

PACS numbers: 47.55.dk, 47.85.mb, 68.47.De, 68.47.Gh, 81.65.Kn, 81.65.Rv

## **Нанесення ультратонких алюмосилікатних покриттів на металеві поверхні аерозольним способом**

Є. О. Бовсуновський

*Національний авіаційний університет,  
просп. Космонавта Комарова, 1,  
03058 Київ, Україна*

Розглянуто процес нанесення ультратонких алюмосилікатних покриттів на металеві поверхні аерозольним способом. Визначено склад покриття, його вплив на антикорозійні властивості та втомну міцність обробленої поверхні.

Рассмотрен процесс нанесения ультратонких алюмосиликатных покрытий на металлические поверхности аэрозольным способом. Определён состав покрытия, его влияние на антикоррозионные свойства и усталостную прочность обработанной поверхности.

The process of ultra-thin aluminosilicate coatings' deposition on metal surfaces by means of the aerosol method is considered. The composition of these coatings and its impact on corrosion resistance and fatigue strength of the treated surface are determined.

**Ключові слова:** алюмосилікатне покриття, аерозольний потік, антикорозійний захист, втомна міцність.

*(Отримано 25 квітня 2013 р.; остаточн. варіант — 30 серпня 2013 р.)*

### **1. ВСТУП**

Алюміній та кремній з киснем утворюють дуже міцні та щільні окисні сполуки, що мають високу корозійну стійкість, навіть при підвищених температурах. Як відомо, один з найпоширеніших методів боротьби з корозією металів — нанесення на їх поверхню захисного покриття з хімічно стійких сполук та елементів. Основними способами нанесення оксидних силікатних та алюмінієвих покриттів є дифузійний термохімічний спосіб, плазмове напорошення та елект-

рохімічне осадження. Але такі способи характеризуються значною енергоємністю, можливою зміною фізичних параметрів матеріалу підкладки та складністю одержання ультратонких покриттів з товщиною шару до 10 мкм. Для одержання необхідних змін поверхні матриці можна використати «холодні» способи, наприклад, шаржування її поверхневих шарів корозійностійкими сполуками. У таких випадках перспективним є використання аерозольних потоків.

Аерозольні газодинамічні способи оброблення поверхонь засновані на подрібненні та розгоні дисперсних частинок у потоці газу з надзвуковими швидкостями. Такі способи часто використовують для очищення поверхонь виробів від забруднень та нанесення покриттів [1, 2]. Залежно від параметрів потоку (відстані та кута нахилу вісі струменя до площини оброблюваної поверхні, швидкості, розміру та твердості аерозольних частинок) можна одержувати поверхні з різноманітними фізико-хімічними властивостями, наприклад, наносити покриття завдяки проникненню частинок абразиву.

Метою даної роботи є визначити умови реалізації технологічного процесу нанесення ультратонких алюмосилікатних покриттів на металеві поверхні аерозольним газодинамічним способом та оцінити його вплив на експлуатаційні характеристики оброблених зразків.

## 2. СПОСІБ ОБРОБЛЕННЯ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Експериментальні зразки оброблювалися аерозольним газодинамічним суспензійним (АГДС) способом, що відрізняється використанням як робочого тіла суспензій глини на водній основі зі співвідношенням твердої та рідкої фаз 1 : 3 (вміст основних абразивів у твердій фазі 57,3%  $\text{SiO}_2$  та 9,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в діапазоні розмірів 10–50 мкм). Параметри установки: швидкість аерозольного потоку 330 м/с (тиск на вході в сопло 0,6 МПа); відстань до поверхні, що оброблюється, 0,07 м; кут нахилу вісі струменя до площини поверхні 90°; час оброблення залежав від даної серії зразків. Після оброблення всі зразки промиті чистою дистильованою водою та висушені потоком стисненого підігрітого повітря.

Для аналізу складу та товщини покриття використовувалися два однакових дископодібних зразка із сталі 30ХГСА діаметром 10 мм та товщиною 5 мм (виготовлені з одного стрижня), поверхня яких попередньо доводилася до 11 класу шорсткості. Один із зразків оброблювався за допомогою АГДС способу (час оброблення 60 с), другий — використовувався як еталон, за яким визначалися рівні стабілізації концентрації основних елементів, що входять у склад стопу.

