

Довгаль А.Г.,*
Вронская О.С.,*
Костенко А.Д.**

*Национальный авиационный университет,
г. Киев, Украина,

**Института проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича, НАН Украины,
г. Киев, Украина

E-mail: 270579@ukr.net

РАЗРАБОТКА ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОВЫШЕННЫМ УРОВНЕМ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ

УДК 629.045 (045)

На основании исследования контактного взаимодействия тугоплавкой износостойкой составляющей SiC-Al₂O₃ со сплавами на основе никеля с добавками алюминия разработаны газотермические карбидокремниевые покрытия с металлической связкой. Исследована структура этих покрытий нанесенных методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления. Изучены триботехнические характеристики полученных покрытий в условиях трения без смазочных материалов на воздухе, определены особенности и закономерности механизмов их изнашивания.

Ключевые слова: покрытие, керамика, смачивание, эвтектика, высокоскоростное воздушно - топливное напыление, износостойкость.

Введение

Система тугоплавких компонентов SiC-Al₂O₃ уже десятилетия привлекает исследователей всего мира благодаря сочетанию низкой стоимости компонентов с их высокой твердостью, износо-, коррозионно-, и температурной стойкостью, низким удельным весом, удовлетворительными значениями прочностности, трещиностойкости. Также известен широкий спектр применения изделий из этих компонентов в электротехнической, нефтехимической, авиационной и ракетно - космической отраслях промышленности. Несомненным преимуществом этой системы является возможность нанесения в качестве многофункциональных защитных покрытий в тех случаях, где применение компактных керамических изделий является либо невозможным, либо нецелесообразным.

Анализ последних исследований и публикаций

Попытки получения карбидокремниевых покрытий различного назначения проводились исследователями различных стран еще в прошлом веке, не снижается интерес к этой проблеме и в наши дни [1 - 4]. Они в основном и определили основные проблемы получения карбидокремниевых покрытий, среди которых следует отметить низкую химическую стабильность карбида кремния в расплавах, высокую пористость полученных покрытий и низкое количество керамических включений в покрытии за счет технологических потерь, которые определяются особенностями метода получения карбидокремниевых покрытий. Для нанесения газотермическими методами керамических порошковых композиционных материалов на стальные поверхности необходимо введение в шихту металлической составляющей, которая обеспечивала бы адгезионное сцепление керамики со стальной подложкой и когезионное сцепление между фазами покрытия. Введение металлической связки в керамическую композицию также существенно снижает энергозатраты и упрощает поиск оптимальных режимов нанесения покрытий.

Ранее было установлено, что керамика SiC-Al₂O₃, сохраняет исходный химический состав только в интерметаллиде на основе никеля [5]. На основании этого исследования была предложена композиция для нанесения покрытия методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления [4], где в шихту из компактной керамики SiC-Al₂O₃ вводили порошок из интерметаллида Ni₃Al, конгломерировали спеканием, гранулировали и наносили на стальные подложки, но в результате исследования структуры покрытия было установлено, что количество тугоплавких включений в нем составило 12 - 15 % по сравнению с заложенными 50 %. После попытки получения кермета системы (SiC-Al₂O₃)-(Ni-Al), а также детального изучения его микроструктуры, авторским коллективом была предложена другая технологическая схема получения газотермических покрытий из системы (SiC-Al₂O₃)-(Ni-Al).

Цели исследования

Получение износостойких покрытий из системы SiC-(Al₂O₃-Ni₃Al) газотермическими методами напыления, испытание этих покрытий на износостойкость без смазочных материалов и определение механизмов их изнашивания.

Материалы и методика проведения испытаний

Для получения керамики с целью изучения ее взаимодействия с расплавами предварительно порошки карбида кремния средним размером 45 - 50 мкм марки 64С (ГОСТ 26 327 - 84), оксида алюминия (ТУ 6-09-2486-77) средний размер которых составлял 40 - 45 мкм и концентрации 50 % SiC - 50 % Al₂O₃ перемешивали планетарной мельнице «Санд-1» в среде ацетона в полимерных барабанах на протяжении 6 часов. Полученную шихту сушили и просеивали через сито. Полученную шихту прессовали при температуре 1870 °С. После этого компактную керамику дробили в стальной ступке и полученную шихту просеивали для получения частиц менее 63 мкм. Сплавы на основе никеля марка Н-0 (ГОСТ 849-70) и алюминия ПА-4 (ГОСТ 6058-73) получали в вакуумной печи СШВЛ. После чего также дробили и гранулировали менее 63 мкм. Полученные порошки тугоплавкой составляющей SiC-Al₂O₃ и металлических сплавов системы Ni-Al смешивали в соотношении 1 : 1 и спекали при температуре плавления металлического расплава в печи СШВЛ в условиях вакуума. Полученные слитки рассекались электроискровым методом и полировались для изучения их структуры.

