

**Машиностроение и машиноведение**

УДК 622.5;621.9

DOI: 10.30987/1999-8775-2020-7-4-11

О.Б. Сильченко, М.В.Силуянова, П.Н. Хопин

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ПОКРЫТИЙ ИЗ КЕРАМОПОЛИМЕРОВ ИЛИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С КВАЗИКРИСТАЛЛАМИ, ПОЛУЧЕННЫХ ГАЗОДЕТОНАЦИОННЫМ МЕТОДОМ И МЕТОДОМ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ**

Представлены фотографии микроструктур покрытий, полученных методом газодинамического напыления. Предложен метод исследования плотности и пористости покрытий из керамополимеров и композиционных материалов на основе карбонитрида титана. Разработана методика определения плотности и прочности методом гидростатического взвешивания применительно к покрытиям на основе карбонитрида титана. Объект разработки – квазикристаллы на основе карбонитрида титана, пла-

кированного никелем. Новизна и актуальность данной работы созданы на основе полимерных антифрикционных материалов, предназначенных для работы в режиме гидродинамического трения. По оптимальному технологическому режиму изготовлены образцы и исследованы их пористость и плотность.

**Ключевые слова:** квазикристаллы, покрытия, плотность, пористость.

O.B. Silchenko, M.V. Siluyanov, P.N. Khopin

**INVESTIGATIONS OF DENSITY AND POROSITY OF COATINGS MADE OF CERAMIC-POLYMERIC OR COMPOSITES WITH QUASI-CRYSTALS OBTAINED WITH GAS-DETONATION METHOD AND METHOD OF GAS-DYNAMIC SPUTTERING**

The work purpose consists in the development of the procedure for density and strength definition through the method of hydro-static weighing in relation to titanium carbonitride-based coatings.

The development object – quasi-crystals based titanium carbonitride clad with nickel. Novelty and urgency of this work are based on the creation of polymeric antifriction materials intended for operation in the mode of hydro-dynamic friction. Frictionless and slider bearings with anti-friction coatings are the most efficient structures allowing the considerable increase of capacity and reliability of friction unit operation in machinery.

There are presented microstructure photos of coatings obtained with the method of gas-dynamic sputtering.

As a result of the technology developed it is defined that at the base a coating has the VN20 coarse-grain which has maximum parameters of static strength (bending, tearing and adhesion strength) at the expense of its structure and coarse grain.

As we move forward from the layer adjoining the base to the operation one of the coating we observe the decrease of structure grain (from 100 to 15 mkm) and a gradual change of the composition, microhardness increase.

As a result a carrying layer of KNTP35 coating has maximum parameters of long strength at the expense of a fine-grain structure and composition. It is characterized with increased resistance to thermal blow, tacking, spalling and higher impact elasticity and wear-resistance.

In the paper there is offered a method of hydrostatic weighing for the determination of density and porosity regarding coatings.

According to the optimum technological mode are made samples and their porosity and density are investigated.

**Key words:** quasi-crystals, coatings, density, porosity.

**Введение**

В трибологии и материаловедении антифрикционных композитов можно выделить ряд проблем, отражающих современные тенденции в этой области знаний, решение которых необходимо для обеспе-

чения научного и технического прогресса. Наибольшие усилия разработчиков сосредоточены на создании полимерных антифрикционных материалов, предназначенных для работы в режиме гидродинамиче-

ского трения. Подшипники качения и скольжения с антифрикционными покрытиями являются наиболее эффективными конструкциями, позволяющими существенно повысить мощность и надежность работы фрикционных узлов машин [1,2,3,4].

Основными техническими преимуществами при работе в среде масла антифрикционных материалов на основе металлполимеров, керамополимеров и композиционных материалов является меньшая разность между статическим и динамическим коэффициентами трения, что существенно улучшает динамику переходных процессов в машинах, а также бесшумность работы и малый удельный вес [5,6,7].

### Составы и структура покрытий из композиционных материалов на основе карбонитрида титана

В качестве рабочего слоя покрытия применяется карбонитрид титана, плакированный никелем 35% по массе КНТП35 (рис. 1). Для плакирования порошка карбонитрида титана размером 15-30 мкм никелем был выбран химический способ плакирования [9].

