

**Уманский А.П.,
Полярус Е.Н.,
Костенко А.Д.,
Украинец М.С.**

Институт проблем материаловедения
им. И.Н. Францевича НАН Украины,
г. Киев, Украина
E-mail: kermet@voliacable.com

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТУГОПЛАВКИХ БОРИДОВ НА МЕХАНИЗМЫ ИЗНАШИВАНИЯ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА NiAl

УДК 541.123; 669.058; 629.045

Исследовано влияние добавок диборида титана, хрома и циркония на износостойкость разработанных композиционных покрытий на основе интерметаллида NiAl при высокотемпературных трибоиспытаниях. Показано, что при введении в интерметаллид 5 вес.% CrB₂ износостойкость повышается незначительно по сравнению с исходным интерметаллидным покрытием. При введении 15 вес.% Zr(Ti)B₂, а также с увеличением содержания добавок CrB₂ до 15 и 30 вес.% интенсивность изнашивания покрытий существенно снижается. Полученные результаты показывают, что разработанные покрытия являются перспективными для применения в узлах трения, работающих в условиях высоких температур и нагрузок.

Ключевые слова: дибориды, интерметаллид, композиционные покрытия, износостойкость.

Введение

Работоспособность деталей и узлов авиационных двигателей зависит от способности противостоять действующим нагрузкам, выдерживать термическое и коррозионное воздействие высокотемпературного газового потока. Следовательно, необходимо уделять особое значение способности конструкционного материала сопротивляться износу или коррозии, т.е. обладать необходимой износостойкостью, жаростойкостью и коррозионной стойкостью. Новое поколение турбовинтовых и газотурбинных двигателей выдвигает более жесткие и более высокие эксплуатационные требования. Эффективная мощность авиадвигателя существенно зависит от плотности вращающихся частей турбины. Одной из таких деталей является проставка в корпусе турбины, призванная обеспечить практически отсутствие зазора между торцом лопаток турбины и поверхностью проставки [1].

Известно, что интерметаллиды сохраняют свою структуру и прочность при высоких температурах [2]. Жаростойкие интерметаллические соединения, такие как NiAl, широко используются в качестве защитных покрытий для лопаток ГТД. Однако, применение чистых интерметаллидов в узлах трения ограничивается их пластичностью при высоких температурах [3].

В данной работе исследованы свойства композиционных покрытий на основе систем NiAl-Ti(Cr, Zr)B₂. Выбор диборидов в качестве упрочняющей фазы обусловлен их высокой твердостью, жаро- и износостойкостью.

Ранее нами было показано [4 - 6], что введение таких добавок в интерметаллид с одной стороны приводит к упрочнению, а, следовательно, к снижению пластического деформирования интерметаллидной матрицы при высоких температурах. С другой стороны, – включения TiB₂, CrB₂ и ZrB₂ окисляются более интенсивно, чем NiAl-матрица и образовавшиеся оксиды могут служить твердой смазкой, что приводит к повышению износостойкости материала.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов для получения композиционных порошков для нанесения покрытий использовались серийные порошки тугоплавких материалов: CrB₂, ZrB₂, TiB₂ и порошка ПН70Ю30, который соответствует интерметаллиду NiAl.

Композиционные порошки для нанесения покрытий составов NiAl-15 вес.% TiB₂, NiAl-15 вес.% ZrB₂ и NiAl-5(15, 30) вес.% CrB₂ получены путем конгломерирования исходных компонентов на органическом связующем с последующим отсевом до фракции 70 - 100 мкм. Плазменные покрытия напылялись на воздухе с помощью установки УПУ-3Д. В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь аргона с водородом, транспортирующего газа – аргон. Толщина покрытий составила ~ 500 мкм.

Покрытия для трибоиспытаний наносились на торцы цилиндрических образцов ($h = 10$ мм, $\varnothing = 10$ мм). Трибоиспытания проводились на машине трения, оснащенной высокотемпературным модулем ($T = 500$ °C) по схеме «стержень - диск». В качестве контртела использовали плазменное покрытие NiAl. Параметры испытаний: нагрузка $P = 8$ МПа, скорость вращения $V = 14$ м/с, путь $S = 1$ км.

