

УДК 621.793; 669.8; 621.762; 669.018.45; 532.696.1

О. М. Полярус*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, Київ, Україна***ВЛИВ ДОМІШОК ДИБОРИДУ ХРОМУ В ІНТЕРМЕТАЛІД NiAl НА ТРИБОТЕХНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГАЗОТЕРМІЧНИХ ПОКРИТТІВ ПРИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ВИПРОБУВАННЯХ**

У статті досліджено вплив домішок дибориду хрому в інтерметалід NiAl на триботехнічні властивості покриттів в умовах тертя-ковзання без мастила при $T=500^{\circ}\text{C}$ в парі з контр тілом із плазмового покриття NiAl. Для встановлення фізико-хімічної сумісності між вихідними компонентами досліджено змочування в системі NiAl-CrB₂ та встановлено, що інтерметалід NiAl змочує диборид хрому з утворенням малих контактних кутів, при цьому, внаслідок часткової взаємодії між компонентами, утворюється нова боридна фаза. Спираючись на результати змочування, були розроблені композиційні порошкові матеріали системи NiAl-CrB₂ із різним вмістом дибориду хрому (5, 15 та 30% CrB₂) для нанесення плазмових покриттів. Проведено дослідження поверхонь тертя розроблених покриттів після високотемпературних трибовипробувань та встановлено, що при збільшенні кількості тугоплавкої складової до 15-30 мас% механізм зношування покриттів змінюється з адгезійного на окисний, що, в свою чергу, сприяє суттєвому підвищенню зносостійкості матеріалів.

Ключові слова: композиційні матеріали, плазмові покриття, інтерметалід NiAl, диборид хрому, зносостійкість, високотемпературні трибо випробування, окисний механізм зношування.

Е. Н. Полярус**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ДИБОРИДА ХРОМА В ИНТЕРМЕТАЛЛИД NiAl НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИСПЫТАНИЯХ**

В статье исследовано влияние добавок диборида хрома в интерметаллид NiAl на триботехнические свойства покрытий в условиях трения-скольжения без смазки при $T=500^{\circ}\text{C}$ в паре с контртелом из плазменного покрытия NiAl. Для установления физико-химической совместимости между исходными компонентами исследована смачиваемость в системе NiAl-CrB₂ и установлено, что интерметаллид NiAl смачивает диборид хрома с образованием малых контактных углов, при этом, в результате частичного взаимодействия между компонентами образуется новая боридная фаза. Основываясь на результатах смачивания, были разработаны композиционные порошковые материалы системы NiAl-CrB₂ с различным содержанием диборида хрома (5, 15 и 30% CrB₂) для нанесения плазменных покрытий. Проведены исследования поверхностей трения разработанных покрытий после высокотемпературных трибоиспытаний и установлено, что при увеличении количества тугоплавкой составляющей до 15-30 вес% механизм изнашивания покрытий меняется с адгезионного на окислительный, что, в свою очередь, способствует существенному повышению износостойкости материалов.

Ключевые слова: композиционные материалы, плазменные покрытия, интерметаллид NiAl, диборид хрома, износостойкость, высокотемпературные трибоиспытания, окислительный механизм изнашивания

O. Poliarus**INFLUENCE OF CHROMIUM DIBORIDE ADDITIVES INTO NiAl INTERMETALLICS ON TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF GAS THERMAL SPRAY COATINGS AT HIGH TEMPERATURE FRICTION**

Influence of chromium diboride additives into NiAl intermetallics on tribological properties of gas thermal spray coatings in a friction-sliding without lubrication at $T = 500^{\circ}\text{C}$ with the NiAl plasma coating counterbody pair was studied on this paper. To establish the physical- chemical compatibility between starting components the wettability in the NiAl-CrB₂ system was studied. It was found that wets NiAl intermetallic chromium diboride to form a small contact angle, wherein, as a result of partial reaction between the components the new boride phase is formed. Based on the results of the wetting the powder composite materials of NiAl-CrB₂ system with different contents of chromium diboride (5, 15 and 30% CrB₂) were designed for applying plasma coatings. The friction surfaces of developed coatings after high temperature tribotests were investigated. It was found that by increasing the number of refractory component to 15-30 weight % wear mechanism changes from the adhesive on the oxidation, which in turn contributes to a significant increase in wear resistance of materials.

