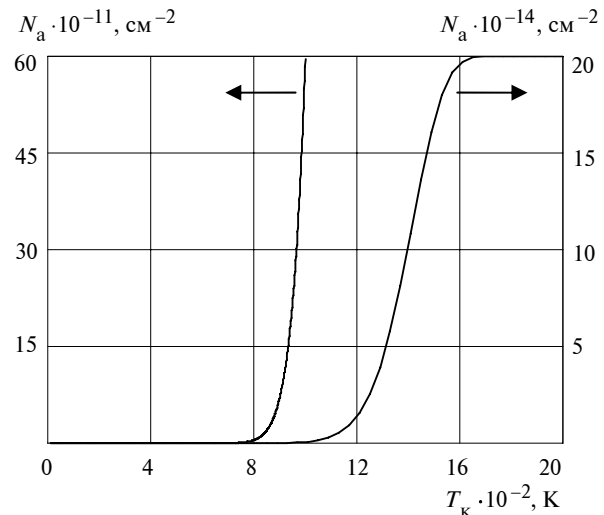


Рис. 3. Залежність числа атомних зв'язків від температури в зоні контакту при газотермічному напиленні

У свою чергу енергія активації згідно з флукуаційною (кінетичною) теорією залежить від напруги при ударі частинок об поверхню твердого тіла. На рис. 4 показано зміну числа зв'язків залежно від енергії активації в діапазоні контактної температури 1300–1700 К.

Використовуючи отримані результати для числа зв'язків N_a (див. рис. 3, 4) і значення фізичної площі контакту, визначеної за рівнянням (16) [26], можна обчислити роботу адгезії за рівнянням (21) і, відповідно, міцність зчеплення покриття до основи за рівнянням (9).

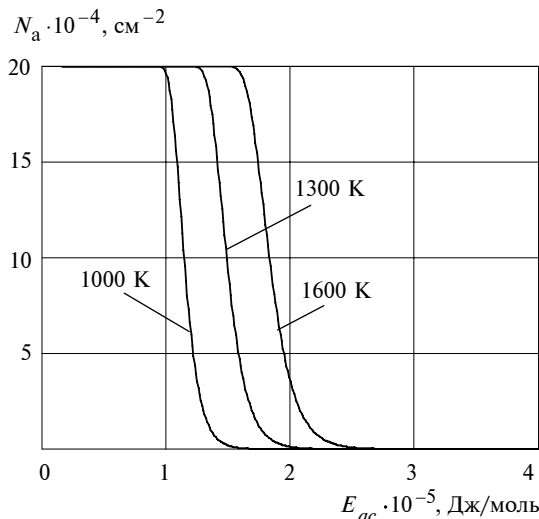


Рис. 4. Залежність числа атомних зв'язків від енергії активації при різних температурах у зоні контакту частинок і основи

На рис. 5 наведено значення роботи адгезії A_{ad} у вигляді залежностей від температури, а на рис. 6 – від швидкості зіткнення U_a молібденових частинок у контакті із залізною основою для відповідних значень енергій: енергії зв'язку атомів в основі $E_a = 414$ кДж/моль і енергії активації процесу утворення з'єднання $U_{ac} \approx 160$ кДж/моль, знайденої у рамках кінетичної теорії міцності.

Для опису роботи адгезії U_{ad} залежно від швидкості (рис. 6) використано дані про площу фізичного контакту (рівняння (16)) [26].

З рис. 5 і 6 (крива 1) випливає, що при температурах у контакті, що наближаються до 1600 К, робота адгезії значно перевищує теоретично знайдені значення адгезії за рівняннями (14), (15) (див. рис. 1). Отже, мабуть, треба вважати, що насправді середня температура в контакті керує процесами активації встановлення міцних зв'язків, а не є миттєвою, яка може досягати кількох тисяч градусів [27].

В той же час, процесам адгезії протистоять сили, які прагнуть відірвати частинку від основи. До такої сили належить насамперед сила пружного відскоку $W_{пр}$ [20]. Якщо робота ад-

гезії (U_{ad}, A_{ad}) перевищує енергію пружного відскоку $W_{пр}$, то частинка залишається прикріпленою до поверхні.