Для визначення складу та товщини утвореного покриття, поверхні зразків (до та після оброблення АГДС способом) досліджувалися методом Оже-спектроскопії на модернізованому електронному спе-

ктрометрі 0940С-10-005 Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України. Пошаровий аналіз виконувався шляхом розпорошення поверхні зразків пучком іонів аргону діаметром 1,5 мм з енергією 3000 еВ та щільністю струму 400 мкА/см<sup>2</sup>. Метод електронної Оже-спектроскопії дозволяє ідентифікувати за енергіями Оже-електронів елементи з атомними номерами  $Z > 2$  та виконувати пошаровий аналіз одночасно за вісьмома компонентами з дискретністю за глибиною не менше 0,5–1 нм. При електронній Оже-спектроскопії інформація відноситься до поверхневої області товщиною в 2–4 атомних шари. Абсолютна чутливість методу складає приблизно 10<sup>-14</sup> г, відносна чутливість за домішками об'ємного походження — порядку 10<sup>-3</sup> ат.% [3]. Розпорошення поверхневого шару обробленого зразка здійснювалося до виходу концентрації основних елементів на стабільний рівень згідно з еталоном.

Випробування на втомну міцність виконувалися на циліндричних зразках із стопу 30ХГСА (зразки виготовлено за другим класом точності) з діаметром робочої частини 7,5 мм згідно з ГОСТ 25.502-79 «Металлы. Методы испытанія на усталость» за методом об'ємного циклічного навантаження і схемою вигину обертанням на установці «МУИ-6000». Установка дозволяє підтримувати постійну задану величину навантаження зразка впродовж всього часу випробування. Навантаження зразків здійснювалося через вигин обертанням, швидкість при цьому складала 3000 об./хв., а база випробувань — 10<sup>7</sup> циклів.

Опір утомленості оцінювався кількістю циклів знакозмінного навантаження, яке витримує зразок до руйнування при заданому навантаженні або границею витривалості на встановленій базі випробувань. Як базу для порівняння використовували зразки із сталі 30ХГСА у вихідному стані після шліфування. Кількість випробуваних зразків складала по 15 на кожен дослід.

Для дослідження корозійної стійкості до та після оброблення АГДС способом використовувалися стандартні пласкі зразки 100×50×1 мм стопів 30ХГСА (вагою приблизно 40 г) та 100×50×2 мм Ст20 (вагою приблизно 77 г). Для уникнення стороннього впливу на результати експерименту всі відповідні зразки вирізалися з одного листа в одному напрямку деформації заготовки. Для розміщення зразків в експериментальних середовищах в їх кутку було просвердлено отвір фіксованого діаметра. З усіх крайок зразків та країв отворів видалені рубчики, а потім виконано оброблення аналогічне обробленню основної поверхні зразків (сумарний час оброблення 300 с).

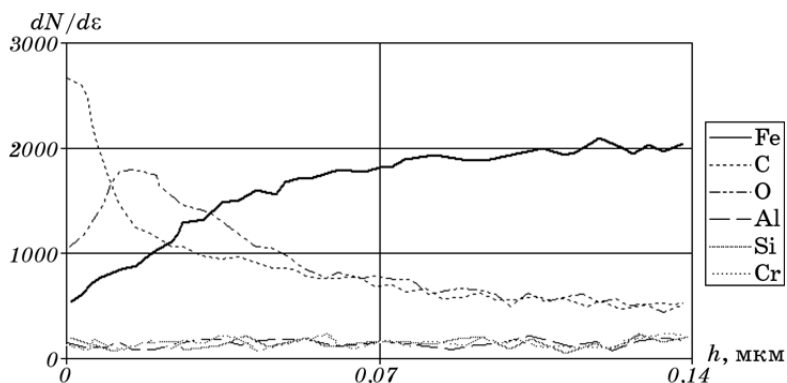
Як агресивне середовище використовували 10% водні розчини H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ГОСТ 9.308-85.ЕСЗКС. «Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний»). Випробування виконували при температурі 20°C протягом 10 днів. Зразки періодично виймали з розчину, промивали водою, висушували, а потім зважували на аналітичних ва-

гах АВТ 220-5DM з максимально допустимою похибкою  $\pm 0,1$  мг. Корозійну стійкість оцінювали за швидкістю корозії, яку визначали за відношенням зміни маси зразків до площі їх поверхні за час корозійного дослідження.