Keywords: composite materials, plasma coatings, intermetallic NiAl, chromium diboride, wear resistance, high temperature tribotests, oxidation wear mechanism

Введение. Одной из основных проблем, которая занимает особое место в аэрокосмическом материаловедении, является повышение ресурса работы ответственных деталей газотурбинных двигателей (ГТД), работающих в условиях высоких температур, скоростей и нагрузок. Для решения такой задачи перспективным является разработка новых композиционных материалов и покрытий из них [1-3]. Существующие порошки интерметаллидов, которые выпускаются серийно и широко используются в авиационной промышленности для нанесения защитных покрытий на детали ГТД, обеспечивают необходимую жаростойкость, но в узлах трения их применение ограничено вследствие интенсивного деформирования интерметаллида при температурах выше

$T=550^{\circ}\text{C}$ [4]. Для повышения жесткости интерметаллидов в их состав целесообразно вводить добавки тугоплавких металлов [5-14].

В данной работе в качестве матрицы для создания композиционных порошковых материалов выбран интерметаллид NiAl, а в качестве упрочняющей фазы – диборид хрома. Выбор CrB_2 в качестве упрочняющей фазы обусловлен результатами исследования контактного взаимодействия в системе NiAl- CrB_2 , а также высокой твердостью, жаро- и износостойкостью диборида.

Целью данной работы является определение влияния добавок диборида хрома в интерметаллид NiAl на характер изнашивания композиционных плазменных покрытий при высокотемпературных трибоиспытаниях в условиях трения-скольжения без смазочных материалов в паре с NiAl – контртелом. Предполагается, что введение CrB_2 в интерметаллидную матрицу приведет к ее упрочнению при высоких температурах.

Экспериментальная часть. Исследование контактного взаимодействия диборида циркония с интерметаллидом NiAl проводили методом “лежащей” капли с определением контактных углов и последующим анализом состава и структуры фаз, образующихся в контактной зоне [15].

В качестве исходных компонентов для создания композиционных материалов и покрытий из них использовали серийные порошки диборида хрома – CrB_2 (ТУ 6-09-03-385-76) и интерметаллида NiAl (ПН70Ю30, ТУ 14-1-3282-81). Образцы CrB_2 для эксперимента (подложки) получали прессованием исходных порошков (2-5 мкм) при температуре 2000°C под давлением 25 МПа. Пористость полученных образцов не превышала 2%. NiAl образцы для смачивания получали путем сплавления серийного порошка в вакуумной печи СШВЛ при температуре 1680°C .

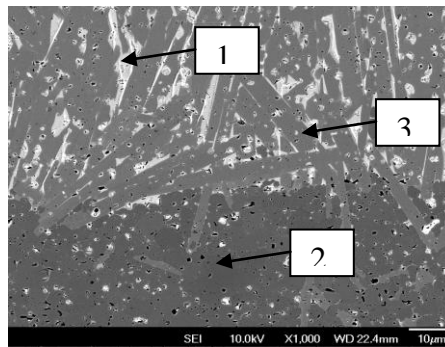
Компактный композиционный материал NiAl-15% CrB_2 изготовлен путем спекания шихты из смеси исходных порошков при температуре 1804°C (печь ВДТА-8М) в среде гелия. Одновременно со спеканием производился высокотемпературный дифференциально-термический анализ (ВДТА) с регистрацией кривых нагрева и охлаждения. Фазовый состав композита исследовали на дифрактометре Ultima IV (RIGAKU, Япония) в монохроматическом $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Обработку данных дифрактометрического эксперимента проводили с использованием программы для полнопрофильного анализа рентгеновских спектров PowderCell 2.4.

Композиционные порошки для покрытий были получены путем смешивания порошков исходных компонентов в соотношении NiAl-5, 15, 30% CrB_2 (тут и далее вес.%) с последующим их конгломерированием на органическом связующем и отсевом до фракции 70-100 мкм. Напыление покрытий проводили в открытой атмосфере на плазменной установке УПУ-3Д. В качестве плазмообразующих газов использовали смесь аргона и водорода, в качестве газа, транспортирующего порошок – аргон. Покрытия наносили на торцевые поверхности стальных образцов $h=10$ мм, $\varnothing=10$ мм. Толщина покрытий составила 500 мкм. Триботехнические испытания разработанных композиционных покрытий проводили по схеме «стержень-диск» на машине трения, оснащенной высокотемпературным модулем ($T=500^{\circ}\text{C}$). В качестве контртела использовали плазменное покрытие NiAl. Параметры испытаний: нагрузка $P=8$ МПа, скорость вращения $V=1,4$ м/с.

