

## **АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПОКРЫТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУР ИХ ФОРМИРОВАНИЯ И СООТНОШЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ С МЕТАЛЛАМИ**

д.т.н., проф. И.М. Приходько, д.т.н., проф. В.Е. Ведь

Проведена оценка напряженного состояния покрытий, формируемых на металлах по известным технологиям обжигового и безобжигового типа, в зависимости от соотношения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) с металлами. Определены параметры, посредством которых можно обеспечить надежность функционирования покрытий при высоких температурах.

Прогнозирование причин, приводящих к разрушению покрытий деталей при высоких температурах, является одной из важнейших задач материаловедения. Работоспособность покрытий определяется в первую очередь уровнем напряжений, возникающими в них вследствие различия температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) покрытий и деталей. Оценку таких напряжений в покрытиях целесообразно проводить при рассмотрении относительного изменения их характерного размера от температуры в предположении жесткого соединения с металлами.

Высокотемпературные покрытия классифицируются по технологиям их получения, которые определяют температуры формирования покрытий. В общем случае покрытия разделяют [1] на обжиговые и безобжиговые. Покрытия обжигового типа закрепляются на металлах при высоких температурах плавлением стеклофазы [2] являющейся основой эмалевых покрытий. В период формирования таких покрытий на металлах вжигания эмалей в последние расплавленные стекла не испытывают напряженного состояния при изменении размеров металлов с температурой вследствие проявления ими высоких деформаций ползучести. При остывании сформированного покрытия расплав трансформируется в стекло, которое обладает упругими свойствами. При этом в покрытии развиваются напряжения, прямо пропорциональные разности в ТКЛР покрытия и металла. Оценку напряженного состояния эмалевых покрытий можно произвести при рассмотрении следующих случаев.

1. ТКЛР покрытия больше ТКЛР металла. При этом в покрытии возникают растягивающие напряжения при охлаждении (рис.1а), прямо пропорциональные увеличению разности величин относительного изме-

нения размеров металла и покрытия.

Последующий нагрев, например, помещение детали с покрытием в условия эксплуатации, при котором покрытие испытывает расширение по кривой остывания, приводит к уменьшению уровня напряжений растяжения в покрытии. Поскольку для эмалевых покрытий температура эксплуатации является меньшей, чем температура их формирования, то они должны испытывать меньшие растягивающие напряжения в условиях последующих циклов повышения температур, чем в отсутствие термических нагрузок.

2. ТКЛР покрытия меньше ТКЛР металла. При охлаждении в эмалевом покрытии после процесса его формирования развиваются напряжения сжатия, растущие пропорционально снижению температуры (рис.1б). При последующем термическом нагружении уровень напряжений сжатия в покрытии уменьшается. Керамические материалы приблизительно на порядок лучше сопротивляются напряжениям сжатия, чем растягивающим [3]. Т.е. следует полагать, что напряжения сжатия в покрытиях являются предпочтительными, чем напряжения с обратным знаком при прочих равных условиях.

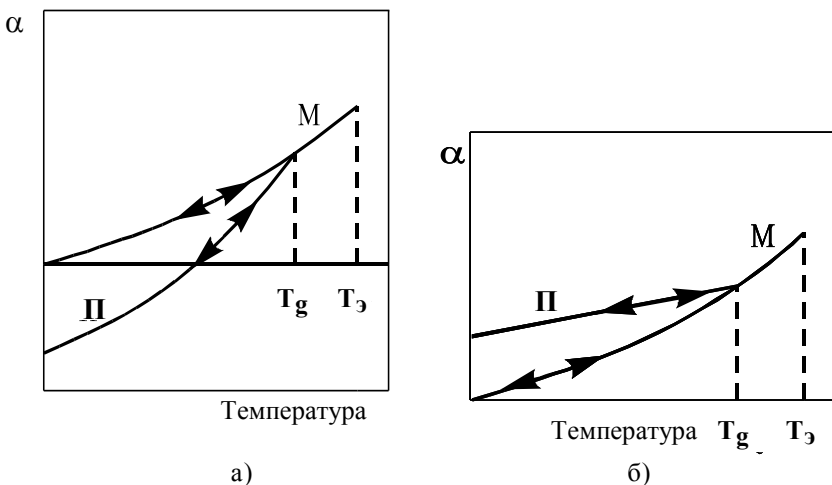


Рис.1. Условное изменение температурных зависимостей относительного удлинения эмалевого покрытия (П) и металла (М) после процесса вжигания эмали при температуре  $T_3$  ( $T_g$  – температура стеклования эмали; стрелками здесь и далее показано направление изменения температуры)

Формирование основных эксплуатационных свойств высокотемпературных покрытий безобжигового типа может быть произведено при

комнатных или несколько повышенных температурах в зависимости от способа нанесения покрытия.