Микроструктуру, химический состав композиционных покрытий, а также поверхностей трения покрытий после испытаний исследовали на микроанализаторе JEOL JAMP – 9500F и с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ 106 И

Результаты исследований

Для установления смачиваемости и совместимости исходных компонентов проведены исследования физико-химического взаимодействия в системах «интерметаллид-бориды», определены контактные углы и изучена зона взаимодействия. Установлено, что в исследуемых системах отсутствует активное химическое взаимодействие, а контактные углы смачивания составляют $\Theta = 0 - 15^\circ$. Результаты исследований контактного взаимодействия позволили использовать бориды Ti, Cr и Zr в качестве упрочняющей фазы в интерметаллиде NiAl.

Так как данные материалы предназначены для применения в качестве покрытий, работающих в условиях высоких температур и нагрузок, были подготовлены композиционные порошки для нанесения покрытий.

Чтобы установить влияние добавок диборидов Ti, Cr и Zr на интенсивность и механизмы изнашивания плазменных покрытий на основе интерметаллида NiAl, были проведены трибоиспытания разработанных покрытий. Результаты испытаний представлены на рис. 1.

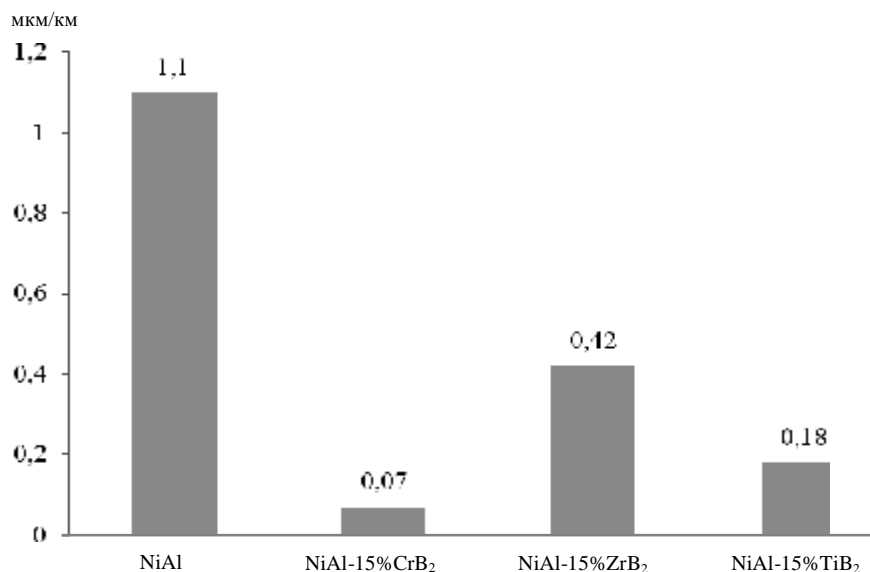
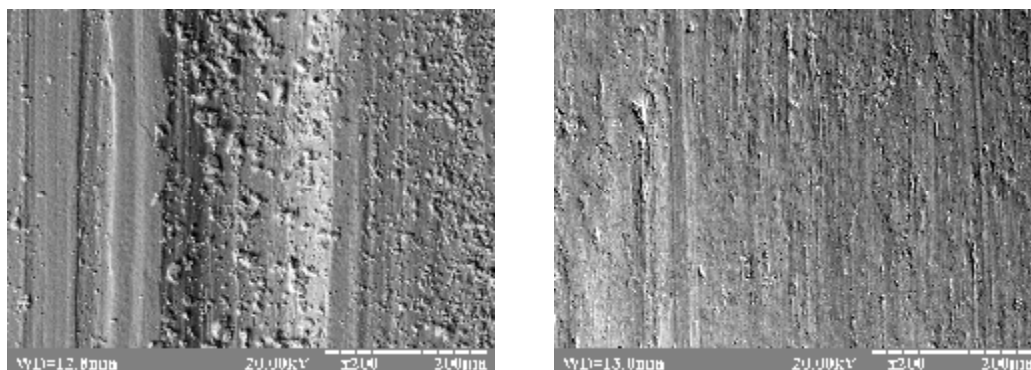