Микроструктуру зоны взаимодействия и разработанных композиционных материалов, структуру, химический состав и Оже-электронный анализ поверхностей трения композиционных покрытий исследовали на микроанализаторе JEOL JAMP – 9500F, а также с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ – 106И

Результаты и обсуждение. Для установления физико-химической совместимости выбранных компонентов была исследована смачиваемость в системе NiAl- CrB_2 , определены контактные углы и изучена зона взаимодействия (рис. 1).

Установлено, что в исследуемой системе отсутствует интенсивное взаимодействие между компонентами, которое приводило бы к образованию нежелательных фаз, ухудшающих характеристики материала. Микроструктура зоны взаимодействия CrB_2 -NiAl состоит из двух основных областей (рис. 1) и характеризуется границей между каплей из интерметаллида NiAl (белая фаза) и тугоплавкой подложки – зерен CrB_2 (темно-серая фаза). Однако, в результате частичного взаимодействия исходных компонентов происходит образование новой боридной фазы, которая представлена в виде вытянутых игольчатых включений светло-серого цвета.



**Рис. 1. Микроструктура зони взаємодії в системі $\text{CrB}_2\text{-NiAl}$:
1 – інтерметаллід NiAl ; 2 – диборид хрома; 3 – утворена боридна фаза**

Полученные результаты исследования смачиваемости в системе NiAl-CrB_2 позволили рекомендовать введение добавок CrB_2 в состав интерметаллида NiAl для создания композиционных компактных и порошковых материалов. Согласно МРСА структура компактного композиционного материала состоит из трех фаз: темная фаза соответствует CrB_2 , светло-серая – фаза на основе борида хрома, легированного никелем (содержание Ni до 4%) и основной фазы – интерметаллида NiAl . (рис. 2, а).

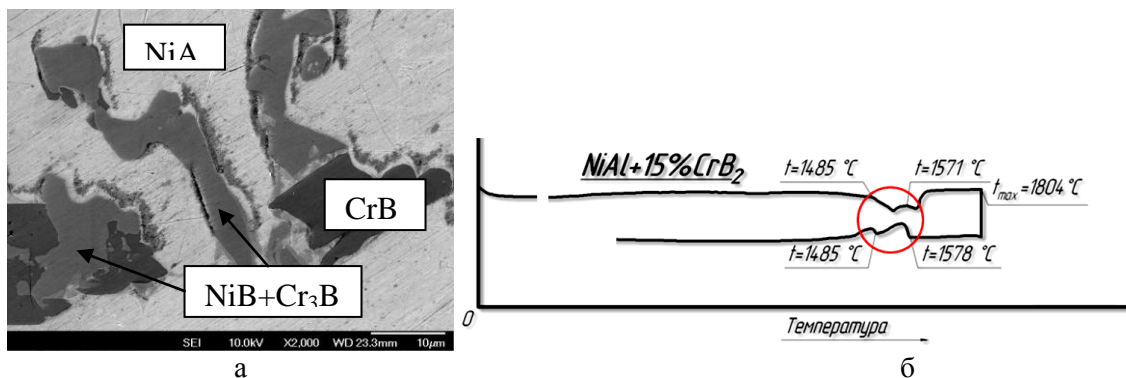


Рис. 2. Микроструктура (а) [11] и результаты ВДТА (б) композиционного материала NiAl-15\%CrB_2

Согласно кривой ВДТА, в данной системе фиксируется два основных пика: первый (при $T \sim 1485^\circ\text{C}$) соответствует переходу NiAl из твердого в жидкое состояние, а второй – при $T \sim 1578^\circ\text{C}$ – кристаллизации интерметаллидной матрицы. Наличие дополнительного пика на кривой ($T \sim 1571^\circ\text{C}$) свидетельствует о взаимодействии между компонентами и образовании новой фазы.