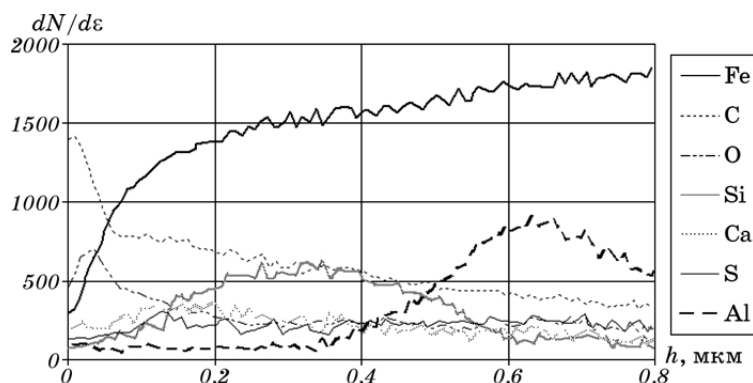
### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналізуючи залежності зміни похідної енергетичного розподілу кількості електронів емісії різними хімічними елементами сталі 30ХГСА за глибиною на рис. 1 та рис. 2, можна зробити висновок, що за перші 30 хвилин розпорошення (глибина до 0,1 мкм) з поверхні знімається шар органічних речовин, які осіли на поверхню зразка з повітря. Далі, від 0,1 до 0,5 мкм знаходиться шар сталі 30ХГСА (для зразків після АГДС обробки), збагачений кремнієм до 20 ат.%. Невелика домішка Са (до 2,7 ат.%) пояснюється залишками абразивних частинок на поверхні матеріалу, які видаляються шляхом промивання струменем води. З глибини 0,4 мкм до, приблизно, 1 мкм шар сталі збагачено алюмінієм до 40 ат.% (можливо — оксидом алюмінію). Смуга переходу, в якій спостерігається зменшення кількості кремнію та збільшення кількості алюмінію, досить чітка і знаходиться на глибині 0,5 мкм. Отже, на поверхні сталі 30ХГСА після оброблення АГДС способом утворилося пористе двошарове покриття.

З рисунка 2 способами математичної статистики можна визначити середні глибини залягання частинок кремнію та алюмінію. Для визначення середньої глибини залягання алюмінію обмежимося вибіркою глибиною  $h = 0,35-0,8$  мкм, а для визначення середньої глибини залягання кремнію  $h = 0-0,6$  мкм. Результати розрахунку параметрів наведено в таблиці.



**Рис. 1.** Зміна вмісту хімічних елементів сталі 30ХГСА за товщиною шару до оброблення АГДС способом.



**Рис. 2.** Зміна вмісту хімічних елементів сталі 30ХГСА за товщиною шару після оброблення АГДС способом.

**ТАБЛИЦЯ.** Характеристики розміщення шарів антикорозійного покриття ступу 30ХГСА.

| Матеріал | Середня глибина залягання $h$ , мкм | Дисперсія $D$ , мкм | Середньоквадратичне відхилення $\sigma$ , мкм |
|----------|-------------------------------------|---------------------|---|
| Алюміній | 0,6352                              | 0,0221              | 0,1486  |
| Кремній  | 0,3191                              | 0,0255              | 0,1596  |

Глибину проникнення абразиву в матеріал підкладки можна визначити теоретично, але при зіткненні з металевою поверхнею полідисперсних частинок не всі аерозольні частинки однаковою мірою виконують роботу віднесення маси з поверхні. Частинки, що мають абразивні складові з гострими гранями, врізаються в метал і знімають сходинок; деякі частинки, що мають глибину врізання меншу, ніж радіус округлення різальної кромки, скоблють поверхню без зняття стружки. Інші аерозольні частинки, зіштовхуючись з оброблюваною поверхнею, видавлюють метал у боки. Максимальна глибина проникнення частинки в метал  $h$  виражається співвідношенням [4]:

$$h = r \left[ \frac{5\pi\rho_r(1-\mu^2)V_{\max}^2 \sin^2 \alpha}{4E} \right]^{\frac{2}{5}}, \quad (1)$$

де  $r$ ,  $\rho_r$  — відповідно радіус частинки і густина її матеріалу,  $\mu$  — коефіцієнт Пуассона оброблюваного матеріалу,  $V_{\max}$  — швидкість частинок у момент зіткнення з поверхнею,  $\alpha$  — кут між віссю струменя та оброблюваною поверхнею,  $E$  — модуль пружності оброблюваного матеріалу.