Рис. 1 – Интенсивность изнашивания композиционных плазменных покрытий

Наибольшие значения износа соответствуют исходному плазменному покрытию NiAl. Согласно результатам исследований видно, что во всех случаях добавки боридов существенно повышают износостойкость интерметаллида, однако наиболее эффективным является композиционное покрытие NiAl-15%CrB₂. Причиной повышения износостойкости упрочненных композиционных покрытий по сравнению с исходным интерметаллидным, является то, что в процессе трения основную нагрузку на себя принимают боридные частицы, которые благодаря высокой твердости менее интенсивно изнашиваются.

Для установления механизмов износа разработанных покрытий проведен микроанализ поверхностей трения (рис. 2).



а

б

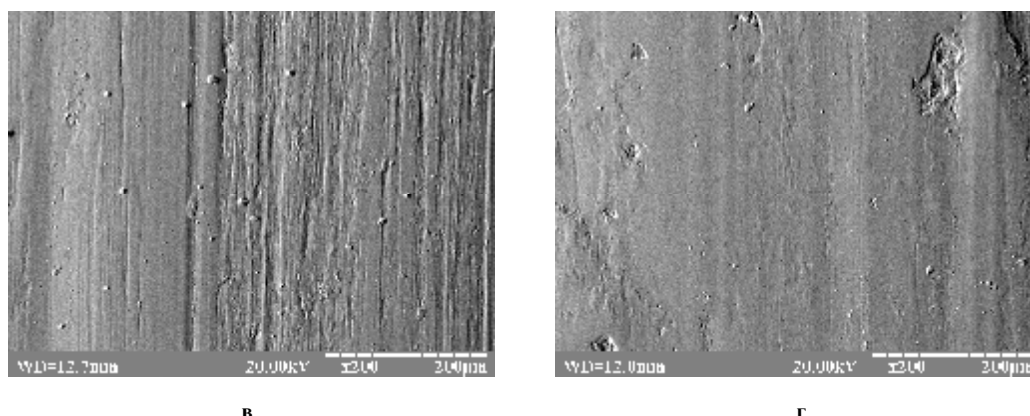


Рис. 2 – Топография поверхностей трения покрытий после трибоиспытаний при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в паре с контртелом из покрытия NiAl:
 а – NiAl; б – NiAl-15%CrB₂;
 в – NiAl-15%TiB₂; г – NiAl-15%ZrB₂

Исследование поверхностей трения исходного интерметаллидного покрытия и разработанных обнаружило следующие особенности: поверхность трения покрытия NiAl характеризуется участками повреждения в виде налипания продуктов трения (оксидов) на поверхность покрытия (рис. 2, а). Дорожки трения представляют собой глубокие борозды, толщиной 50 - 200 мкм, что свидетельствует о схватывании поверхности исследуемого образца с материалом контртела. По данным химического анализа, структура поверхности трения состоит из оксидных слоев на основе Ni и Al (по-видимому, шпинели NiAl₂O₄), а также оксида Al₂O₃. Также фиксируется фаза, соответствующая интерметаллиду NiAl. Очевидно, что в результате предварительного нагрева при трибоиспытаниях ($T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) происходит локальное окисление контактных поверхностей с формированием оксидных пленок на основе Ni и Al. Оксидные шпинельные пленки являются рыхлыми, легко отслаиваются и уносятся из зоны трения, тем самым увеличивают значения износа материала. Кроме того, поверхность покрытия NiAl в процессе высокотемпературных трибоиспытаний также частично покрывается оксидной пленкой Al₂O₃, однако из-за высокой пластичности интерметаллида происходит разрушение оксидной пленки за счет пластической деформации покрытия и ее частичный вынос из зоны трения. Это, в свою очередь, приводит к дальнейшему окислению поверхности покрытия, образованию новой оксидной пленки с последующим ее разрушением, что в итоге существенно повышает значение износа покрытия.