Для получения шихты для нанесения газотермического покрытия порошки карбида кремния средним размером 45 - 50 мкм марки 64С (ГОСТ 26 327 - 84), а также гранулированный порошок менее 63 мкм из системы оксида алюминия (ТУ 6-09-2486-77) и интерметаллида Ni₃Al (ПН85Ю15), в соотношении 1 : 1 по объему, спеченный при температуре 1400 °С до получения равномерной эвтектической структуры. Таким образом система представляла собой 50 % карбида кремния и 50 % связки состава Al₂O₃-Ni₃Al. Полученную композицию для измельчения и взаимного перемешивания размалывали планетарной мельнице «Санд-1» в среде ацетона в полимерных барабанах на протяжении 6 часов. Средний размер частиц шихты контролировали на лазерном микроанализаторе «SK Lazer Micron Sizer PRO 7000». Полученную композицию также спекали для конгломерирования и вновь дробили для гранулирования частиц менее 63 мкм для оптимального размера с целью нанесения газотермического покрытия.

Покрытия наносили методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления (ВВТН) [6]. Напыление производили в топливной паре воздух-керосин при соотношении компонентов близком к стехиометрическому и давлении в камере сгорания $P_{кс} = 1,0$ МПа, расход топливной смеси составлял 46 г/с, расход порошка 1,9 - 2,5 г/с.

Покрытия наносили на плоские подложки из стали 45 толщиной 4 мм, а также на торцевую поверхность цилиндрических образцов из стали 45 для последующей шлифовки и проведения триботехнических испытаний. Толщина покрытия варьируется в пределах 100 - 150 мкм.

Структуру детонационных покрытий из композиционного материала SiC-(Al₂O₃-Ni₃Al) исследовали методом электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе РЭМ-106И и на дифракционном рентгенофазовом анализаторе ДРОН-3.0.

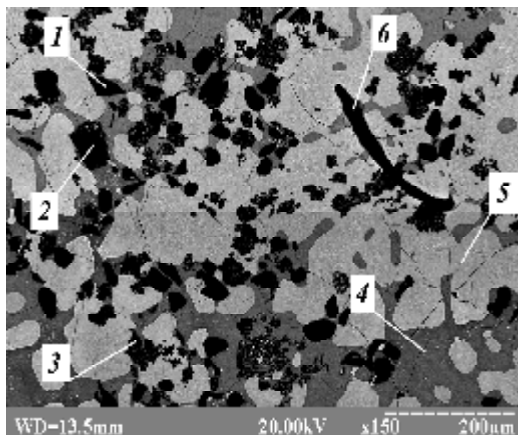
Композиционное детонационное покрытие из системы SiC-(Al₂O₃-Ni₃Al), испытывали на машине трения по схеме плоскость-плоскость в паре со стальным контртелом, без смазочных материалов в диапазоне скоростей скольжения 2 - 7 м/с и нагрузок 2 - 6 МПа. Поверхности трения образцов с покрытием исследованы на растровом электронном микроскопе РЭМ-106И.

Результаты исследования

Как уже отмечалось ранее, такая система покрытия была предложена на основании изучения контактной зоны «тугоплавкая составляющая - металлический расплав». Общая морфология контактной зоны представлена на рис. 1: при условии концентрации расплава Ni-5%Al (рис. 1, а) и при составе расплава Ni-15%Al которая соответствует стехиометрическому соотношению интерметаллида Ni₃Al (рис. 1, б) с указанными участками микрорентгеноспектрального анализа и спектрального состава приведенного в таблицах. Из первого снимка (рис. 1, а) можно сделать вывод, что металлическая фаза представляет собой двухфазную систему, где темно - серая фаза (спектр 4) соответствует составу Ni-15%Al, а светло-серая соответствует составу Ni-5%Al, что может вполне соответствовать локальному отклонению концентрации. При чем в темно - серой фазе хорошо сохраняются зерна карбида кремния (спектры 1 и 2) и растворяются зерна оксида алюминия (спектр 3), а в светло - серой фазе зерна карбида кремния активно взаимодействуют с расплавом с выделениями пластинчатых включений углерода (спектр 6). Наличие химического взаимодействия не может не влиять на объем фазовых включений, поэтому структура рис. 1, а характеризуется обильным наличием трещин.