Зі співвідношення (1) випливає, що процес віднесення маси підсилюється з підвищенням розмірів частинок і їхньої густини, а також з ростом швидкості аерозольного потоку.

При наявності рідкої складової в потоці абразивні частинки до руйнування поверхневого шару повинні здолати опір плівки рідини. Сила опору при проникненні через плівку рідини обумовлена компонентами тензора в'язких напружень. Значення сили опору з великою точністю збігається зі значенням сили опору проникненню тонкого клину в ідеальну рідину [5]. Якщо знехтувати градієнтом тиску в западині мікрорельєфу, то силу опору проникненню абразивних частинок ( $F$ ) можна визначити з рівняння:

$$F = \pi \rho V^2 H^2 \left( \frac{\pi}{2\beta} - 1 \right)^2, \quad (2)$$

де  $\rho$  — густина суспензії (визначається за спеціальною методикою [4], і в нашому випадку  $\rho$  дорівнює густині води),  $V$  — швидкість потоку,  $H$  — глибина проникнення, при цьому  $0 < \beta < \pi/2$ ,  $\beta$  — кут між твірною абразивної частинки та площиною проникнення.

Необхідно відмітити, що для задачі, яка розглядається,

$$H = R_{\max}, \quad (3)$$

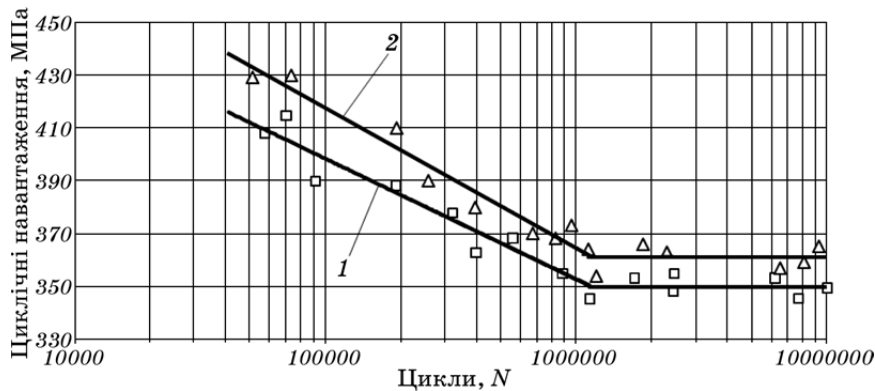
де  $R_{\max}$  — найбільша висота нерівності профілю мікрорельєфу поверхні, з якою співударяється потік.

З урахуванням сили опору (2) проникненню абразивної частинки у западину мікрорельєфу та виразу (3) максимальна швидкість частинок у момент зіткнення з поверхнею визначається [5]:

$$V_{\max} = \frac{V}{\left( 1 - R_{\max}^3 \frac{\pi \rho (\pi - \alpha)^4}{m} \left[ \frac{2}{3} \ln 2(\pi - \alpha) + \frac{1}{3} \right] \right)^{\frac{\ln 2(\pi - \alpha)}{3 \ln 2(\pi - \alpha) + \frac{1}{3}}}},$$

де  $m$  — маса абразивної частинки.