В результате ранее проведенных работ был определен оптимальный состав покрытия и разработана технология его нанесения на детонационной установке АДУ «Обь».

На отпескоструенную активированную поверхность пластины не более чем через сутки напылялся подслоу ВН20 толщиной 0,15 мм (3,7 выстрела в минуту), затем формировался переходный слой к основному слою покрытия из ВН20 и КНТП35 (выстрел ВН20, выстрел КНТП35) толщиной 0,07 мм, а далее основной слой покрытия КНТП35 толщиной 0,4...0,55 мм [10].

Далее приведены фотографии микроструктуры покрытия из ВН20 и КНТП35 толщиной 0,07 мм, основной слой покрытия КНТП35 толщиной 0,4...0,55 мм (рис. 2,3,4,5) [10].

Важнейшими физическими свойствами материала покрытия являются: коэффициент теплопроводности, интегральный коэффициент черноты, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), плотность и пористость. При необходимости определяют коэффициенты теплоемкости, электропроводности, спектральной черноты и др.

Физические свойства материала покрытий – свойства, определяемые в условиях, исключающих приложение силы.

Механические свойства материала покрытий определяются в результате приложения нагрузки к покрытию. Определяют прочность сцепления покрытия с подложкой, прочность и пластичность материала покрытия, а также твердость покрытия [8].

Из микрофотографий видно, что по мере продвижения от основы к несущему слою покрытия изменяется состав и микроструктура покрытия [2].

То есть мы целенаправленно задаем и функционализируем свойства покрытия, в зависимости от возлагаемых на него задач и условий работы.

У основы покрытие обладает крупнозернистой структурой из ВН20, которая за счет своего состава и крупного зерна обладает максимальными параметрами статической прочности (на изгиб, отрыв, адгезию).

По мере продвижения от слоя граничного с основой к рабочему слою покрытия мы наблюдаем уменьшение зерна структуры (от 100 до 15 мкм) и постепенное изменение состава, увеличение микротвердости.

В результате несущий слой покрытия КНТП35 за счет мелкозернистой структуры и состава обладает максимальными параметрами длительной прочности. Его характеризуют повышенная стойкость к термоудару, прихватуванию, выкрашиванию, более высокая ударная вязкость и износостойкость [3].