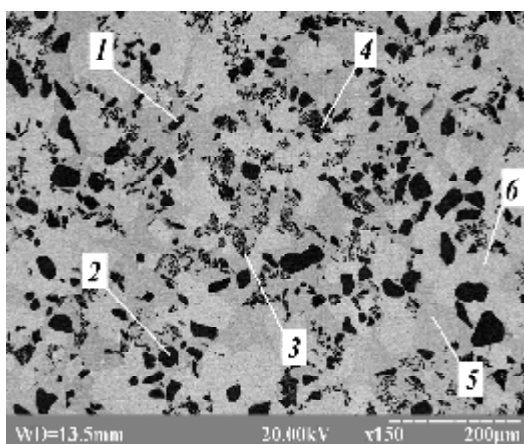
При концентрации расплава Ni-15%Al в структуре кермета (рис. 1, б) никакого химического взаимодействия обнаружено не было, в матрице из расплава Ni₃Al (спектры 5 и 6) хорошо сохраняются зерна карбида кремния (спектры 1 и 2), а вот зерна оксида алюминия (спектры 3 и 4) активно растворяются в интерметаллиде Ni₃Al с образованием структуры подобной эвтектической. Так как в этой системе не было химического взаимодействия, то структура кермета сплошная, без видимых повреждений. Как известно эвтектическая концентрация соответствует равновесной системе одновременного расплавления

компонентов и обладает высокой поверхностной энергией, проникая во все микро-пустоты структуры материала. Это и привело к выводу использования для карбидокремниевых покрытий связки состава $Al_2O_3-Ni_3Al$ в равных объемных долях.



Спектр	Si	C	Al	O	Ni
Спектр 1	47,53	52,47	-	-	-
Спектр 2	41,11	58,89	-	-	-
Спектр 3	-	-	45,98	54,02	-
Спектр 4	-	-	13,66	-	86,34
Спектр 5	-	-	6,97	-	93,03
Спектр 6	0,04	98,99	-	-	-

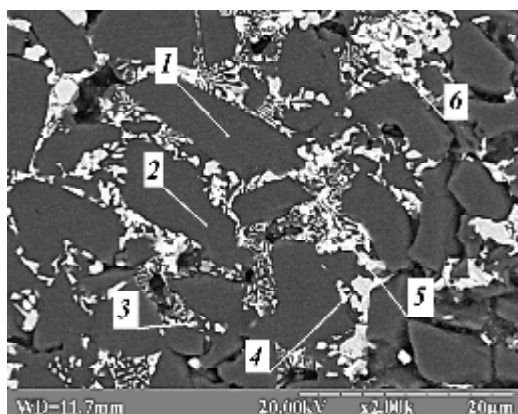
а



Спектр	Si	C	Al	O	Ni
Спектр 1	46,51	53,49	-	-	-
Спектр 2	42,12	57,88	-	-	-
Спектр 3	-	-	44,98	55,02	-
Спектр 4	-	-	48,91	51,09	-
Спектр 5	-	-	15,14	-	84,86
Спектр 6	-	-	15,01	-	84,97

б

Рис. 1 – Микроструктура зоны взаимодействия ув, 150 тугоплавкой составляющей ($SiC-Al_2O_3$) с никель алюминиевыми сплавами с указанием участков микроанализа:
а – расплав Ni-5%Al;
б – расплав Ni-15%Al (Ni_3Al)



Спектр	Si	C	Al	O	Ni
Спектр 1	49,64	50,36	-	-	-
Спектр 2	48,13	51,87	-	-	-
Спектр 3	-	-	45,18	54,82	-
Спектр 4	-	-	46,01	53,97	-
Спектр 5	-	-	14,97	-	85,01
Спектр 6	-	-	14,01	-	85,97

Рис. 2 – Микроструктура полученных ВТН-покрытий ув, 2000 из системы $SiC-50\%(Al_2O_3-Ni_3Al)$ с указанием участков микроанализа

Микроструктура покрытия из системы $SiC-50\%(Al_2O_3-Ni_3Al)$ нанесенного методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления представлена на рис. 2. Этот метод был также избран благо-

даря кратковременному термическому воздействию на шихту, поскольку при высокотемпературном воздействии расплав интерметаллида Ni_3Al неустойчив за счет активного испарения алюминия. Микроструктура представляет собой высокоплотную композицию, содержащую около 60 % включений зерен карбида кремния (по сравнению с 12 - 15 % полученными тем же методом в работе [4]) (спектр 1 и 2) плотно соединенных эвтектической связкой состава $Al_2O_3-Ni_3Al$ (спектры 3, 4 и 5, 6).