Структура поверхности трения покрытия NiAl-15%CrB₂ равномерная, без особых механических повреждений, характеризуется отсутствием участков схватывания и вырывов материала. По данным МРСА, структура поверхности трения такого покрытия соответствует исходной структуре покрытия и состоит из двух фаз: основной фазы на основе NiAl и фазы на основе CrB₂ (рис. 2, б).

Топография поверхности трения покрытия NiAl-15%ZrB₂ характеризуется участками с налипанием материала, линии скольжения распределены неравномерно по поверхности трения. Для данного покрытия согласно МРСА характерно наличие на поверхности трения сплошного оксидного слоя, состоящего из оксидов Ni, Al и Zr (рис. 2, в). По мере роста, такие пленки отслаиваются и уносятся из зоны трения, что приводит к увеличению значений износа.

Поверхность трения покрытия NiAl-15%TiB₂ характеризуется единичными участками схватывания (рис. 2, г).

Можно сделать вывод, что в процессе трения композиционных плазменных покрытий NiAl-15%TiB₂ и NiAl-15%ZrB₂ реализуется в основном окислительно-адгезионный механизм изнашивания, который заключается в окислении контактной пары трения с последующим отслоением образовавшихся оксидов.

Данные микроструктурного анализа соответствуют результатам интенсивности изнашивания покрытий.

Так как оптимальным составом композиционного покрытия, при котором обеспечивается значительное повышение износостойкости интерметаллида, является NiAl-CrB₂, было исследовано влияние количества тугоплавкой добавки диборида хрома (5, 15, 30 вес. %) на механизм изнашивания композиционных покрытий. Результаты исследований представлены на рис. 3.

В результате проведенных испытаний установлено, что износостойкость покрытий из композиционных порошковых материалов намного выше по сравнению с покрытием из интерметаллида. Испытания показали, что минимальные значения износа при высокотемпературных трибоиспытаниях композиционных плазменных покрытий системы NiAl-CrB₂ соответствуют покрытию, содержащему 15% (вес.) CrB₂ (рис. 3).

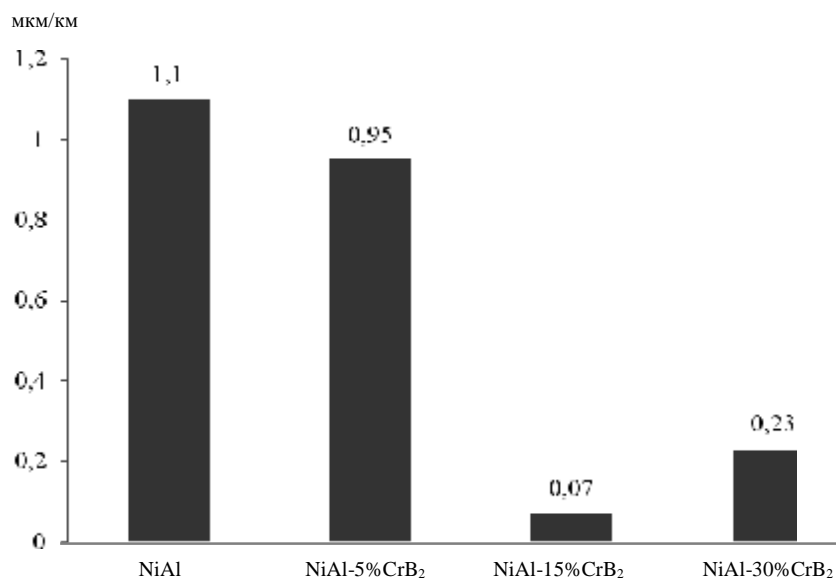


Рис. 3 – Влияние добавок дихорида хрома на интенсивность изнашивания покрытий на основе NiAl

Данные микроанализа поверхностей трения подтверждают полученные результаты износа покрытий (рис. 4).