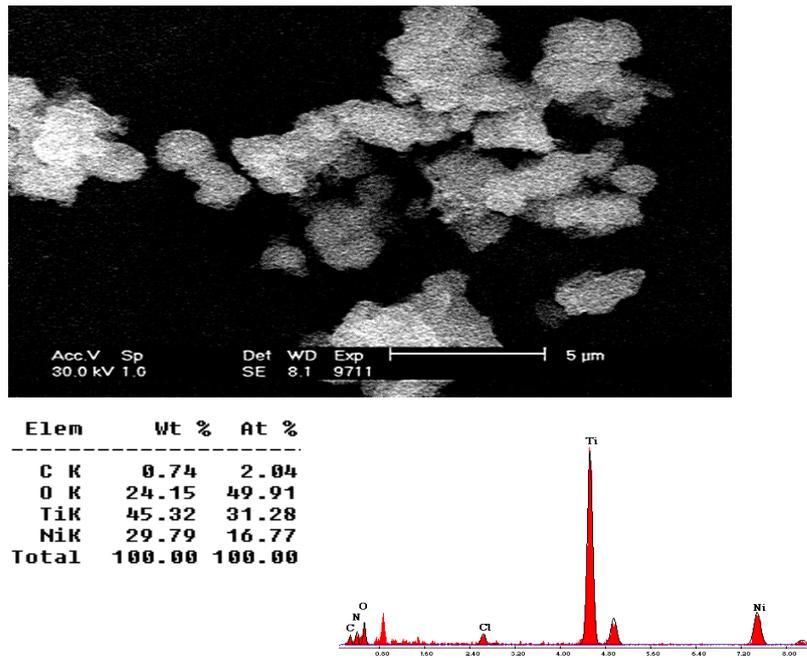


Рис. 1. Частицы порошка карбонитрида титана, плакированные никелем 35% по массе

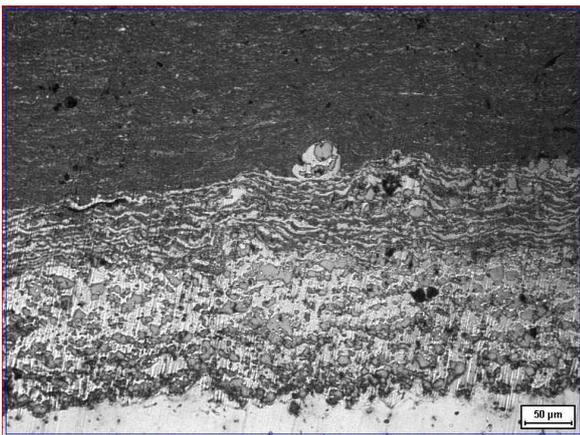


Рис. 2. Покрытие КНТП35 с подслоем ВН20 и переходным слоем на стальной пластине, увеличение 200



Рис. 3. Подслой ВН20 на стальной пластине, увеличение 500

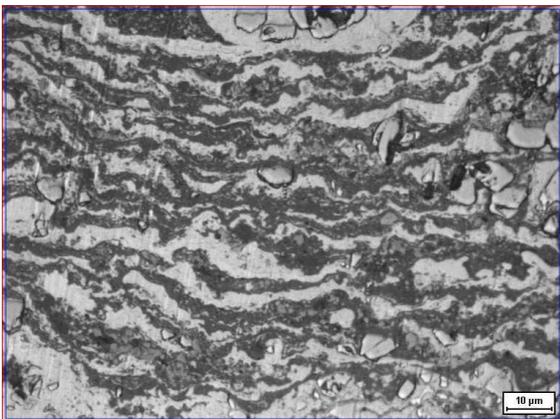


Рис. 4. Переходный слой ВН20+КНТП35 на подслое ВН20, увеличение 1000

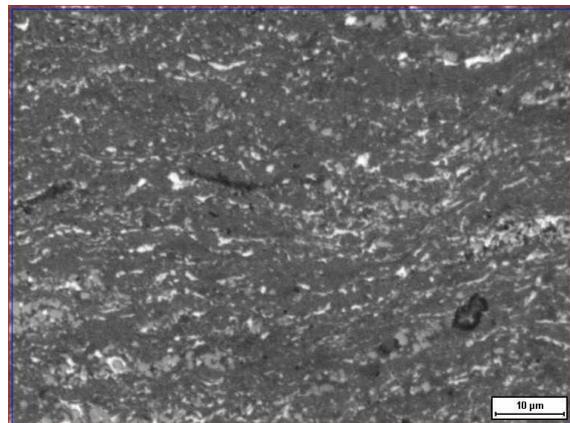


Рис. 5. Несущий слой КНТП35, увеличение 1500

### Методика определения плотности и пористости покрытий

Метод основан на ОСТ1 90371 — 87, разработанном В.М. Рогожиным, и устанавливает порядок проведения работы по определению плотности и пористости газотермических покрытий гидростатическим взвешиванием. Жидкость не должна растворять покрытие и подложку [11].

Образец представляет собой тело простой формы (диск, квадрат, кольцо) толщиной

1-2 мм и диаметром (стороной квадрата)  $20 \pm 5$  мм. Кольцевой образец удобнее, так как он жестче плоского, то есть может иметь тонкую стенку и меньшую массу, что имеет важное значение при взвешивании: с увеличением доли покрытия в общей массе образца с покрытием увеличивается точность определения. Сохранение формы тонких образцов требует дополнительного интенсивного охлаждения, что усложняет процесс напыления, а главное, приводит к нарушению условий напыления: если реальная деталь толстостенная -

для напыления на нее не требуется дополнительного охлаждения. Толщина покрытия выбирается в пределах 50 - 5000 мкм. Покрытие должно быть сплошным, то есть покрывать всю рабочую поверхность образца равномерным слоем без пропусков.