Результаты проведенного рентгенофазового анализа (рис. 3.) позволили идентифицировать образовавшуюся боридную фазу как $\text{NiB+Cr}_3\text{B}_4$. Микротвердость данной боридной фазы составляет $H_m \approx 9\text{-}11$ ГПа. Предполагается, что такая фаза будет дополнительной упрочняющей фазой в материале.

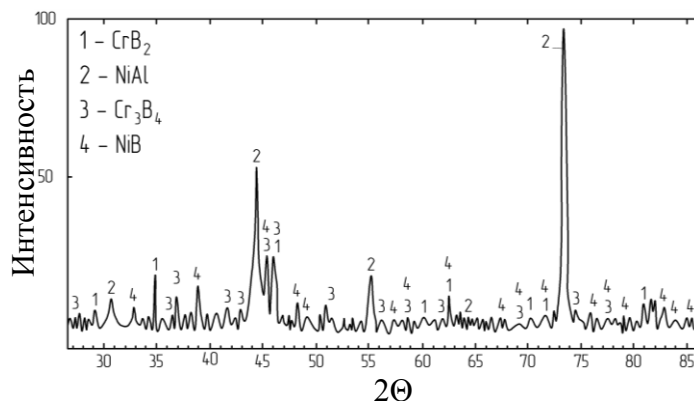


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ компактного композиционного материала NiAl-15\%CrB_2

Так как предлагаемые в работе материалы предназначены для их применения в качестве покрытий, разработанные порошковые композиционные материалы системы NiAl-CrB₂ с различным содержанием дихорида хрома: NiAl-5, 15 и 30% CrB₂ были нанесены плазменным методом на стальные образцы. Структура всех композиционных плазменных покрытий соответствует структуре исходного композита и состоит из интерметаллидной матрицы с равномерно распределенными в ней включениями боридов (черные вкрапления) [9].

Полученные покрытия предназначены для защиты деталей проточного тракта турбины, в частности контактной пары трения «корпус ГТД-торец лопатки». Поэтому в данной работе определены триботехнические свойства разработанных композиционных покрытий при высоких температурах.

Коэффициенты трения для всех покрытий изменялись в пределах 0,3-0,35. Установлено, что значение интенсивности изнашивания исходного плазменного покрытия NiAl является наибольшим и составляет I=1,1 мм/км. Для покрытия NiAl-5%CrB₂ наблюдается незначительное повышение износостойкости по сравнению с исходным покрытием из NiAl. Интенсивность изнашивания данного покрытия составила I=0,95 мм/км. С увеличением содержания тугоплавкой составляющей, значения интенсивности изнашивания значительно уменьшаются. Так, для покрытий, которые содержат 15 и 30% дихорида хрома износ существенно ниже (0,07 и 0,23 мм/км соответственно), чем у исходного интерметаллидного покрытия. Для объяснения полученных результатов были проведены исследования структуры поверхностей трения покрытий (рис. 4).