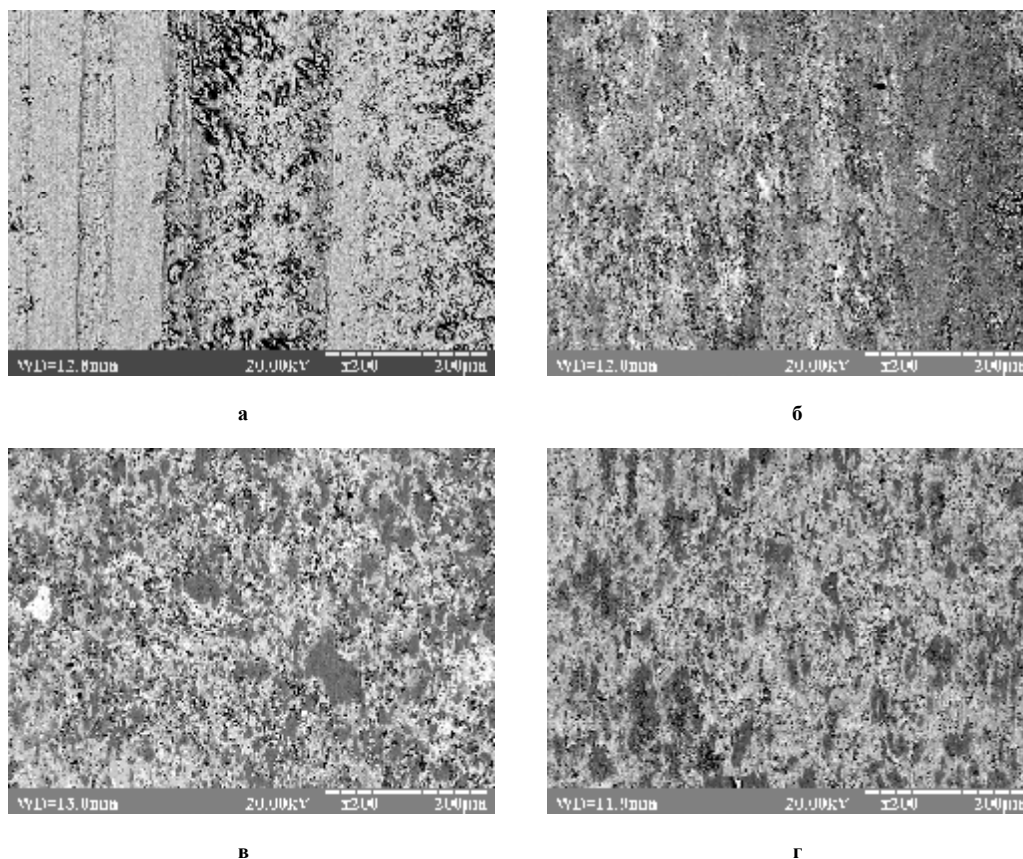


Рис. 4 – Микроструктура поверхностей трения покрытий после трибониспытаний при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в паре с контролем из покрытия NiAl:

- а – NiAl;
- б – NiAl-5%CrB₂;
- в – NiAl-15% CrB₂;
- г – NiAl-30% CrB₂

Исследование поверхностей трения исходного интерметаллида и разработанных композиционных покрытий обнаружило следующие закономерности: на поверхности NiAl-покрытия и покрытия NiAl-5%CrB₂, наблюдается интенсивный перенос материала стального контртела на исследуемые образцы. Это свидетельствует об адгезионном механизме изнашивания, что является нежелательным. Согласно данным МРСА, поверхность трения покрытия NiAl-5%CrB₂ состоит из двух характерных фаз: 1 – фаза на основе Ni и Al, и фазы 2, соответствующей оксидам Ni, Al и Cr (рис. 4, б).