Образцы до начала испытаний следует хранить при относительной влажности, не превышающей 60 %, в условиях, исключающих попадание на них масла, пыли, влаги и др. Испытания образцов проводятся при температуре 18 - 25 °С.

Для достоверного определения искомым параметров достаточно одного образца. Поскольку технология нанесения газотермических покрытий имеет некоторую нестабильность, следует в одних и тех же условиях изготавливать по 3 образца и оценивать данные по плотности и пористости как среднее арифметическое.

В табл. 1 представлены характеристики, получаемые путем взвешивания (единица измерения - грамм).

Таблица 1

Характеристики, получаемые в результате взвешивания

Определяемая характеристика	Обозначение
Масса опескоструенной подложки на воздухе	$m_1$
Масса образца (с покрытием) на воздухе	$m_2$
Масса нити подвеса (корзинки) на воздухе	$m_3$
Масса опескоструенной подложки в воде	$m_4$
Масса образца (с покрытием) в воде	$m_5$
Масса нити подвеса: в воде + на воздухе (верхняя часть)	$m_6$
Масса мокрого образца (с покрытием) на воздухе	$m_7$
Масса (на воздухе) опескоструенной подложки + нити подвеса	$m_8$
Масса (на воздухе) образца с покрытием + нити подвеса	$m_9$
Масса опескоструенной подложки в воде + нити подвеса (часть на воздухе)	$m_{10}$
Масса образца с покрытием в воде + нити подвеса (часть на воздухе)	$m_{11}$
Масса (на воздухе) мокрого образца + нити подвеса	$m_{12}$

$$m_1 = m_8 - m_3; m_2 = m_9 - m_3; m_4 = m_{10} - m_6; m_5 = m_{11} - m_6; m_7 = m_{12} - m_3;$$

$$m_2 - m_1 \text{ - масса покрытия на воздухе;}$$

$$\frac{m_1 - m_4}{\gamma_{\text{воды}}} \text{ - объем опескоструенной подложки;}$$

$$\frac{m_1 \gamma_{\text{воды}}}{m_1 - m_4} \text{ - плотность подложки;}$$

$m_7 - m_2$  - масса воды в порах;

$\frac{m_7 - m_2}{Y_{\text{воды}}}$  - объем пор;

$\frac{m_2 - m_5 + m_7 - m_2}{Y_{\text{воды}}}$  - объем образца с покрытием;

$\frac{m_2 - m_5 + m_7 - m_2 - m_1 - m_4}{Y_{\text{воды}}}$  - объем покрытия;

$\frac{m_7 - m_2}{m_2 - m_5 + m_7 - m_2 - m_1 + m_4} \times 100\% = P_0$  - пористость покрытия;

$\frac{(m_2 - m_1)Y_{\text{воды}}}{m_2 - m_5 + m_7 - m_2 - m_1 + m_4} = Y_{\text{П}}$  - плотность покрытия.

Истинную плотность материала покрытия определяют путем отделения покрытия от подложки и измельчения покрытия до величины частиц - 1 мкм. Затем по ГОСТ2211-80 пикнометрическим анализом определяется истинная плотность материала покрытия (без учета пористости) —  $Y_{\text{п.и}}$

Общую пористость  $P_{\text{общ}}$  определяют из выражения:

$$P_{\text{общ}} = 1 - (Y_{\text{п}}/Y_{\text{п.и}}).$$

Для проведения испытания используются: аналитические весы с точностью измерения до  $10^{-4}$ г; вакуумная установка для пропитки образцов (рис. 6); секундомер «Полет» с точностью измерения до 1 с; стакан стеклянный емкостью не менее 200 мл; медная проволока (нить подвеса) диаметром 0,1 мм, длиной 120 - 150 мм; фильтровальная бумага; лоскут тонкой хлопчатобумажной ткани; вода дистиллированная (ГОСТ6709-77); спирт этиловый (ГОСТ18300-72).

Для определения массы  $m$ , взвешивают подложку (образец без покрытия), подготовленную к напылению. После нанесения покрытия взвешивают образец для определения массы  $m_2$ . Затем определяют массу  $m_3$  взвешиванием медной проволоки (нити подвеса).