Так как ранее была исследована износостойкость подобных покрытий системы $(SiC-Al_2O_3)-(Ni-Al)$ [4], то и детонационные карбидокремниевые покрытия системы $SiC-50\%(Al_2O_3-Ni_3Al)$ были испытаны на износостойкость в условиях, которые описаны в этих работах для определения эффективности и условий применимости полученных новых покрытий. Триботехнические испытания проводились по двум схемам: при постоянной нагрузке 6 МПа, изучали влияние скорости трения и при постоянной скорости 7 м/с, исследовали влияние нагрузки на интенсивность изнашивания и коэффициенты трения соответственно (рис. 3).

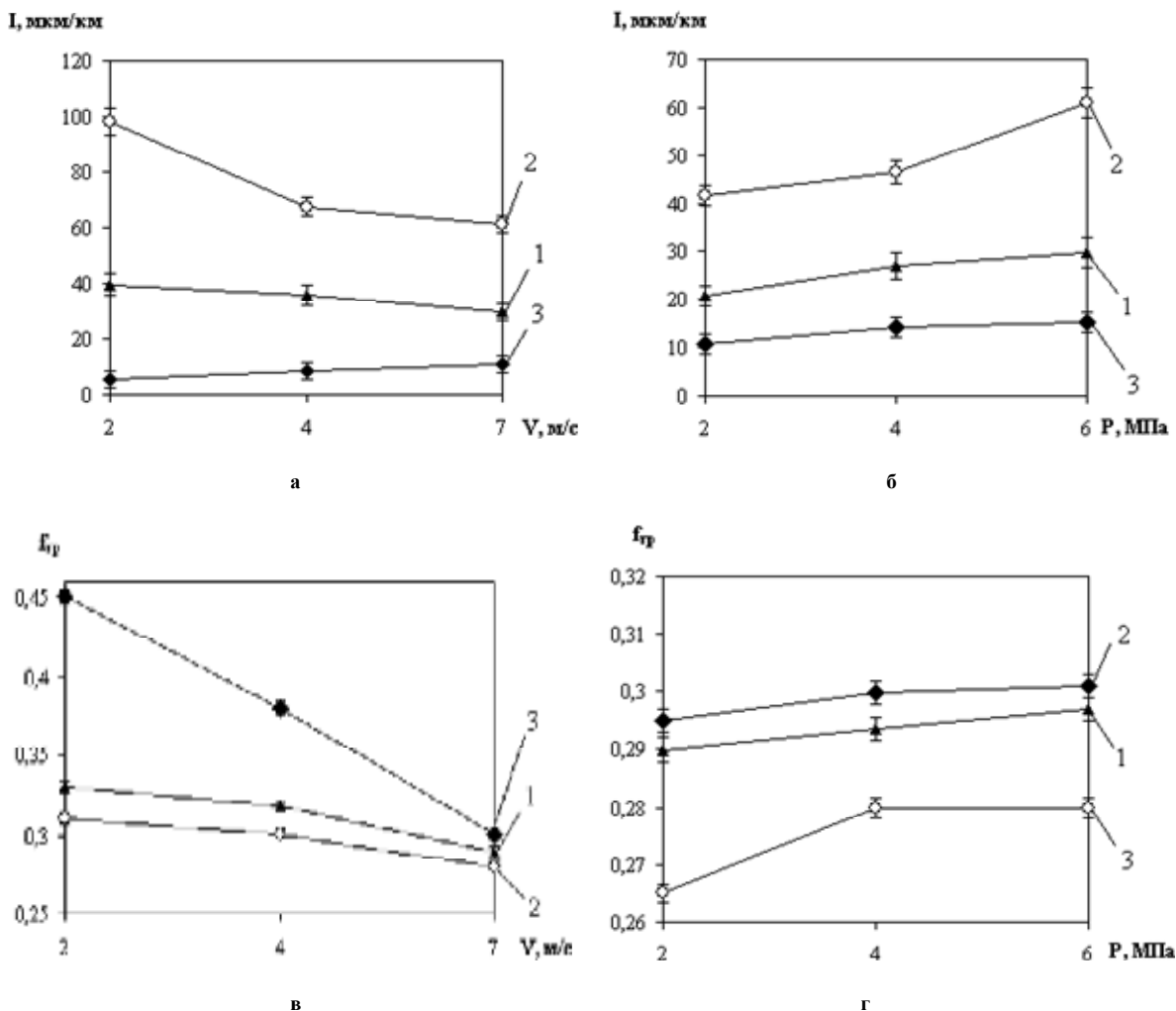


Рис. 3 – Зависимость интенсивности изнашивания (а) и (б) и коэффициента трения (в) и (г) от скорости и нагрузки:
 1 – ВВТН-покрытие из системы $SiC-50\%(Al_2O_3-Ni_3Al)$;
 2 – закаленная сталь 45 без покрытия;
 3 – ВКТН-покрытие из сплава $WC-8\%Co$ [7]

Результаты триботехнических испытаний композиционных газотермических покрытий при постоянной нагрузке показали, что с увеличением скорости интенсивность изнашивания уменьшается с 39,4 мкм/км при скорости испытаний 2 м/с до 29,7 мкм/км при 7 м/с. Эти значения более чем в два раза превосходят результаты испытания стальных образцов (рис. 3, а). Коэффициенты трения при испытании покрытий в зависимости от скорости трения изменяются в пределах от 0,33 до 0,29. Испытания образцов с покрытиями при постоянной скорости 7 м/с показали (рис. 3, б), что с увеличением нагрузки интенсивность изнашивания увеличивается с 20,8 мкм/км при $P = 2$ МПа до 29,8 мкм/км при $P = 6$ МПа, коэффициенты трения при этом изменялись от 0,29 до 0,297. Интенсивность изнашивания стальных образцов с увеличением нагрузки резко возрастает с 41,6 мкм/км до 61 мкм/км. Также для сравнения полученных