С увеличением содержания добавок CrB₂, до 15-30% происходит изменение механизма изнашивания на окислительный, что существенно повышает износостойкость покрытий. Для покрытий, содержащих 15 и 30 % (вес.) дихорида хрома, характерным является соответствие исходной структуре покрытий, которые состоят из основной интерметаллидной фазы NiAl, в которой распределены включения CrB₂ (рис. 4, в - г).

Таким образом, наблюдается следующая закономерность в механизмах изнашивания разработанных композиционных покрытий на основе системы NiAl-CrB₂: повышенные значения износа исходного покрытия из NiAl обусловлены пластичностью интерметаллида при высоких температурах. Введение 5 % (вес.) CrB₂ в интерметаллид не приводит к существенному повышению износостойкости покрытия. При введении твердых боридных включений в количестве 15 - 30 % (вес.) в исходный материал в процессе трения принимают участие не только интерметаллидная матрица, но и тугоплавкие износостойкие частицы. При трении это приводит к образованию оксидных пленок как на интерметаллиде, так и на бориде

Следует отметить, что повышение значений износа композиционного покрытия, содержащего 30 % CrB₂ (вес.), связано с незначительным охрупчиванием покрытия и, как следствие, его выкрашиванием (рис. 3).

Для более подробного исследования механизма износа композиционного плазменного покрытия NiAl-15% CrB₂, проведен микроанализ поверхности трения данного покрытия (рис. 5). Определены составы оксидных трибопленок, которые образовались на поверхности трения покрытия в процессе высокотемпературных испытаний.

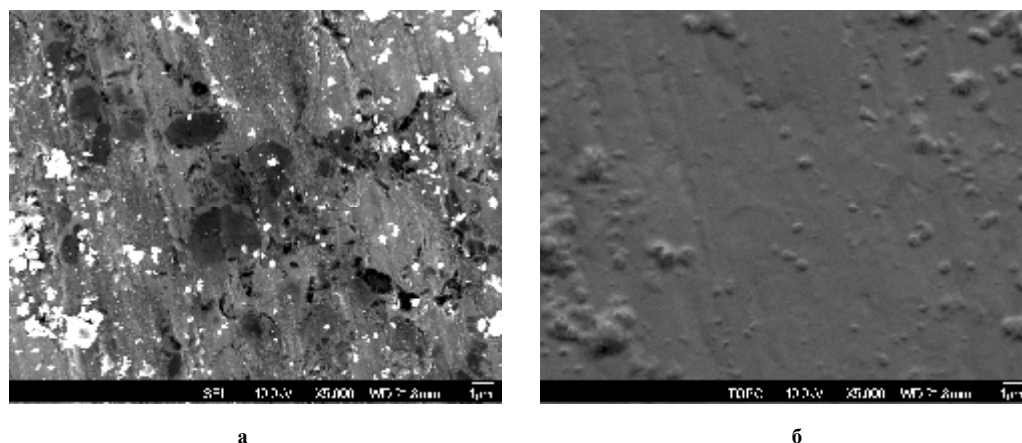


Рис. 5 – Микроструктура (а) и топография (б) поверхности трения композиционного покрытия NiAl-15% CrB₂

