

ПРИМЕНЕНИЕ ДЕТОНАЦИИ В ГАЗАХ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

*Ю. А. Харламов, М. Х. Шоршоров, В. В. Кудинов,
О. В. Гусев, Б. Л. Рябошапка
(Ворошиловград, Москва)*

В настоящее время наряду с известными методами нанесения покрытий распылением — плазменным, газоплазменным, электродуговым — все большее применение находит детонационный способ. Высокая скорость частиц при детонационном нанесении покрытий, в 5—10 раз превышающая скорость в других процессах, создает благоприятные условия для получения покрытий различного назначения. Детонационные покрытия успешно применяются для повышения износостойкости и жаростойкости поверхностей, для защиты от коррозии, для придания магнитных свойств и пр. [1—5]. Особенно широкое применение детонационное напыление получило в авиастроении для упрочнения деталей газотурбинных двигателей. В данной работе приведены результаты исследований взаимодействия частиц порошка с продуктами детонации и некоторые закономерности формирования детонационных покрытий. Экспериментальные исследования выполнялись на газовой установке со смесью ацетилена с кислородом в соотношении 1:1,25.

Взаимодействие частиц порошка с продуктами детонации. Сущность процесса детонационного напыления заключается в использовании энергии детонационного сгорания газовых смесей для нагрева и сообщения высокой скорости (до 1000 м/с) частицам порошка наносимого материала. Можно полагать, что облако частиц порошка не влияет непосредственно на структуру газодинамической ударной волны, предшествующей фронту воспламенения смеси, поскольку ее толщина мала по сравнению с размерами отдельных частиц, а объемная концентрация частиц порошка не превышает 0,01. Поэтому считали, что нагрев частиц и ускорение осуществляются продуктами детонации.

Скорости частиц оценивались по известной методике напыления на вращающиеся диски. Высокая окружная скорость измерительного диска (125 м/с) позволила уменьшить расстояние между ступенями диска до 20 мм. Величина смещения напыленных частиц, относительно оси отверстия в первой ступени диска измерялась с помощью микроскопа МПБ-2. Поскольку частицы используемых порошков имеют значительный разброс по размерам и форме, а поток продуктов детонации является нестационарным, скорость частиц по длине импульсного двухфазного потока неравномерна и по мере удаления от его начала падает. Поэтому в опытах формировалась средняя скорость частиц. Результаты измерения скорости частиц порошка приведены на рис. 1. По мере увеличения расстояния S от открытого конца ствола до исходного положения навески порошка покрытия скорость частиц сначала растет, а затем понижается.

Увеличение длины ствола L с 1800 до 2500 мм привело к росту скорости частиц меди размером 20—40 мкм, так как в этом случае более умеренно падает скорость продуктов сгорания за фронтом детонационной волны (рис. 1, 1, 2). Навески порошка (100 мг) укладывались на стенку горизонтально расположенного ствола. При расположении навесок порошка в центре ствола на тонкой полочке обеспечивается возможность более равномерного распределения частиц и резкого возрастания достигаемой ими скорости. Увеличение дозы порошка в

этих опытах с 50 (кривая 3) до 100 мг (кривая 4) приводит к незначительному уменьшению скорости частиц.

Характер ускорения частиц определяется также и их формой, поскольку частицы с большими отклонениями от сферической формы имеют больший коэффициент аэродинамического сопротивления. Так, частицы меди неправильной формы ускоряются более интенсивно по сравнению с округлыми частицами Мо размером $4\div 12$ мкм (навеска 50 мг) (кривая 5). Не следует при этом исключать также роль более интенсивного формоизменения частиц меди вследствие оплавления и возможного дробления при полете.

Частицы Al с исходным размером 100—240 мкм (навеска 60 мг) достигают максимальных скоростей на меньшей длине участка разгона, что объясняется их малой плотностью и возможностью быстрого оплавления и дробления на более мелкие фракции (кривая 6)¹. Одновременно с ускорением частицы порошка интенсивно нагреваются продуктами детонации. Предполагали, что главную роль при этом играет конвективный теплообмен. Сфероидизация частиц меди размером 20 мкм вследствие достижения ими температуры плавления при напылении в воду из ствола длиной 1800 мм начинает наблюдаться при исходном расстоянии частиц от среза ствола $S=500$ мм и резко растет при увеличении этого расстояния, что связано с соответствующим измерением времени пребывания порошка в горячих продуктах детонации. Подобные закономерности обнаружены и при измерении процентного соотношения частиц различных фракций порошка никеля с ростом расстояния S [6].