Воду для пропитки образцов подвергают предварительному кипячению в течение 2 ч. Пропитку образца водой проводят с помощью вакуумной установки (рис. 6), и определяют массы  $m_4$  и  $m_5$ . Вакуумные краны 5, 3, 4 ставят в положение «закрыто»; образец 12 с нитью подвеса 13 опускают в сухой чистый стакан 11; снимают вакуумный стеклянный колпак 8 и устанавливают стакан с образцом на тарелку 6

под трубкой 10; устанавливают колпак 8 на уплотнительное кольцо 7 и включают вакуумный насос 1; открывают вакуумный кран 4; при достижении давления под колпаком величины  $10^{-1}$  мм рт. ст. 13,3 Па) — контролируется по образцовому вакууметру 2 — отключают вакуумный насос; при закрытом кране 5 наливают в сосуд 9 дистиллированную воду; плавно открывая кран 5, заполняют стакан 11 водой из сосуда 9 так, чтобы при взвешивании образец был погружен в воду полностью, а нить подвеса примерно на  $\frac{1}{2}$  своей длины; закрывают кран 5, выдерживают 2 мин; открывают кран 3, выравнивают давление под колпаком с атмосферным; снимают колпак 8; переносят стакан с образцом на подставку 14 весов 16; взвешивают в воде образец с нитью подвеса для определения массы  $m_4$ ; извлекают образец из воды, освобождают его от нити подвеса. Тканью, смоченной в спирте, протирают поверхности образца, свободные от покрытия, удаляя с них воду (лоскут х/б ткани размером 250 - 300 см<sup>2</sup> смачивается 1,2 - 1,5г спирта); фильтровальной бумагой, смоченной водой, аккуратно, не удаляя воду из открытых пор, промокают поверхность напыленного покрытия. В момент окончания этой операции включают секундомер; через контролируемые постоянные промежутки времени (30 - 60с) проводят 3 - 4 взвешивания образца, насыщенного водой, и строят зависимость (рис. 7) его массы от времени  $m = f(\zeta)$ ; истинный вес пропитанного водой и взвешенного на воздухе образца  $m_7$  определяют экстраполяцией линейной зависимости  $m = f(\zeta)$  на ось ординат.

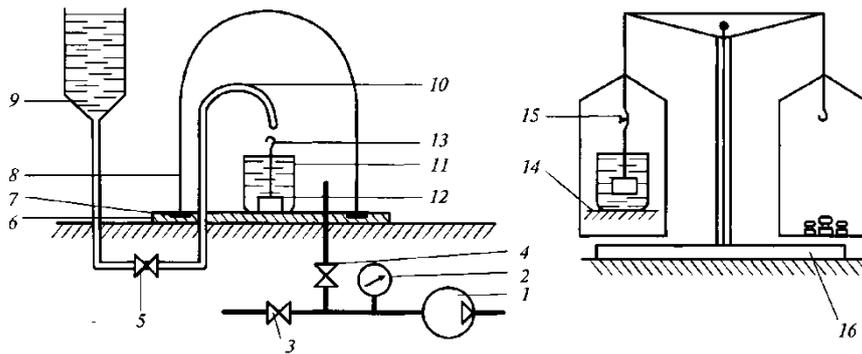
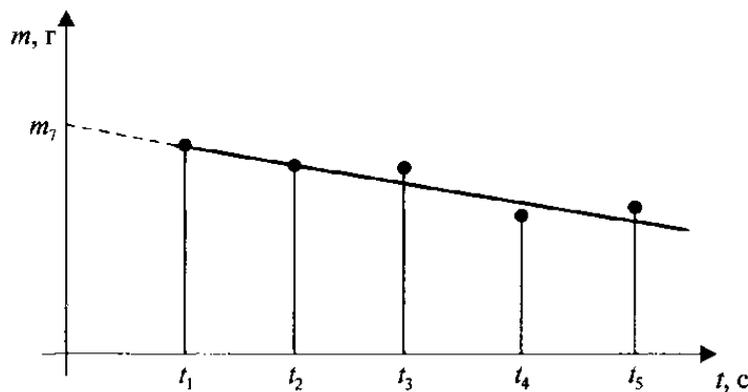


Рис. 6. Схема вакуумной установки для пропитки образцов водой

Рис. 7. Экстраполяция  $m_7$  на нулевую отметку времени

### Выводы:

1. В работе предложен химический способ получения рабочего слоя покрытия на основе карбонитрида титана, плакированного никелем.