данных на графики были нанесены значения испытания ВКТН - покрытий из сплава ВК-8, который испытывали по схеме «вал - вкладыш» авторы работы [7]. Таким образом, при наиболее жестких условиях испытания интенсивность изнашивания образцов с покрытиями в два раза меньше, чем этот показатель у образцов из закаленной стали 45 (рис. 3). Интенсивность изнашивания контртела при испытаниях не превышала 10 мкм/км.

Для объяснения полученных результатов поверхности трения образцов с покрытием полученных в экстремальных условиях трения покрытия ($V = 7$ м/с, $P = 4$ МПа, $P = 6$ МПа) были исследованы на электронном микроскопе РЭМ-10БИ. Структура зоны трения композиционных покрытий представляет собой двухфазную систему, состоящую из двух участков (рис. 4, а, б). Темные участки представляют собой системы оксидов кремния, алюминия и никеля с включениями свободного углерода, что подтвердил дополнительно проведенный рентгенофазовый анализ. Светлые участки представляют собой состав металлической связки оксиды алюминия, никеля и никель в чистом виде. Анализ этих поверхностей трения показывает, что с увеличением нагрузки на поверхность покрытия из него активно выкрашивается более хрупкая эвтектическая связка и вступают в работу карбидокремниевая фаза. Окисление всех компонентов покрытия свидетельствует о наличии окислительного механизма изнашивания.