Экспериментальная оценка взаимодействия материалов. Главную роль в механизме формирования покрытий при плазменном напылении играет термическое взаимодействие между напыляемыми частицами и подложкой или предварительно напыленными слоями (как показано в [7], изменение скорости частиц при плазменном напылении в доступном диапазоне практически не влияет на кинетику химического взаимодействия). При детонационном напылении следует ожидать интенсификации роли механических факторов в формировании покрытий.

Для экспериментального изучения и предварительного анализа процессов взаимодействия материалов при детонационном напылении в данной работе была исследована возможность образования соединения между металлами, окислами, графитом и тугоплавкими соединениями (см. таблицу). Чтобы свести к минимуму влияние шероховатости напыляемой поверхности, поверхность образцов перед напылением полировали до $\nabla 12\text{—}\nabla 13$. Напыление проводилось при помощи ствола длиной 1800 мм. Навеска порошка исследуемого материала ~ 100 мг закладывалась в ствол на расстоянии 300 мм от его среза (за исключением некоторых опытов), а напыляемые образцы устанавливались на расстоянии 60 мм. В этом случае по нашим оценкам частицы порошка

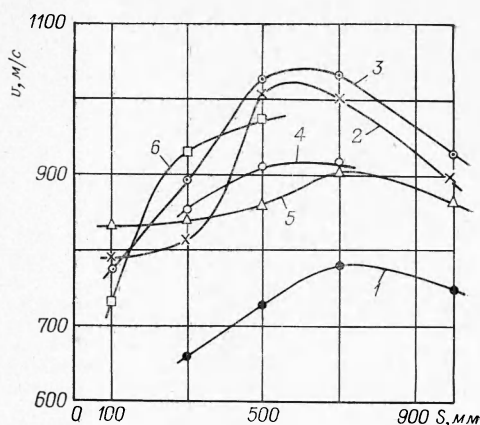


Рис. 1. Зависимость скорости частиц порошка от расстояния между открытым концом ствола и навеской порошка (дистанция напыления 120 мм, диаметр ствола 20 мм). 1— $L=1800$ мм, 2—6— $L=2500$ мм).

¹ В опытах с частицами Мо и Al порошок располагался в центре ствола.

Качественная оценка образования сцепления при детонационном напылении (+ — прочная связь покрытия с подложкой; 0 — соединения образовали отдельные частицы, несплошное покрытие; X — образующаяся пленка отслаивается или легко очищается; Δ — нет сцепления; — — сведений нет)

Материал подложки	Материал частиц																	
	Zn	Sn	Al*	Cu	Ni	Co	Fe	Cr	Ti	Mo	W	Zr	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	Cr ₃ C ₂	WC	TiC
Pb	—	—	+	+	—	+	+	—	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—
Zn	+	—	+	+	—	+	+	—	+	+	+	—	+	—	—	—	—	—
Al	+	+	+	—	+	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cu	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+	+
Fe	+	—	+	+	—	+	+	—	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ti	+	—	+	+	—	+	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cr (электролит)	+	—	+	+	—	+	X	—	0	+	+	+	0	+	+	+	+	X
Nb	+	+	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	0	+	+	+	+	0
Mo	+	—	+	+	—	+	0	—	0	+	+	0	+	+	+	+	+	—
Ta	+	—	+	+	—	+	+	—	0	+	+	0	+	+	+	+	+	+
W	+	—	+	+	+	+	0	—	0	+	+	—	—	+	+	+	+	+
Zr ²	+	+	—	—	+	—	—	+	—	+	+	—	—	—	—	—	—	—
Si	+	—	+	+	—	X	Δ	—	—	—	Δ	+	—	—	—	—	—	—
Графит	—	+	—	X	—	—	—	—	—	Δ	Δ	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₂ (кварцевое стекло)	+	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	Δ	+	Δ	X
BK8 (WC + 8% Co)	+	—	+	+	—	+	—	—	—	+	—	—	—	—	Δ	—	—	X

* S=200 мм.

** Дистанция напыления 120 мм, S=500 мм.

напыляемого материала ускорялись до 500—600 м/с и подвергались умеренному нагреву.