2. В результате нанесения покрытий было установлено, что у основы покрытие обладает крупнозернистой структурой, что увеличивает статическую прочность (на

изгиб, отрыв, адгезию). По мере продвижения к рабочему слою наблюдается уменьшение зернистости структуры и постепенное изменение состава, что приводит к увеличению микротвердости.

3. Использована методика определения плотности и пористости применительно к покрытиям.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Низовцев В.Е., Сильченко О.Б., Силуянова М.В. [и др.]. Некоторые оценки напряженно-деформированного состояния керамических композиционных материалов с учетом технологических пор // Вестник Брянского государственного технического университета. 2018. № 5. С. 52-63.
2. Сильченко О.Б., Силуянова М.В., Низовцев В.Е., Климов Д.А., Корнилов А.А. О перспективах применения наноструктурных гетерофазных полифункциональных композиционных материалов в авиадвигателестроении // Вопросы материаловедения. 2018. №1. С. 50-57.
3. Захаров Б.М., Трофимов М.Г., Гусева Л.И. [и др.]. О прочности сцепления покрытий, наносимых методом плазменного напыления // Порошковая металлургия. 1970. №11. С. 71-76.
4. Гинзбург Е.Г., Кобяков О.С., Розанцев В.А. Формирование контактной зоны покрытия подложка при газотермическом напылении // Порошковая металлургия. 1986. №10. С.47-50.
5. Морозов В.И., Гордеева Л.Т. [и др.]. Технология напыления детонационных покрытий на основе оксида циркония, их свойства и применение: тезисы докл. 10 Всесоюзного совещания «Теория и практика газотермического нанесения покрытий». Дмитров. 1985. С. 37-39.
6. Харламов Ю.А. Классификация видов взаимодействия частиц порошка с подложкой при нанесении покрытий // Порошковая металлургия. 1988. №1. С.18-22.
7. Федоренко В.К., Ивашенко Р.К., Кадыров В.Х. [и др.]. Влияние структурного фактора порошковых материалов на прочностные и пластиче-