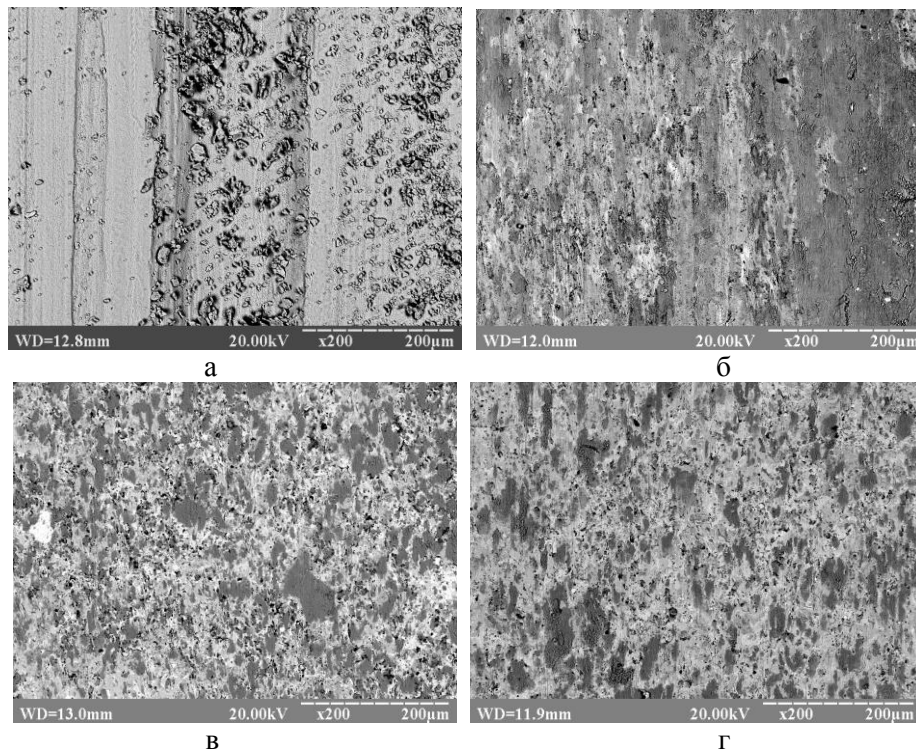


Рис. 4. Микроструктура поверхностей трения покрытий после трибоиспытаний при T=500 °C в паре с контртелом из покрытия NiAl:
а) NiAl; б) NiAl-5%CrB₂; в) NiAl-15% CrB₂; г) NiAl-30% CrB₂ [13, 14]

В процессе трения плазменного покрытия NiAl реализуется в основном адгезионный механизм изнашивания. Поверхность трения характеризуется участками повреждения в виде налипания продуктов трения (оксидов) на поверхность покрытия (рис. 4, а). Это можно объяснить тем, что в результате предварительного нагрева при трибоиспытаниях происходит окисление контактных поверхностей с формированием оксидных пленок на основе Ni и Al. Однако из-за высокой пластичности интерметаллида при высоких температурах происходит разрушение оксидных пленок и их частичный вынос из зоны трения, что приводит к схватыванию контактных поверхностей. Введение в NiAl 5 % CrB₂ практически не влияет на интенсивность изнашивания покрытия, так как такого количества боридов на поверхности покрытия недостаточно для упрочнения исходного интерметаллида (рис. 4, б).

Структура поверхностей трения покрытий NiAl-15 и 30 %CrB₂ равномерная, без особых механических повреждений, характеризуется отсутствием участков схватывания и вырывов материала. Она соответствует исходной структуре композиционного покрытия и состоит из двух фаз: основной фазы на основе NiAl и фазы на основе CrB₂. (рис.4, в-г).

Очевидно, что с увеличением содержания тугоплавкой составляющей в исходном интерметаллидном покрытии, увеличивается число твердых износостойких боридных включений, задействованных в процессе трения, которые принимают на себя основную нагрузку. Кроме того, в системе NiAl-CrB₂ образуется новая боридная фаза NiB+Cr₃B₄, которая является дополнительной упрочняющей фазой в композиционном покрытии, что в процессе трибоиспытаний приводит к высоким значениям износостойкости плазменных покрытий системы NiAl-CrB₂. Вместе с этим, ранее было показано[14], что интенсивность образования оксидов на тугоплавких включениях в несколько раз превышает интенсивность образования оксидов на интерметаллидной матрице. Таким образом, в процессе высокотемпературных трибоиспытаний в первую очередь работают оксидные пленки, образовавшиеся на тугоплавких включениях.

Для подтверждения гипотезы об образовании оксидных пленок в процессе трибоиспытаний композиционных покрытий, был выбран участок снятия Оже-профиля на поверхности трения покрытия, проведены Оже-электронные исследования поверхности трения, определены толщины и состав образующихся при трении оксидных пленок (рис. 5.).