Исследование по этой методике взаимодействия около 200 пар материалов показало, что в большинстве случаев наблюдается образование достаточно прочного сцепления между частицами и подложкой. Для качественной оценки покрытий считали сцепление покрытия с подложкой прочным, если оно удовлетворяло следующим требованиям: покрытие, образуемое за 1—3 единичных цикла, самопроизвольно не отслаивается от подложки в процессе или после напыления, для удаления покрытия с поверхности подложки необходимо прикладывать ощутимое усилие.

Анализ экспериментальных данных, приведенных в таблице, позволяет сделать следующие выводы:

1) в случае взаимодействия металлов при детонационном напылении на холодную подложку корреляция между видом диаграммы состояния двойных сплавов и качеством сцепления отсутствует;

2) с ростом энергии сублимации материала подложки и температуры его плавления сокращается количество материалов частиц, образующих с ними прочное сцепление. То же самое наблюдается при использовании подложек из более твердых и хрупких материалов. Подобные закономерности менее четко проявляются и для материалов напыляемых частиц;

3) применение более крупных частиц порошка (в опытах с Fe и Ti — около 150 мкм, во всех остальных — 50 мкм и менее) ухудшает условия образования прочного соединения, поскольку степень их нагрева и ускорения уменьшается.

Сопоставление экспериментальных данных показывает, что метод детонационного напыления обеспечивает образование прочного сцепления между материалами, которые не образуют сцепления при плазменном напылении даже на подложку, подогретую до сравнительно высокой температуры. Так, при плазменном напылении на молибденовую подложку вольфрама и молибдена соединение не образуется при нагреве подложки до 200°С. Детонационное напыление покрытий из вольфрама и молибдена возможно на холодную или умеренно подогретую подложку.

Прочность сцепления детонационных покрытий с подложкой. Для экспериментальной оценки прочности сцепления детонационных покрытий с подложкой напыление осуществлялось на полированный торец цилиндрического образца через отверстия экрана диаметром 0,5 мм. Прочность соединения определялась срезыванием напыленных через экран участков покрытия по известной методике [7].

Подробно исследовался характер взаимодействия напыляемых частиц меди с подложками из Cu и Fe (Ст. 0). Основанием для такого выбора материалов послужили следующие соображения. Оценка взаимодействия при детонационном напылении порошка Cu на медную подложку позволяет оценивать кинетику образования соединения между однородными материалами. Получение соединений между Cu и Fe, как известно, представляет довольно сложную задачу, так как они имеют ограниченную растворимость в твердом состоянии, плохую взаимную смачиваемость и сильно различающиеся температуры кристаллизации. Порошок Cu позволяет осуществлять напыление как твердыми, так и жидкими частицами.

Анализ экспериментальных зависимостей прочности сцепления частиц меди с железной подложкой (рис. 2) показывает, что характер изменения прочности сцепления σ в зависимости от величины S во многом подобен закономерностям изменения скорости частиц. По мере увеличения S прочность сцепления покрытия с подложкой растет, а затем падает. Интенсивное падение σ наблюдается при высоких значениях скорости частиц, что связано, по-видимому, с перегревом напыляемых частиц.

Если прочность сцепления частиц с подложкой достаточно высока, то участок покрытия отрывается только по части пятна взаимодействия, а на оставшемся участке происходит срезывание материала покрытия. При микроскопическом исследовании на поверхности подложки под отделенным покрытием обнаруживаются лунки, образованные при соударении с напыляемыми частицами. По мере увеличения S сначала наблюдается рост плотности и размеров лунок, а затем их уменьшение, что качественно согласуется с закономерностями изменения скорости и степени нагрева напыляемых частиц.

Изменение дистанции напыления приводит к соответствующему изменению оптимального расстояния от навески порошка до среза ствола, при котором частицы достигают максимальной скорости. Этим объясняется и соответствующий сдвиг кривых прочности сцепления при различных дистанциях напыления на рис. 2. Аналогичные закономерности наблюдаются и в изменении

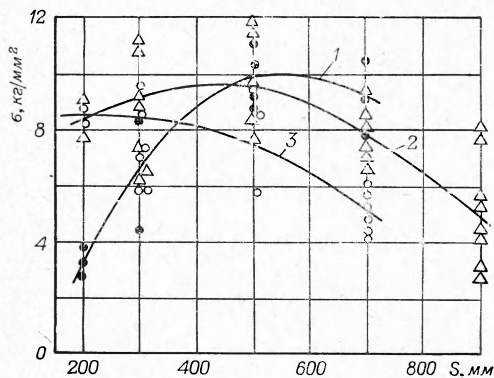


Рис. 2. Зависимость прочности сцепления покрытия Cu с Fe-подложкой от величины исходного расстояния навески порошка до среза ствола. Дистанция напыления 60 (1), 120 (2) и 180 мм (3).