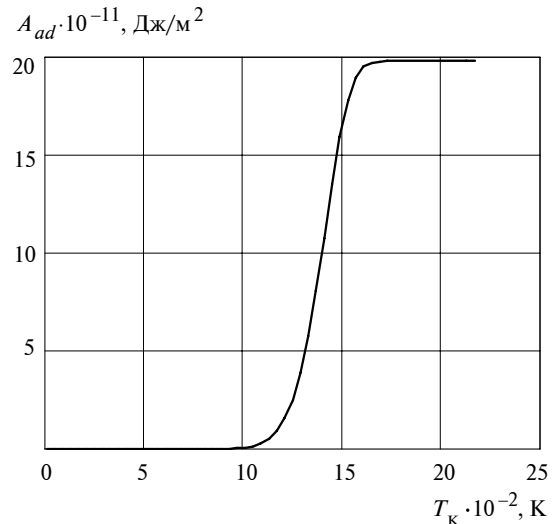


Рис. 5. Значення роботи адгезії A_{ad} частинок молібдену до залізної основи залежно від температури

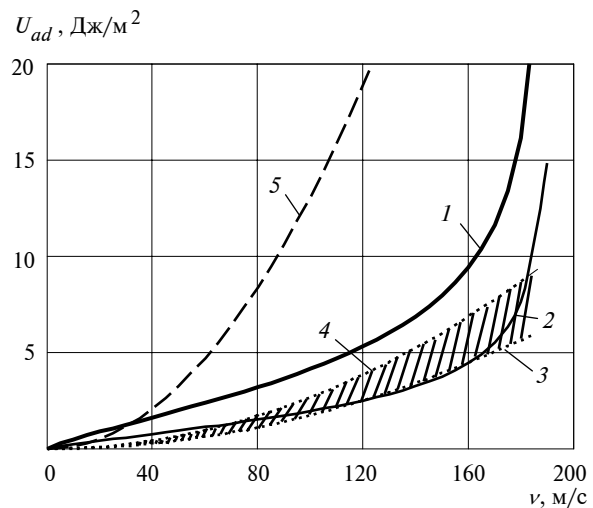


Рис. 6. Зміна роботи адгезії U_{ad} залежно від швидкості частинок молібдену відповідного діаметра в умовах газотермічного (плазмового) напилення (криві 1 і 2) і енергії пружного відскоку (заштрихована зона між кривими 3 і 4); крива 5 – енергія пружного відскоку для холодних частинок

У цьому випадку умова прикріплення частинки до основи масою m при швидкості u , згідно з працею [20], записується у вигляді

$$U_{ad} > W_{пр} = \frac{mu^2 E_d}{2 E_p} \quad (24)$$

У рівнянні (24) модуль пружності матеріалу частинки E_p значно перевищує коефіцієнт пластичності $E_d = 11,4\sigma_T$, де σ_T – межа текучості матеріалу частинки при відповідній температурі при розтягуванні. Величина $W_{пр}$ істотно залежить від коефіцієнта пластичності, що змінюється з температурою. Крива 1 для роботи адгезії і крива 3 для пружної енергії стосуються частинок, що перебувають у високопластичному (передплавильному) стані, а криві 2, 4 – відповідно частинок при нижчих температурах, тобто які перебувають у менш пластичному стані.

На рис. 6 заштрихована зона між кривими 3 і 4 є значеннями енергії пружного відскоку для робочого діапазону температур. У разі високопластичних частинок робота адгезії (крива 1) перевищує роботу пружного відскоку, і, отже, можна говорити про добру адгезію (прилипання) частинок до основи. Так, при швидкості частинок $u = 160$ м/с, діаметрі частинок до удару $d = 30$ мкм енергія адгезії $U_{ад}$ набуває значень у межах 9 Дж/м², а енергія пружного відскоку – в межах $W_{пр} = (4-7)$ Дж/м². Для частинок з меншою температурою енергія адгезії не перевищує енергію пружного відскоку, і, отже, зчеплення повинне забезпечуватися іншими механізмами, наприклад механічним заклинюванням. В той же час, як видно з рис. 6, при швидкостях, що перевищують 180 м/с, енергія адгезії вже істотно перевищує пружну енергію в даному діапазоні, і можна говорити про добре зчеплення. Крива 5 на рис. 6, для порівняння, описує зміну пружної енергії для холодних частинок, коли адгезійне прилипання неможливе.

Отже, умова (24) для певних режимів напilenня і при відповідних параметрах частинок може дотримуватися, і частинки прилипають до основного матеріалу. Діапазон енергій, що знаходиться вище заштрихованої зони на рис. 6, відповідає тим параметрам напilenня, коли забезпечується зчеплення частинок.

З іншого боку, в разі повного змочування робота адгезії має бути більша роботи когезії $W_{ког}$ – міцності напильованого матеріалу σ_B [12], тобто умова утворення міцного контакту має вигляд $A_{ад} \geq W_{ког} \approx f(\sigma_B)$. З іншого боку,

процес взаємодії частинок із поверхнею при певних умовах може супроводжуватися руйнуванням, ерозією цієї поверхні, як це наведено в праці [11].