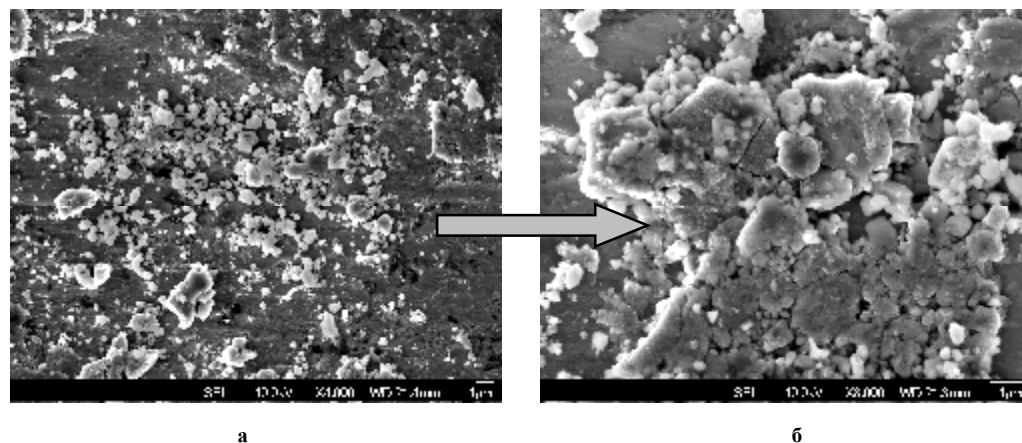


Рис. 6 – Участки (а, б) с образованием оксидов на поверхности трения композиционного покрытия NiAl-15% CrB₂

Как уже отмечалось ранее, поверхность трения соответствует исходному композиционному покрытию. Изучение состояния поверхности трения показало наличие оксидных фаз на основе Ni и Al, таких как NiO и Al₂O₃, а также следы Cr₂O₃. Вместе с этим, на поверхности трения покрытий были обнаружены участки скопления оксидов (рис. 6).

Оксиды, которые формируются на поверхности трения покрытия в процессе высокотемпературных трибоиспытаний, представляют собой чешуйки или гранулы, которые при трении «перекатываются» между контактными поверхностями и тем самым выполняют роль твердой смазки (рис. 6, а). Часть оксидов при этом выносятся из зоны трения. Однако на поверхности трения также образуются участки «спекшихся» оксидов (рис. 6, б). Очевидно, что часть оксидов скапливается на дефектных участках покрытия с последующим их синтезом и спеканием. При этом такие образования выполняют роль промежуточного слоя между контактными поверхностями. Таким образом, оксиды, которые образовались в процессе трибосинтеза, защищают контактные поверхности от схватывания, что способствует снижению износа трибопары.

Выводы

Исследовано влияние добавок диборидов Ti, Cr и Zr на износостойкость разработанных покрытий в паре с контртелом из покрытия NiAl. Установлено, что стойкость разработанных покрытий значительно выше износостойкости исходных интерметаллических покрытий. Добавки диборидов титана, хрома и циркония с одной стороны способствуют формированию оксидных пленок на боридах, а с другой стороны – повышают жесткость и прочность покрытия, что частично препятствует разрушению оксидов Ni и Al за счет снижения пластической деформации покрытия.

Показано, что оптимальным содержанием диборида хрома в композиционном покрытии, при котором обеспечивается значительное повышение износостойкости интерметаллида, является NiAl - 15% CrB₂ (вес.), что делает данные покрытия перспективными для их применения в высокотемпературных узлах трения деталей ГТД.

Литература

1. Большаков В.И., Харченко В.И., Журавель В.И., Загородний А.Б., Любушкин В.И., Замковой В.Е., Милосердов А.Б. Исследование теплозащитных прирабатываемых покрытий для проставок турбовинтовых авиационных двигателей // Днепрпетровск, КБ «Прогресс» им. А.Г. Ивченко, г. Запорожье. – Строительство, материаловедение, машиностроение. Стародубівські читання. – Т. 1. – 2008.
2. Гринберг Б.А. Интерметаллиды: фундаментальные аспекты, приложения. Урало-Сибирская научно-практическая конференция.
3. 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.
4. Уманский А.П., Полярус Е.Н., Украинец М.С., Довгаль А.Г., Капитанчук Л.М., Субботин В.И. 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.
5. Українець М.С., Уманський О.П., Полярус О.М., Кущев О.В., Стельмах О.У. Вплив температури випробувань на триботехнічні характеристики композиційних покриттів системи NiAl-CrB₂: VI міжнародна науково-практична конференція «Теоретичні та експериментальні дослідження в технологіях сучасного матеріалознавства і машинобудування» 3-7 червня 2013 р., м. Луцьк. – Збірник наукових праць «Наукові нотатки». – 2013. – № 41. – Ч. 2. – С. 206-212.
6. Umanskyi O., Poliarus O., Ukrainets M., Kostenko O., Terentyev O. Influence of CrB₂ additives into NiAl intermetallics on tribological properties of thermal spray coatings at high temperature friction: Conference MET-2013: Materials, Environment, Technology – Latvia, Riga, June 19-20, 2013. – P. 37-43.