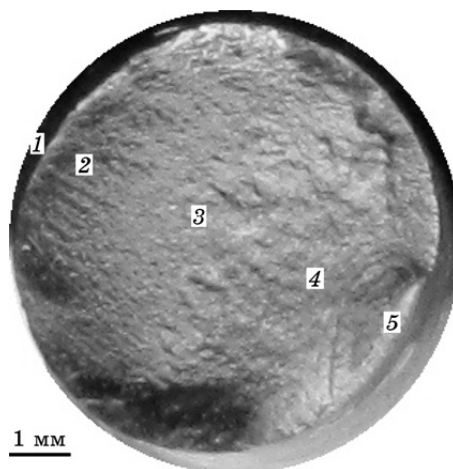
Для сталі 30ХГСА при швидкості потоку 300 м/с розрахована глибина проникнення (1) частинок  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  складає 0,5–1,5 мкм, хоча за даними експерименту вона не перевищує 1 мкм. Розбіжність між теоретичними та експериментальними значеннями глибин може бути зумовлена фізикою процесів співударяння. При визначенні глибин проникнення, наприклад, карбіду кремнію зеленого зернистістю 40–60 мкм з швидкостями більше 140 м/с відхилення між розрахованими та експериментальними даними знаходяться в межах 20% [4]. Це спричинене тим, що при збільшенні швидкості взаємодії все менше виявляються пружні деформації поверхні, що руйнується, та зростає вплив кавітаційного руйнування водної обо-



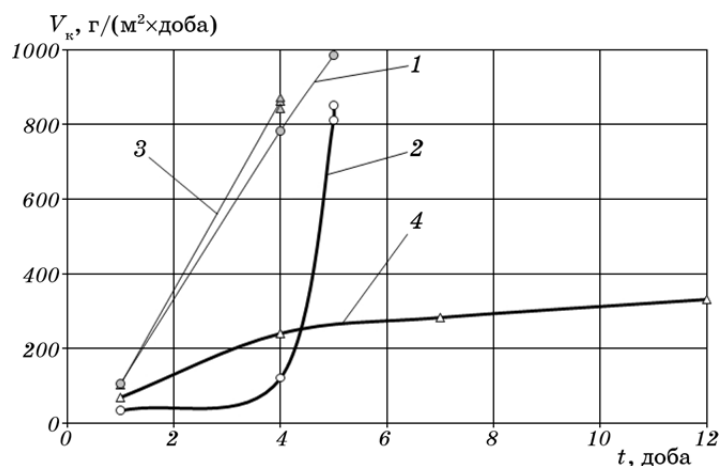
**Рис. 3.** Зміна втомної міцності зразків із сталі 30ХГСА: 1 — до оброблення АГДС способом; 2 — після оброблення АГДС способом.

лонки абразивної частинки і інтенсивного її крихкого руйнування.

Відомо, що зміни мікрогеометрії, структурного або фазового складу металевих поверхонь під впливом ударної дії абразивних частинок можуть призвести до зміни характеристик міцності не тільки поверхневого шару, але й деталі в цілому. Результати випробувань на втомну міцність, наведені на рис. 3, свідчать про збільшення границі втоми з 350 МПа до 365 МПа, що відповідає її підвищенню на 4,2% у порівнянні з необробленою поверхнею. Зони зломів досліджених зразків, як видно з рис. 4, чітко відображають

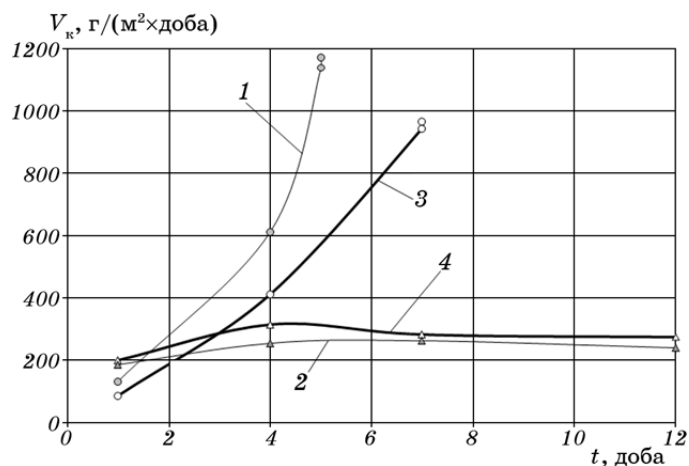


**Рис. 4.** Загальний вигляд злому зразків із сталі 30ХГСА, оброблених АГДС способом, після випробувань на втомну міцність: 1 — фокус злому, 2 — зона руйнування, 3 — ділянка вибіркового розвитку тріщини, 4 — ділянка прискореного розвитку тріщини, 5 — зона долому.