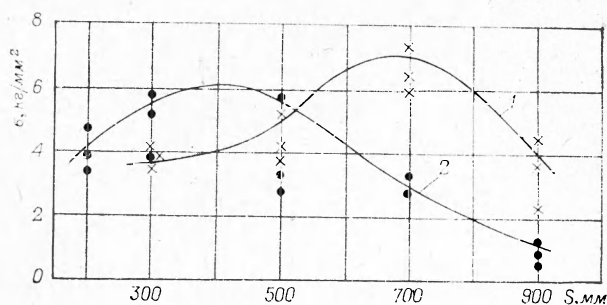


Рис. 3. Зависимость прочности сцепления покрытия Си с медной подложкой от величины исходного расстояния навески порошка до среза ствола. Дистанция напыления 60 (1) и 120 мм (2).

прочности сцепления при напылении на медную подложку (рис. 3).

О механизме формирования детонационных покрытий из напыляемых частиц. Детонационное покрытие представляет собою слой из деформированных частиц, соединенных по контактным поверхностям. Физико-механические и эксплуатационные свойства де-

тонационных покрытий определяются условиями, которые были созданы для контактного взаимодействия под напыляемыми частицами. Длительность взаимодействия определяется временем удара (10^{-7} — 10^{-8} с).

Известно несколько косвенных методов оценки давлений, возникающих в зоне соударения частиц с подложкой, по скорости соударения и физическим константам материалов соударяющихся тел. Наиболее приемлемым для этих целей является выражение, дающее хорошее совпадение с графическими расчетами по методу ударных адиабат [8]:

$$p = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{\text{ч}} c_{\text{ч}}}{\rho_{\text{п}} c_{\text{п}}}} \rho_{\text{ч}} c_{\text{ч}} v_0, \quad (1)$$

где $\rho_{\text{ч}}$ и $\rho_{\text{п}}$ — плотность материала частицы и подложки, $c_{\text{ч}}$ и $c_{\text{п}}$ — скорость звука в материале частицы и подложки соответственно; v_0 — скорость соударения.

Поскольку частицы подвергаются значительному нагреву, то при оценке давлений необходимо учитывать соответствующее изменение скорости звука в ее материале. В жидких металлах скорость звука значительно меньше скорости звука в твердом состоянии [9]. В материале твердых нагретых частиц для определения скорости звука можно воспользоваться выражением

$$c_{\text{ч}} = \sqrt{\frac{E(T_{\text{ч}})}{\rho_{\text{ч}}}}, \quad (2)$$

где $E(T_{\text{ч}})$ — модуль упругости материала частицы при $T_{\text{ч}}$.

Расчет по формуле (1) показал, что нагрев частиц до температуры плавления приводит к снижению величины импульса давления в 3—4 раза. Этим можно объяснить резкое падение прочности сцепления детонационных покрытий с подложкой с увеличением доли расплавленных частиц, участвующих в формировании слоя покрытия.

Для получения зависимости прочности сцепления частиц меди с подложками из Си и Fe от давления в зоне соударения экспериментальные данные о прочности сцепления детонационных покрытий (рис. 2 и 3) сопоставлялись с экспериментальными оценками скорости и температуры частиц и расчетными давлениями по формуле (1). Полученные закономерности (рис. 4) хорошо повторяют известную схему зависимости прочности сцепления от давления при сварке взрывом [10] и показывают определенную аналогию между механизмами образования соединения при сварке взрывом и детонационном напылении.