Таким чином, між енергіями адгезії, когезії і ерозії існує взаємозв'язок, який може описуватися різними критеріальними співвідношеннями. У загальному випадку умова, при якій реалізується процес прилипання – утворення міцних зв'язків частинок з оброблюваною поверхнею, повинна враховувати всі можливі альтернативні варіанти контактної взаємодії – пружний відскок, ерозію основи, а також когезійну міцність сформованого покриття.

Висновки

Обов'язковою умовою досягнення високої міцності зчеплення є формування адгезійної контактної зони. У розрахунках за рівняннями (8), (16), (22) необхідно враховувати істотне зниження рівня енергії активації утворення з'єднання, що має термоактиваційну природу і, відповідно, залежну не лише від температури в контакті, але і від тиску при ударі, що забезпечує підвищення адгезійних характеристик.

Запропоновані умови можуть бути критеріями для аналізу встановлення міцних зв'язків при ударній взаємодії в процесах газотермічного напilenня на основі порівняльної оцінки енергій адгезії і енергії пружного відскоку.

Прилипання (зчеплення) може бути забезпечене при виборі відповідних технологічних параметрів напilenня із врахуванням різних можливих варіантів при контактній взаємодії – пружний відскок, ерозія основи, а також рівень когезійної міцності сформованого покриття.

Перспективним у напрямі досліджень адгезійних характеристик при газотермічному напilenні є оцінка ролі безпосередньо міжфазної зони, насамперед дислокаційної структури приповерхневих шарів. Відповідні теоретичні дослідження можуть бути підкріплені експериментальними даними, отриманими фізичними методами досліджень. Передбачається зробити порівняльні оцінки адгезійних характеристик з параметрами внутрішнього тертя, зумовленого процесами на поверхні і в міжфазній зоні і пов'язаного з точковими дефектами, дислокаціями, домішковими атомами.

В.И. Копылов, И.В. Смирнов, Д.А. Антоненко

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА И ПРОЧНОСТЬ
СЦЕПЛЕНИЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Предложено несколько подходов для оценки энергии адгезии взаимодействующих поверхностей при газотермическом напылении, прежде всего термодинамический и электронно-статистический. Проведен анализ и рассчитаны основные физические параметры, отвечающие за повышение числа атомных связей, которые принимают участие в процессе контактного взаимодействия атомов основы и частиц, а также за повышение адгезионной прочности с использованием теории химической кинетики.

V.I. Kopylov, I.V. Smyrnov, D.OO. Antonenko

ADHESIVE PROPERTIES AND COHESIVE RESISTANCE OF THERMAL SPRAYED COATINGS

In this paper, we propose several approaches for estimation of adhesion energy of cooperating surfaces at thermodynamic and electron-statistical plasma spraying. We also analyze and calculate basic physical parameters, responsible for increasing a number of atomic bonds and adhesive strength by using the theory of chemical kinetics. These atomic bonds participate in contact interaction of the basis atoms and corpuscles.