Покрытия плазмо- или газопламеннонапыленные относятся к безобжиговым и они являются упруго деформируемыми. Для уменьшения напряжений в них покрытия наносят на холодные или нагретые детали.

1. Покрытие нанесено при комнатной температуре, ТКЛР покрытия больше ТКЛР металла (рис.2а). После нанесения покрытия на металл оно не испытывает термических напряжений. При последующем подъеме температуры в покрытии развиваются напряжения сжатия, увеличивающиеся пропорционально повышению температуры. Охлаждение приводит к уменьшению этих напряжений.

2. Если ТКЛР покрытия меньше ТКЛР металла, то в первом термические напряжения растяжению возрастают с ростом температур (рис.2б) и, соответственно, уменьшаются с их понижением.

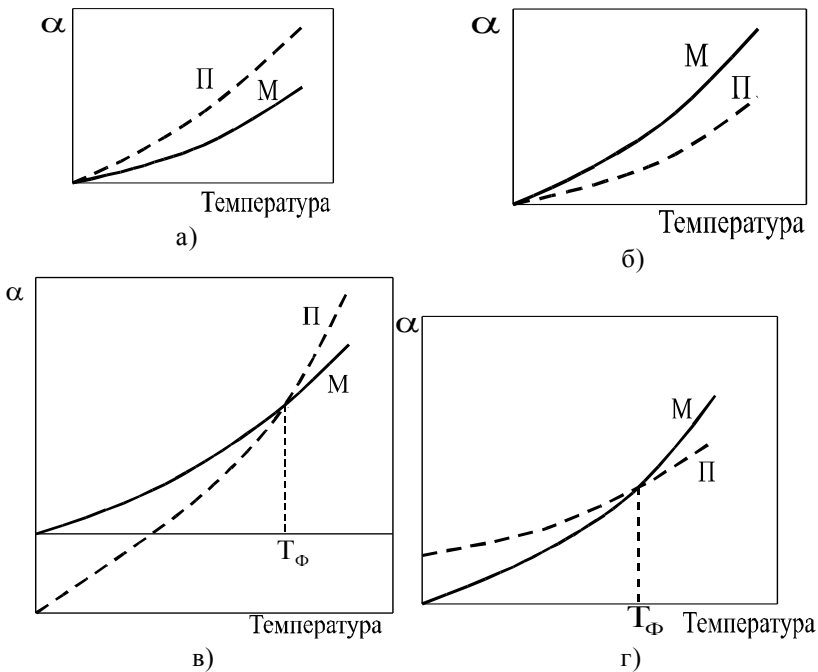


Рис.2. Условное изменение температурных зависимостей относительного удлинения материалов покрытий, нанесенных газоплазменным и плазменным распылением на металл

3. Покрытие нанесено на нагретую до необходимой температуры деталь, ТКЛР покрытия больше ТКЛР металла (рис.2в). При охлаждении детали с покрытием от температуры формирования  $T_{\Phi}$  в нем развива-

ются напряжения сжатия. Если такая деталь эксплуатируется выше  $T_{\phi}$ , то металл инициирует появление растягивающих напряжений в покрытии.

4. Аналогичное, однако с обратным знаком изменение напряженного состояния покрытия наблюдается тогда, когда ТКЛР покрытия меньше ТКЛР металла (рис.2г).

Схематичный анализ напряженного состояния покрытий, формируемых на металлах по приведенным технологиям, показывает, что минимизировать термические напряжения в упруго деформируемых покрытиях можно за счет строгого равенства ТКЛР покрытия и металла. Однако, эта задача в настоящее время практически нереализуема ввиду высокой технологической сложности создания таких материалов покрытий и образования при формировании покрытия на металле переходной межфазной зоны, обладающей собственными физико-механическими показателями, т.е. иным ТКЛР.

Достаточно близко подойти к решению задачи получения мало напряженных высокотемпературных покрытий позволяют разработанные нами способы сообщения материалам покрытий искусственной вязкости структуры [4]. Способы являются легко реализуемыми при использовании безобжигового метода нанесения и формирования структуры покрытий на основе фосфатных связующих, не подвергнувшихся полной кристаллизации в процессе их формирования.