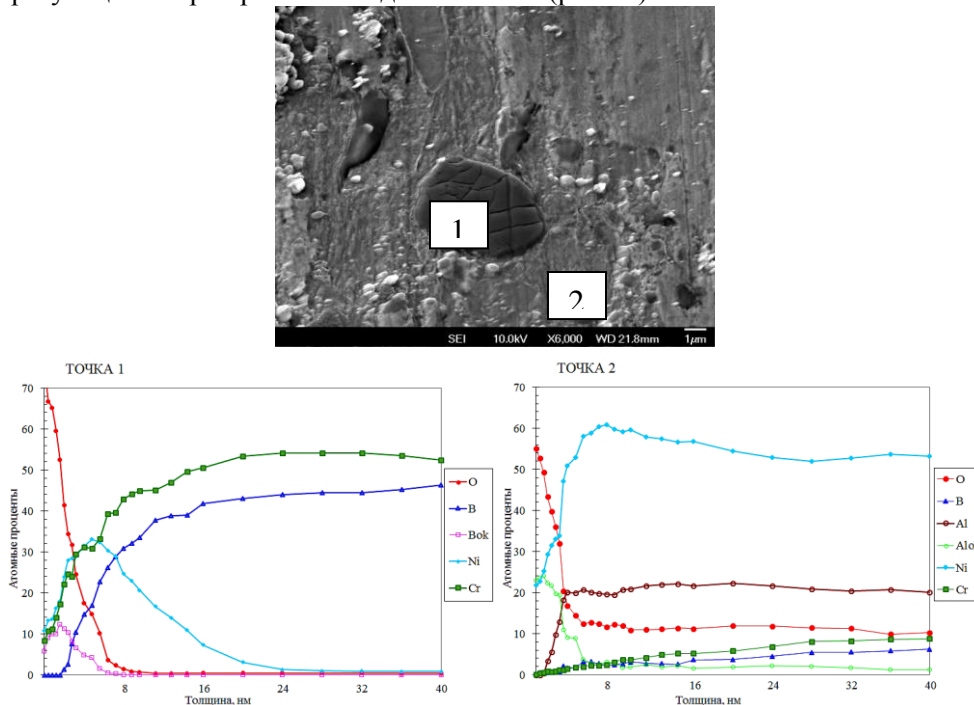


Рис. 7. Оже-электронные исследования поверхности трения композиционного покрытия NiAl-15%CrB₂ (скорость травления – 8 нм/мин.) [14]: точка 1 – зерно CrB₂; точка 2 – матрица NiAl

По результатам Оже-электронного анализа было установлено, что в процессе трения на боридных включениях образуются оксидные пленки на основе Cr, B и Ni, толщина которых составляет ~ 8 нм (точка 1), на интерметаллидной матрице формируются комплексные оксидные пленки на основе Ni, Al и Cr (точка 2). Толщина этих комплексных оксидных пленок превышает 40 нм. Такие пленки являются защитными и предотвращают схватывание покрытия с материалом контртела на данных участках. В процессе трения, по мере их роста, они отслаиваются и выносятся из зоны трения, и работают как твердая смазка, что способствует уменьшению схватывания в контактной паре трения и приводит к существенному повышению износостойкости покрытия. Полученные результаты коррелируют со значениями величин износа покрытий. Следует также отметить, что при введении в интерметаллид 30% CrB₂ увеличивается хрупкость материала, которая выражается в частичном растрескивании покрытия. Этим и объясняется незначительное повышение интенсивности износа для данного покрытия.

Таким образом, механизм изнашивания исследуемых материалов можно представить следующим образом: поверхность покрытия NiAl в процессе высокотемпературных

трибоиспытаний покрывається оксидною плівкою, однак із-за високої пластичності інтерметаліда відбувається руйнування оксидної плівки за рахунок пластичної деформації верхніх шарів покриття, що, в свою чергу, призводить до схватывання матеріала покриття з контртела. Додатки дибориду хрому з однієї сторони сприяють формуванню оксидних плівок на боридів, запобігаючи схватыванню з матеріалом контртела, а з іншої сторони – підвищують жорсткість покриття, що перешкоджає руйнуванню оксидів Ni і Al за рахунок пластичної деформації покриття.

Висновки. Досліджено вплив добавок дибориду хрому на зносостійкість розроблених покриттів. Показано, що введення в вихідний інтерметалід 15 і 30% CrB₂ сприяє суттєвому зниженню значень інтенсивності изнашивания покриттів. В першу чергу це обумовлено упрочненням інтерметалідної матриці твердими зносостійкими частинками. Встановлено, що при введенні в склад інтерметаліда тугоплавких сполучень механізм изнашивания змінюється з адгезійного на окислювальний. Це відбувається за рахунок інтенсивного формування оксидних плівок на зернах боридів, які виконують роль твердої смазки і тим самим сприяють запобіганню схватывання контактних поверхностей в процесі випробувань. Отримані результати показують, що розроблені покриття є перспективними для їх застосування в узлах тертя, що працюють в умовах високих температур і навантажень.