Однако формирование детонационных покрытий определяется не

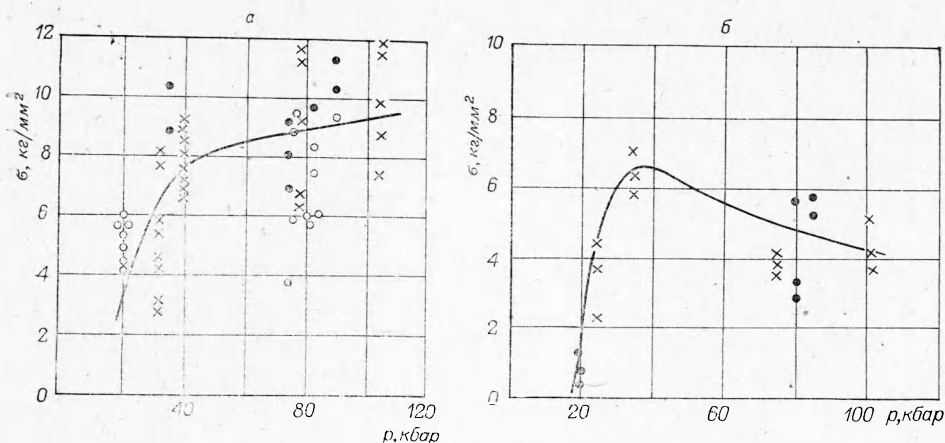


Рис. 4. Зависимость прочности сцепления детонационных покрытий Си от давления в зоне соударения.

а) железная подложка; б) медная подложка.

только наличием определенной величины импульса давления в зоне соударения частиц, но и пластической деформацией как частицы, так и подложки. Об этом свидетельствует микроскопическое исследование поверхности подложки после отрыва напыленных покрытий и ухудшение условий образования прочного сцепления частиц с применением подложек из более твердых и хрупких материалов.

При напылении тугоплавких металлов и соединений при умеренном нагреве частиц пластическая деформация последних затруднена и образование физического контакта будет осуществляться путем деформации подложки. Поэтому технология детонационного напыления покрытий должна быть такой, чтобы обеспечивать пластичность частиц в момент удара. Если невозможно нагреть частицы до пластичного состояния в продуктах детонации, то в состав покрытия вводят пластичный металл в качестве связки покрытия.

В настоящей работе для напыления использовались также порошки на основе карбидов вольфрама и хрома различной дисперсности и состава. Наилучшие свойства покрытий были получены при нанесении механической смеси мелкодисперсных порошков стандартного сплава ВК8 с размером частиц 1—2 мкм. В этом случае частицы карбида вольфрама и кобальта, несмотря на различие их плотности, имели скорости, сопоставимые со скоростью потока продуктов детонации. Микротвердость покрытий достигала 1800 кг/мм². При использовании механической смеси порошков с размером частиц свыше 20 мкм и резко отличающейся плотностью последние разделяются в полете. Об этом свидетельствуют большой разброс значений микротвердости покрытий, полученных при напылении смесью порошков карбида хрома с никелем, а также данные микрорентгеноспектрального анализа.

Повышению микротвердости детонационных покрытий способствует размещение навесок порошка в центре ствола или их распыление инертным газом, что ведет к более равномерному распределению частиц по сечению ствола и соответственно лучшими условиями для нагрева и ускорения. Однако при распылении порошка азотом необходимо обеспечить локализацию облачка порошка по длине ствола, что представляет основную трудность для внедрения процесса.

Детонационные покрытия характеризуются сплошной структурой, отсутствием какой-либо зоны перехода, обнаруживаемой при металлографических исследованиях (рис. 5).

Определенное влияние на структуру тугоплавких карбидов при их соударении с подложкой оказывают возникающие при этом удар-



Рис. 5. Микроструктура детонационного покрытия на основе сплава ВК8 на стали ШХ-15 (HRC 55) ($\times 260$). Нетравленный шлиф.

ные волны. Как свидетельствуют экспериментальные данные [11], высокие динамические давления, создаваемые ударом тел, летящих с высокой скоростью, могут приводить к различным физико-химическим изменениям в твердых телах: полиморфным превращениям, процессам разложения и синтеза, дефектообразования или, напротив, совершенствованию структуры. Об этом свидетельствует более высокая твердость и износостойкость детонационных покрытий по сравнению со спеченными сплавами такого же состава [4, 12].

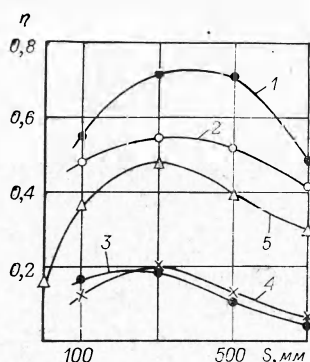


Рис. 6. Зависимость коэффициента использования материала от величины исходного расстояния навески порошка до открытого конца ствола.
1 — частицы Cu (20—40 мкм), 150 мг, дистанция напыления $l=60$ мм; 2 — частицы Cu, 150 мг, $l=120$ мм; 3 — порошок ВК8 (1—2 мкм), 150 мг, $l=60$ мм; 4 — порошок ВК8, 150 мг, $l=120$ мм; 5 — порошок ВК8, 100 мг, в центре ствола, $l=120$ мм.