Этот процесс происходит при температуре 300 °С. При этом покрытия не испытывают напряжений, поскольку их структурообразование протекает растянуто во времени в вязкой среде, в которой формировалась упругая составляющая по мере набора прочности материала. Материалы такого класса могут и при высоких температурах содержать вязкостную и упругую составляющие. Рассмотрим следующие случаи.

1. Заполнитель проявляет высокие основные свойства. Его взаимодействие с фосфатным связующим протекает с образованием кристаллических продуктов твердения, проявляющих упругие свойства. В этом случае кривая термического расширения покрытия имеет монотонный характер, не изменяясь при понижении температуры от максимальной, соответствующей таковой эксплуатационной (рис.3а). Некоторого изменения этой зависимости можно наблюдать при протекании кристаллизационных процессов следов аморфной фазы.

Взаимное пересечение представленных зависимостей свидетельствует о наличии напряженного состояния покрытия: при высоких температурах оно находится в состоянии сжатия, а при остывании – растяжения. Отсутствие напряжений в покрытии может иметь место только при температурах, близких к таковым его формирования.

2. Заполнитель проявляет амфотерные свойства. Фосфатное связующее в результате процессов взаимодействия с наполнителем и собствен-

ной термической трансформации структуры превращается в высокотемпературный полимер [6]. В таком случае при повышении температуры структура покрытия испытывает некоторые кристаллизационные процессы, сопровождающиеся ростом объема (рис.3б). Это приводит к возникновению в покрытии значительных напряжений сжатия, слабо уменьшающихся при охлаждении детали с покрытием. Уровень напряжений последовательно увеличивается с числом повторных нагревов, однако до определенного предела.

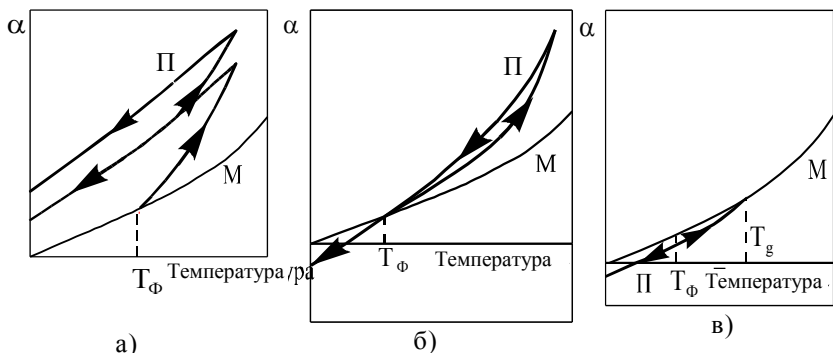


Рис.3. Условное изменение температурных зависимостей относительного удлинения материала покрытия фосфатного твердения и металла при  $\alpha_{\Pi} > \alpha_{\text{М}}$

3. Заполнитель проявляет амфотерные свойства. Фосфатное связующее образует высокотемпературную полимерную составляющую покрытия, придающую ему достаточную пластичность (рис.3в). Пластичность структуры может релаксировать термические напряжения, вызываемые в покрытии изменением размера металла от температуры. Подбором оптимальной вязкости аморфной фазы покрытия можно достичь весьма близкого взаимного расположения кривых термического расширения металла и покрытия, что позволяет свести к минимуму термические напряжения в нем при температурах эксплуатации с наличием незначительных напряжений растяжения в покрытии при охлаждении.

Рассмотренный способ минимизации термических напряжений в покрытии, обладающем большим ТКЛР, нежели металл, может быть использован для применения их на металлах с невысоким рассматриваемым показателем, например, **Mo**, **W**, сплавы на их основе. Для высоко-расширяющихся металлов считалось практически невозможным достижение приблизительного соответствия или превышения в ТКЛР материалами покрытий на основе оксидов и их соединений [1, 2]. Нами показана принципиальная возможность решения этой задачи разработкой но-

вого типа покрытий на основе фосфатов, обладающих практически равным ТКЛР с такими металлами [7].

ТКЛР покрытия безобжигового фосфатного твердения меньше ТКЛР металла.