- ские свойства детонационных покрытий типа ВК // Порошковая металлургия. 1991. №11. С. 24-30.
8. Балдаев Л.Х., Буткевич М.Н., Хамицев Б.Г. Технологии детонационного напыления в городском и жилищно-коммунальном хозяйстве // Инновационные процессы в регионах России: материалы Всерос. науч.-практ. конф. Волгоград: Изд-во ВолГУ. 2005. С.119-129.
  9. Абузин Ю.А., Юдин А.С. Исследование особенностей квазикристаллов при создании материалов для космоса, авиации, моторостроения и других отраслей народного хозяйства // ФГУП «ВИАМ»: сб. докл. первого Всерос. совещания по квазикристаллам. 2003. С 112-119.
  10. Рыбин А.С., Улин И.В., Фармаковский Б.Ф. [и др.]. Изучение возможности практического использования квазикристаллов в качестве функциональных покрытий // ФГУП ЦНИИКМ «Прометей»: сб. докл. первого Всерос. совещания по квазикристаллам. 2003. С. 98-107.
  11. ОСТ 1.90371.87. Покрытия газотермические. Методы испытания физических свойств // Определение плотности и пористости. М.: ВИАМ, 1987.
1. Nizovtsev V.E., Silchenko O.B., Siluyanova M.V. [et al.]. Some estimates of stress-strain state of ceramic composites taking into account technological pores // *Bulletin of Bryansk State Technical University*. 2018. No.5. pp. 52-63.
  2. Silchenko O.B., Siluyanova M.V., Nizovtsev V.E., Klimov D.A., Kornilov A.A. On outlooks of nanostructural hetero-phase polyfunctional composites in aircraft engine manufacturing // *Matters of Material Science*. 2018. No.1. pp. 50-57.
  3. Zakharov B.M., Trofimov M.G., Guseva L.I. [et al.]. To adherence strength of coatings applied with method of plasma sputtering // *Powder Metallurgy*. 1970. No.11. pp. 71-76.
  4. Ginzburg E.G., Kobayakov O.S., Rozantsev V.A. Formation of coating-substrate contact area during gas-thermal sputtering // *Powder Metallurgy*. 1986. No.10. pp. 47-50.
  5. Morozov V.I., Gordeeva L.T. [et al.]. Technology of detonation coatings sputtering based on zirconium oxide, their properties and application: *Proceedings of the X-th All-Union Conf. "Theory and Practice of Gas-Thermal Coating"*. Dmitrov. 1985. pp. 37-39.
  6. Kharlamov Yu.A. Type classification of powder particle interaction with substrate during coating depositions // *Powder Metallurgy*. 1988. No.1. pp. 18-22.
  7. Fedorenko V.K., Ivashchenko R.K., Kadyrov V.H. [et al.]. Structural factor impact of powder material upon strength and plastic properties of detonation coatings of VK type // *Powder Metallurgy*. 1991. No.11. pp. 24-30.
  8. Baldaev L.H., Butkevich M.N., Khamintsev B.G. Detonation sputtering technology in municipal and housing and communal services // *Innovation Processes in Regions of Russia: Proceedings of All-Russian Scientific-Pract. Conf.* Volgograd: VolgogradSU Publishers. 2005. pp. 119-129.
  9. Abuzin Yu.A., Yudin A.S. Investigations of quasi-crystal peculiarities during formation of materials for space, aircraft, engine industry and other branches of national economy // FSUP "VIAM": *Proceedings of the I-st All-Russian Conf. on Quasi-Crystals*. 2003. pp. 112-119.
  10. Rybin A.S., Ulin I.V., Farmakovskiy B.F. [et al.]. Possibility analysis of quasi-crystal practical use as functional coatings // FSUP CRICM "Prometheus": *Proceedings of the I-st All-Russian Conf. on Quasi-Crystals*. 2003. pp. 98-107.
  11. ОСТ 1.90371.87. Gas-thermal coatings. Methods of physical property tests // *Definition of Density and Porosity*. M.: VIAM, 1987.

Ссылка для цитирования:

Сильченко О.Б., Силуянова М.В., Хопин П.Н. Исследование плотности и пористости покрытий из керамополимеров или композиционных материалов с квазикристаллами, полученных газодетонационным методом и методом газодинамического напыления // *Вестник Брянского государственного технического университета*. 2020. № 7. С. 4-11. DOI: 10.30987/1999-8775-2020-7-4-11.

Статья поступила в редакцию 13.03.20.  
Рецензент: д.т.н., заместитель директора по научной работе Института материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН  
Химухин С.Н.,  
член редсовета журнала «Вестник БГТУ».  
Статья принята к публикации 22.06.20.

**Сведения об авторах:**

**Сильченко Ольга Борисовна**, д. т. н., профессор, Московский авиационный институт, тел. 8-926-181-07-88. e-mail: silyaolya@yandex.ru.

**Силуянова Марина Владимировна**, д.т.н., профессор, Московский авиационный институт, тел. 8-916-612-83-54, e-mail: dc2mati@yandex.ru.

**Silchenko Olga Borisovna**, Dr. Sc. Tech., Prof., Moscow Aircraft Institute, phone: 8-926-181-07-88, e-mail: silyaolya@yandex.ru.

**Siluyanov Marina Vladimirovna**, Dr. Sc. Tech., Prof., Moscow Aircraft Institute, phone: 8-916-612-83 54, e-mail: dc2mati@yandex.ru.

**Хопин Пётр Николаевич**, д.т.н., доцент, Московский авиационный институт, тел. 8-909-935-50-60, e-mail: chopinp@mail.ru.

**Khopin Petr Nikolaevich**, Dr. Sc. Tech., Assistant Prof., Moscow Aircraft Institute, phone: 8-909-935-50 60, e-mail: chopinp@mail.ru.