1. В. А. Барвінок, І. Л. Шитарев, В. І. Богданович, І. А. Докукіна, В. М. Карасев. Срабатываемые, износостойкие и теплозащитные покрытия для деталей газового тракта турбины, компрессора и камеры сгорания ГТД // *Авиационная и ракетно-космическая техника, Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета*, №3 (19) – 2009. – С. 11–28
2. В. П. Мигунов, Д. П. Фарафонов, М. Л. Деговец, Т. И. Ступина. Уплотнительные материалы для проточного тракта ГТД. www.viam.ru/public. «80 лет. Авиационные материалы и технологии» (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»), 2012.
3. В. И. Большаков, В. И. Харченко, В. И. Журавель, А. Б. Загородний, В. И. Любушкин, В. Е. Замковой, А. Б. Милосердов. Исследование теплозащитных прирабатываемых покрытий для проставок турбо-винтовых авиационных двигателей. Днепропетровск, КБ «Прогресс» им. А.Г. Ивченко, г. Запорожье. – Строительство, материаловедение, машиностроение. Стародубівські читання. – 2008, Т. 1.
4. Уманский А. П., Полярус Е. Н., Костенко А. Д., Терентьев А. Е. Влияние состава покрытий на основе интерметаллидов никеля на механизмы их изнашивания в условиях высокотемпературных трибоиспытаний // *Проблемы трибологии*. – 2012. – № 3. – С. 123–127.
5. Niu M., Bi Q., Yang J., Liu W. Tribological performance of a Ni₃Al matrix self-lubricating composite coating tested from 25 to 1000 °C // *Surf. Coatings Technol. (Elsevier)* – Vol. 206. – № 19/20. – 2012. – P. 3938–3943.
6. Movahedi B. Fracture toughness and wear behavior of NiAl-based nanocomposite HVOF coatings // *Surf. Coatings Technol. (Elsevier)* – Vol. 235. – 2013. – P. 212–219.
7. Guo J., Wang Z., Sheng L., Zhou L., Yuan C., Chen Z., Song L. Wear properties of NiAl based materials // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int. (Elsevier)*. – Vol. 22. – № 5. – 2012. – P. 414–425.
8. Shokati A.A., Parvin N., Shokati M. Combustion synthesis of NiAl matrix composite powder reinforced by TiB₂ and TiN particulates from Ni–Al–Ti–BN reaction system // *J. Alloys Compd (Elsevier)*. – Vol. 585. – 2014. – P. 637–643.
9. М. С. Українець, О. П. Уманський, О. М. Полярус, О. В. Куцев, О. У. Стельмах. Вплив температури випробувань на триботехнічні характеристики композиційних покриттів системи NiAl–CrB₂ // «Наукові нотатки». – 2013. – № 41. – Ч. 2. – С. 206–212.
10. А. П. Уманский, Е. Н. Полярус, М. С. Українець, А. Г. Довгаль, Л. М. Капитанчук, В. И. Субботин. Исследование структуры и свойств композиционных материалов и покрытий из них на основе системы NiAl–TiB₂ // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2013. – № 10 (107). – С. 20–24.
11. Umanskyi Oleksandr, Poliarus Olena, Ukrainets Maksim, Martsenyuk Iryna. Effect of ZrB₂, CrB₂ and TiB₂ Additives on the Tribological Characteristics of NiAl-Based Gas-thermal Coatings // *Key Engineering materials*. Vol. 604 (2014). – P. 20–23.
12. А.П. Уманский, Е.Н. Полярус, М.С. Українець, А.У. Стельмах, А.В. Куцев. Исследование механизмов изнашивания оксидов титана, хрома и циркония при трении в условиях высоких температур // *Вестник двигателестроения*. – № 2/2014. – С. 166–170.
13. Уманский А. П., Полярус Е. Н., Костенко А.Д., Українець М.С. Влияние добавок тугоплавких боридов на механизмы изнашивания плазменных покрытий на основе интерметаллида NiAl // *Проблемы трибологии*. – 2014. – № 1. – С. 46–52.
14. Уманский А. П., Полярус Е. Н., Українець М. С., Капитанчук Л. М. Структура и триботехнические характеристики композиционных материалов и покрытий из них на основе системы NiAl–CrB₂ // *Порошковая металлургия*. – 2014. – № 1/2. – С. 65–73
15. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. – К.: Наук. думка, 1972. – 196 с.

Стаття надійшла до редакції 08.05.2015.