1. Заполнитель проявляет высокие основные свойства. Взаимодействие его с фосфатным связующим протекает, в основном, с образованием кристаллических продуктов твердения. Как следует из рис.4а, при высоких температурах эксплуатации покрытий в них развиваются напряжения растяжения, которые меняют знак на обратный при охлаждении.

2. Заполнитель проявляет амфотерные свойства. Фосфатное связующее в результате процессов взаимодействия с наполнителем и собственно термической трансформации структуры превращается в полимер. В этом случае использованием приема кристаллизации аморфных фосфатов [6] можно достичь минимально напряженного состояния покрытий при высоких температурах (рис.4б). Однако при охлаждении такое покрытие на детали будет испытывать значительные напряжения сжатия.

3. Заполнитель проявляет амфотерные свойства, а фосфатное связующее способствует образованию полимеров, обладающих запасом пластичности (рис.4в). Высокая пластичность структуры покрытия позволяет релаксировать приложенные термические воздействия от температуры стеклования полимера  $T_g$  и выше. Некоторые напряжения сжатия должны иметь место при охлаждении покрытия.

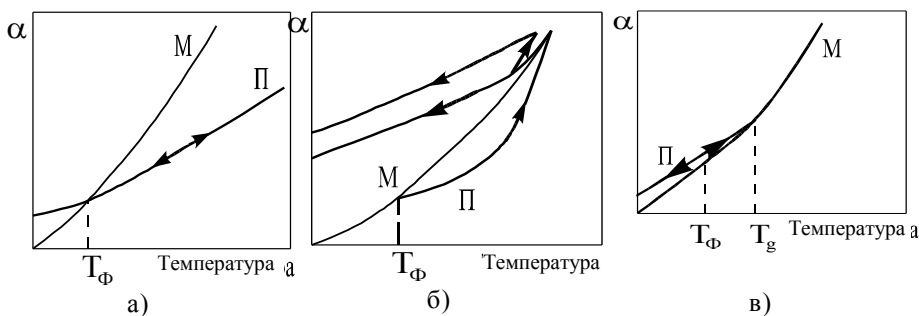


Рис.4. Условное изменение температурных зависимостей относительно удлинения материала покрытия фосфатного твердения и металла при  $\alpha_\Pi > \alpha_M$

Оценку напряжений в безобжигового типа покрытиях деталей, имеющих внутренние замкнутые каналы, можно также произвести при сравнении величин ТКЛР металлов и покрытий. Такое сравнение показывает, что для успешной работоспособности покрытий следует иметь приблизительное равенство  $\alpha_\Pi$  и  $\alpha_M$  при условии обеспечения повы-

шения значений относительного удлинения за счет последующей кристаллизации аморфной фазы при термообработке покрытий в процессе высокотемпературной эксплуатации. При этом покрытие должно находиться в состоянии сжатия, которое обеспечивает повышение адгезии его к металлу и препятствует возникновению в нем катастрофических термических трещин от растягивающих нагрузок. Эти рекомендуемые технологические приемы позволяют обеспечивать эксплуатационную надежность покрытий внутренних полостей теплоизолируемых деталей [4].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Защитные высокотемпературные покрытия: Сб. научн. трудов. – К.: Наукова думка, 1974. – Вып. 8. – 184 с.
2. Аппен А.А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. – Л.: Химия, 1976. – 296 с.
3. Кингери У.Д. Введение в керамику. – М.: Изд. лит. по стр-ву, 1967. – 499 с.
4. Веды В.Е. Технология нанесения теплозащитных покрытий внутренних поверхностей деталей газового тракта ДВС // Авиационно - космическая техника и технология. – Харьков: ХАИ. – 1998. – Вып.5. – С. 441 - 445.
5. Веды В.Е. Оценка структур фосфатных связующих изучением термомеханических характеристик материалов на их основе // Вестник Харьковского политехнического института. – Харьков: ХГПУ. – 1998. – Вып. 33. – С. 92 - 97.
6. Веды В.Е. Определение особенностей строения алюмофосфатных связующих // Вестник Харьковского политехнического института. – Харьков: ХГПУ. – 1999. – Вып. 62. – С. 194 - 197.
7. Веды В.Е., Завгородний Ю.Н. Температурные коэффициенты линейного расширения соединений оксидов // Вестник Национального технического университета "ХПИ". Физико-химические проблемы керамического материаловедения. – Харьков: НТУ "ХПИ". – 2001. – Вып. 20. – С. 80 - 85.

*Поступила в редколлегию 15.10.2001*

---