**Рис. 5.** Зміна швидкості корозії сталі 30ХГСА в 10% водних розчинах  $H_2SO_4$  та  $H_3PO_4$  із часом корозії: 1 — зразки до оброблення АГДС способом у середовищі  $H_2SO_4$ , 2 — після оброблення АГДС способом у середовищі  $H_2SO_4$ , 3 — до оброблення АГДС способом у середовищі  $H_3PO_4$ , 4 — після оброблення АГДС способом у середовищі  $H_3PO_4$ .

класичну картину втомного злому [6] з фокусом злому, зоною руйнування, ділянками вибіркового та прискореного розвитку тріщини і зоною долому.



**Рис. 6.** Зміна швидкості корозії сталі Ст20 у 10% водних розчинах  $H_2SO_4$  та  $H_3PO_4$  із часом корозії: 1 — зразки до оброблення АГДС способом у середовищі  $H_2SO_4$ , 2 — після оброблення АГДС способом у середовищі  $H_2SO_4$ , 3 — до оброблення АГДС способом у середовищі  $H_3PO_4$ , 4 — після оброблення АГДС способом у середовищі  $H_3PO_4$ .



При дослідженні корозійної стійкості зразків із сталі 30ХГСА (рис. 5) вони виявилися захищеними тільки в 10% водному розчині  $H_3PO_4$ , причому швидкість корозії в цьому випадку виявилася меншою, ніж швидкість корозії необроблених зразків у 3 рази. У 10% водному розчині  $H_2SO_4$  інтенсивність корозії оброблених АГДС способом зразків виявилася трохи вищою, ніж необроблених, що пояснюється двома причинами: після оброблення металева поверхня виявляється більш розвиненою (має більшу площу), а також манган, присутній в стопі в концентраціях 0,8–1,1%, виявляється менш стійким до сірчаної кислоти, ніж до ортофосфорної.

При дослідженні корозійної стійкості сталі Ст20 (рис. 6) в обох агресивних середовищах зразки виявилися захищеними, швидкість їх корозії теж приблизно в 3 рази менша, ніж у необроблених.

Той факт, що на початку випробувань швидкість корозії необроблених зразків була меншою, ніж швидкість корозії захищених зразків, пояснюється більшою пористістю покриття та більшою площею поверхні контакту з агресивним середовищем. З графіків рис. 5, 6 (крива 4) видно, що внаслідок нанесення алюмосилкатного покриття з часом відбувається все більша пасивація поверхневого шару і, як результат, зменшення швидкості корозії.

#### 4. ВИСНОВКИ

На основі аерозольного газодинамічного суспензійного способу реалізована технологія нанесення ультратонких алюмосилкатних покриттів. Встановлено, що при швидкості аерозольного потоку 300 м/с з вмістом абразивних частинок  $SiO_2$  та  $Al_2O_3$  на металевих поверхнях утворюється двошарове покриття з середніми глибинами залягання Al 0,63 мкм та Si 0,32 мкм, яке практично не змінює характеристики втомної міцності і, разом з тим, у 3 рази підвищує корозійну стійкість оброблених поверхонь.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Г. М. Франчук, А. М. Овсянкін, В. Д. Хижко, *Высокоэффективные процессы очистки и неразрушающего контроля деталей авиационной техники с использованием пожаробезопасных жидких сред* (Київ: КМУГА: 1995).
2. Г. М. Франчук, М. О. Васильєв, В. Д. Хижко, Є. О. Бовсуновський, *Спосіб нанесення корозійностійкого покриття на металеві поверхні деталей*, Деклараційний патент України №03383 (МПК 7 С 23 С 24/04; бюл. № 11).
3. В. Т. Черепин, М. А. Васильєв, *Методы и приборы для анализа поверхности материалов* (Київ: Наукова думка: 1982).
4. А. Е. Проволоцкий, *Струйно-абразивная обработка деталей машин* (Київ: Техника: 1989), с. 52.
5. А. Я. Сагомоян, *Удар и проникание тел в жидкость* (Москва: МГУ: 1986),

- с. 71, 72, 74.
6. В. С. Иванов, В. Ф. Терентьев, *Природа усталости металлов* (Москва: Металлургия: 1975), с. 149.