Об эффективности использования напыляемых материалов. Одной из важнейших характеристик эффективности технологических процессов напыления порошковыми материалами является коэффициент их использования. По существу он показывает относительную долю частиц, участвующих в формировании слоя покрытия и обладающих необходимыми энергетическими параметрами для образования соединения.

На рис. 6 приведены экспериментальные зависимости коэффициента использования материала η от расстояния при исследовании ствола диаметром 20 мм и длиной 1800 мм. Кривые 1—2 получены при напылении порошком меди с размером частиц не более 50 мкм, навески порошка 150 мг укладывалась на стенки ствола вручную. Увеличение дистанции напыления с 60 до 120 мм приводит к значительному уменьшению коэффициента использования порошка.

Существует определенная связь между

скоростью частиц и коэффициентом использования материала. Однако не следует ожидать между ними полной аналогии, поскольку эти простые зависимости отражают весьма сложные явления. При небольших глубинах загрузки порошка малая доля частиц достигает скоростей, достаточных для образования соединения. Оптимального значения коэффициент использования достигает при глубинах загрузки порошка 300—500 мм. При более высоких значениях S увеличивается относительная доля заторможенных и расплавленных частиц. Первые не обладают достаточным запасом кинетической энергии для образования сцепления с напыляемой поверхностью, вторые — не обеспечивают высокого импульса давления при соударении.

При напылении твердосплавных покрытий на основе стандартного сплава ВК8 наблюдаются сравнительно низкие значения коэффициента использования порошка. Однако характер экспериментальных зависимостей остается тем же, что и в опытах с порошком меди (рис. 6, 3, 4). Уменьшение оптимального расстояния связано в этом случае с малым отставанием мелкодисперсных частиц от потока продуктов детонации. Об этом же свидетельствует и незначительное влияние дистанции напыления на коэффициент использования порошка. Высоких значений η порошка ВК8 достигает при загрузке навесок в центр ствола установки с помощью тонкостенной полочки (рис. 6, 5). В этом случае обеспечивается более равномерное распыление навески порошка по сечению ствола и соответственно более равномерный нагрев и ускорение. Повышению эффективности использования напыляемых порошков способствует введение их в ствол установки в виде аэрозоля. В целом же данные о коэффициенте использования порошка в сочетании с физико-механическими свойствами детонационных покрытий позволяют проводить комплексную оценку выбора оптимальных технологических режимов их напыления. Режимы напыления с $\eta_{\max}$ и твердостью получаемых покрытий, как правило, совпадают.

В заключение следует отметить, что процесс напыления защитных покрытий с помощью детонации в газах, обеспечивая возможность ускорения напыляемых частиц до сверхзвуковых скоростей, может быть использован для нанесения прочных покрытий с физико-механическими свойствами, уступающими материалам подобного состава, полученными методами порошковой металлургии. Это обуславливает перспективность дальнейшего развития метода и внедрения его в промышленность.

Поступила в редакцию
23/VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Английский патент № 742387, кл. 1 (2), 1955.
2. A. G. Doyle, I. W. Lambert. Brit. Weld. I, 1963, 10, 9.
3. T. C. Seary, I. M. Koffsky. Metal. Progress, 1965, 87, 1.
4. W. Teller, E. Schwarz. Wire World. International, 1969, 11, 5.
5. Engineering production, 1971, 2, 1.
6. Е. А. Астахов и др. В сб. «Защитные высокотемпературные покрытия». Л., «Наука», 1972.
7. Н. Н. Рыкалин, М. Х. Шоршоров, В. В. Кудинов. В сб. «Жаростойкие и теплостойкие покрытия». Л., «Наука», 1969.
8. K. A. Jolliffe. Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1969, A260, 1110.
9. Юань, Блум. РТК, 1965, 3, 7.
10. А. И. Павлов, П. О. Пашков, В. С. Седых. В сб. «Материалы научной конференции». Т. 1. Волгоград, 1965.
11. А. Н. Дремин, О. Н. Бреусов. Усп. химии, 1968, 37, 5.
12. В. И. Шестерников, Е. А. Астахов. В сб. «Жаростойкие и теплостойкие покрытия». Л., «Наука», 1969.