Поступила в редакцію 28.01.2014

Umanskiy A.P., Poliarus E.N., Kostenko A.D., Ukrainets M.S. **Influence of refractory borides additives on wear mechanism of plasma spraying coatings based on NiAl intermetallic.**

The influence of titanium, chromium and zirconium diboride additives on wear resistance of the developed composition coatings based on NiAl intermetallic at high temperature tribo tests has been investigated. It is shown that introduction of 5 wt. % CrB₂ in intermetallic matrix leads to insignificant improvement of wear resistance of NiAl-CrB₂ coating as compared with NiAl coating. Introduction of 15 wt. % ZrB₂ and 15 wt. % TiB₂ in intermetallic matrix, and with increasing amount of CrB₂ additives up to 15 and 30 wt. % the wear rate values of coatings essentially decreases. The obtained results show that the developed coatings are promising candidates for application in the friction units, operating at high temperatures and loadings.

Keywords: diborides, intermetallic, composition coatings, wear resistance.

References

1. Bol'shakov V.I., Harchenko V.I., Zhuravel' V.I., Zagorodnij A.B., Ljubushkin V.I., Zamkovej V.E., Miloserdov A.B. Issledovanie teplozashhitnyh prirabatyvaemyh pokrytij dlja prostavok turbo-vintovyh aviacionnyh dvigatele. Dnepropetrovsk, KB «Progress» im. A.G. Ivchenko, g. Zaporozh'e. Stroitel'stvo, materialovedenie, mashinostroenie. Starodubiv'ski chitannja. T. 1. 2008.
2. Grinberg B.A. Intermetallidy: fundamental'nye aspekty, prilozhenija. Uralo-Sibirskaja nauchno-prakticheskaja konferencija.
3. Umanskiy A.P., Poljarus E.N., Kostenko A.D., Terent'ev A.E. Vlijanie sostava pokrytij na osnove intermetallidov nikelja na mehanizmy ih iznashivaniya v uslovijah vysokotemperaturnyh tribo-ispytanij. Problemy tribologii. 2012. № 3. S. 123-127.
4. Umanskiy A.P., Poljarus E.N., Ukraineec M.S., Dovgal' A.G., Kapitanchuk L.M., Subbotin V.I. Issledovanie struktury i svojstv kompozicionnyh materialov i pokrytij iz nih na osnove sistemy NiAl-TiB₂. Aviacionno-kosmicheskaja tehnika i tehnologija. 2013. № 10 (107). S. 20-24.
5. Ukraïneec' M.S., Umanskiy O.P., Poljarus O.M., Kushhev O.V., Stel'mah O.U. Vpliv tempera-turi viprobuvan' na tribotekhnichni harakteristiki kompozicijnih pokrittiv sistemi NiAl-CrB₂: VI mi-zhnarodna naukovopraktichna konferencija «Teoretichni ta eksperimental'ni doslidzhennja v tehnologijah suchasnogo materialoznavstva i mashinobuduvannja» 3-7 chervnja 2013 r., m. Luc'k. Zbirnik naukovih prac' «Naukovi notatki». 2013. № 41. Ch. 2. S. 206-212.
6. Umanskiy O., Poliarus O., Ukrainets M., Kostenko O., Terentyev O. Influence of CrB₂ additives into NiAl intermetallics on tribological properties of thermal spray coatings at high temperature friction: Conference MET-2013: Materials, Environment, Technology Latvia, Riga, June 19-20, 2013. P. 37-43.