1. *Кудинов В.В., Бобров Г.В.* Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. — М.: Металлургия, 1992. — 432 с.
2. *Максимович Г.Г., Шатинский В.Ф., Копылов В.И.* Физико-химические процессы при плазменном напылении и разрушении материалов с покрытиями. — К.: Наук. думка, 1983. — 264 с.
3. *Харламов Ю.А.* Научные и технологические основы детонационно-газового напыления покрытий: Автореф. дис. ... док. техн. наук: К., 1995. — 33 с.
4. *Руденская Н.А., Шнейкин Г.П., Копысов В.А.* Плазменные покрытия на основе оксидов TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ с аморфно-кристаллической структурой // *Материалы, технологии и оборудование для упрочнения и восстановления деталей машин.* — VII "Технопринт", 2003. — С. 78–80.
5. *Состояние и перспективы создания композиционных порошков и покрытий с наноразмерными ингредиентами / Ф.И. Пантелеенко, Ф.Г. Ловшенко, А.В. Рогачев и др.* // Там же. — С. 14–15.
6. *Влияние керамических нанодисперсий на форму сплэтов при плазменном напылении подслоев теплозащитных покрытий // О.П. Солоненко, В.А. Полубояров, А.Е. Лапин и др.* / Матер. Второй Всероссийской конф. по наноматериалам. — Новосибирск. — "НАНО 2007", 2007. — 235 с.
7. *Зенкин Н.А., Копылов В.И.* Повышение эксплуатационных характеристик композиционных материалов путем оптимизации упрочняющих технологий. — К.: Гол. спец. ред. літ. мовами нац. меншин України, 2002. — 272 с.
8. *Гасин Д.А., Урюков Б.А.* Динамика взаимодействия жидкой частицы с поверхностью // *Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук.* — 1988. — Вып. 3, № 16. — С. 95–100.
9. *Харламов Ю.А.* Напряжения на поверхности детали при соударении с расплавленной частицей // *Физ.-хим. обработка материалов.* — 1990. — № 6. — С. 80–85.
10. *Буравова С.Н.* О механизме эрозионного износа под действием потока частиц // *Теор. и exper. проблемы взаимодействия частиц с поверхностью.* — К.: Ин-т сверхтвердых материалов НАН Украины, 1988. — С. 34–42.
11. *Копылов В.И., Смирнов И.В., Морозов Е.В.* Критерий перехода от процесса эрозии к напылению при ударном взаимодействии частиц с поверхностью материалов // *Пробл. техники.* — 2004. — № 3. — С. 11–18.
12. *Зимон А.Д.* Адгезия пленок и покрытий. — М.: Химия, 1977. — 352 с.
13. *Ухов В.Ф., Кобелева Р.М., Дедков Г.Д., Темроков А.И.* Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов. — М.: Наука, 1982. — 140 с.
14. *Аппен А.А.* Температурустойчивые неорганические покрытия. — Л.: Химия, 1967. — 239 с.
15. *Копылов В.И., Швайка А.М.* Анализ адгезионных свойств системы покрытие–матрица // *Получение и применение защитных покрытий.* — Л.: Наука, 1987. — С. 5–8.
16. *Еременко В.Н., Найдич Ю.В.* Исследование смачивания жидкими металлами твердых поверхностей тугоплавких оксидов // *ЖФХ.* — 1959. — 32, № 6. — С. 1238–1245.
17. *Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении / Под ред. Ю.В. Найдича: АН УССР. Ин-т пробл. материаловедения им. И.Н. Францевича.* — К.: Наук. думка, 1991. — 280 с.
18. *Василевский М.И.* К расчету адгезии в системах металл–металл и металл–диэлектрик // *Поверхность. Физика, химия, механика.* — 1985. — № 1. — С. 32–39.

19. Солоненко О.П., Федорченко А.И. Теплофизика и гидродинамика взаимодействия расплавленной частицы с основой при газотермическом нанесении покрытий // Теор. и экспер. проблемы взаимодействия частиц с поверхностью. – К.: Ин-т сверхтвердых материалов НАН Украины, 1988. – С. 15–25.
20. Урюков Б.А., Ткаченко Г.В. Теоретическая модель сцепления пластичной частицы с основой при высокоскоростном соударении // Порошк. металлургия. – 2009. – № 3-4. – С. 57–73.
21. Morks M.F., Tsunekawa Y., Okumiya M., Shoeib M.A. Splat Microstructure of Plasma Sprayed Cast Iron With Different Chamber Pressures // J. of Thermal Spray Technology. – 2003. – 12(2). – P. 282–289.
22. Watanabe M., Kishimoto S., Xing Y. et al. Evaluation of Strain Field Around Impacted Particles by Applying Electron Moirer Method // J. of Thermal Spray Technology. – Mid-December 2007. – 16(5–6). – P. 940–946.
23. Вайстух П.М., Слепуха В.Т. О роли пластической деформации при плазменном напылении. – ФХОМ. – 1971. – № 2. – С. 47–52.
24. Астахов Е.А. Научно-технологические основы управления свойствами детонационных покрытий: Автореф. дис. ... док. техн. наук. – К., 2005. – 33 с.
25. Черноиванов В.И., Каракозов Э.С. Физико-химические процессы образования соединения при напылении порошковых материалов // Сварочное производство. – 1984. – № 1. – С. 2–5; № 2. – С. 10–14.
26. Копылов В.И., Смирнов И.В. Особенности формирования контактной зоны при плазменном напылении порошковых материалов различной дисперсности // Пробл. техники. – 2007. – № 4. – С. 69–83.
27. Иванов Е.М., Копылов В.И. Влияние физических свойств частиц и матрицы на адгезию при газотермическом напылении // ФХММ. – 1990. – № 3. – С. 83–90.
28. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. – М.: Наука, 1979. – 942 с.
29. Каракозов Э.С., Шоршоров М.Х. О понятии энергии активации топохимической реакции между материалами в твердой фазе // ФХОМ. – 1971. – № 4. – С. 94–100.
30. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. – М.: Наука, 1974. – С. 130–138.

Рекомендована Радою
зварювального факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
30 листопада 2009 року