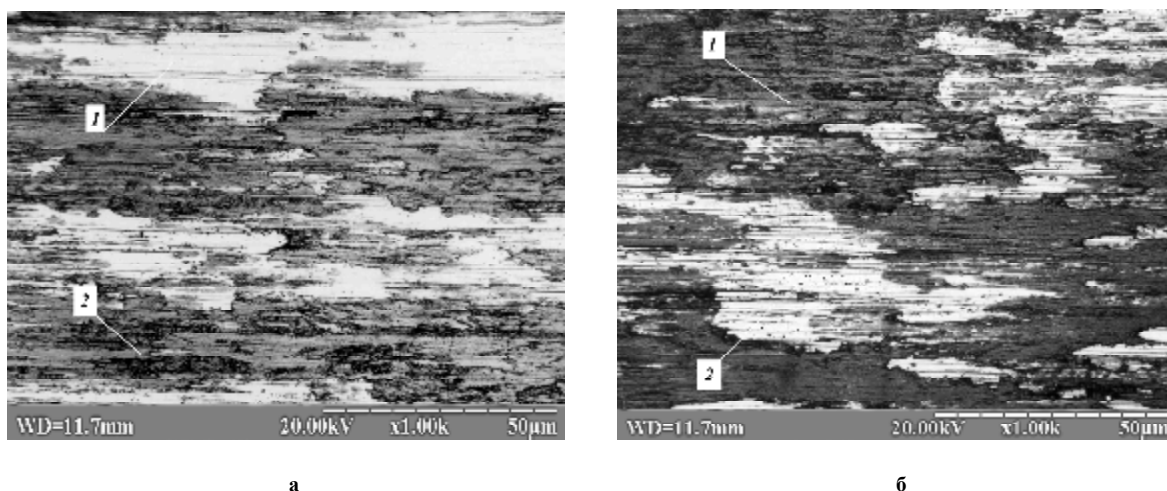


Рис. 4 – Микроструктура $\times 1000$ участка дорожки трения ВВТН-покрытия с указанием участков микрорентгеноспектрального анализа:

- а – при $P = 4$ МПа;
- б – при $P = 6$ МПа;
- 1 – SiO_2 , Al_2O_3 , NiO_2 , C;
- 2 – Al_2O_3 , NiO, Ni

Таким образом в результате анализа поверхностей трения композиционного покрытия по стальному контртелу без смазочных материалов можно констатировать реализацию окислительного механизма изнашивания и формирования на поверхности трения стекловидных пленок тройных оксидных систем: оксидов алюминия, кремния и никеля. Наличие свободного углерода, выделившегося в результате окисления карбида кремния существенно снижает коэффициент трения полученных покрытий.

Выводы

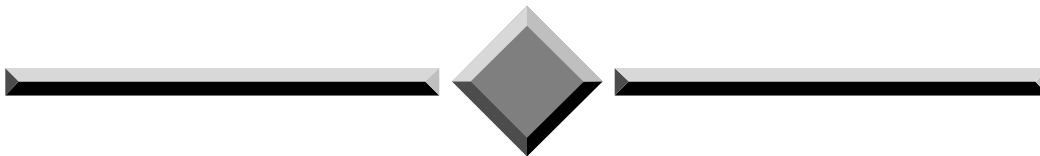
Получены новые композиционные металлокерамические газотермические покрытия системы $\text{SiC-50\%}(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}_3\text{Al})$ на среднеуглеродистой стали. Структура этих покрытий представляет собой матрицу из $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}_3\text{Al}$, в которой равномерно распределены зерна SiC. Толщина покрытия варьируется в пределах 100 - 150 мкм.

Исследованы триботехнические характеристики газотермических покрытий в широком диапазоне нагрузочно-скоростных параметров, установлено, что при наиболее жестких принятых режимах испытаний ($P = 6$ МПа и $V = 7$ м/с) интенсивность изнашивания покрытия составляет 29,7 мкм/км, что в 2 раза превышает износостойкость закаленной стали в 3 раза уступает покрытиям из сплава ВК-8 нанесенным подобным методом. Установлены механизмы изнашивания этих покрытий и нагрузочно-скоростные режимы износостойкости этих покрытий.

Литература

1. Лахин А. В. Процессы получения композиционных материалов и покрытий на основе карбида кремния химическим газофазным осаждением из метилсилана при относительно низких температурах и давлениях // Дисс. на соиск. уч. степени. к.т.н., по спец. 05.16.06 Порошковая металлургия и композиционные материалы. – М.: 2006. – 140 с.
2. Филонов К. Н., Курлов В. Н., Классен Н. В., Кудренко Е. А., Штейнман Э. А. Особенности свойств наноструктурированных карбидокремниевых пленок и покрытий, полученных новым способом // Известия РАН. Серия физическая, 2009, том 73, № 10. – С. 1457-1459.
3. Подчерняева И. А., Панасюк А. Д., Уманский А. П. и др. Трибологические свойства детонационного покрытия на основе $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ // Проблемы трибологии. – №1. – 2003. – С. 81-86.
4. Уманский А. П., Довгаль А. Г., Кисель В. М., Евдокименко Ю. И. Структура и закономерности изнашивания покрытий из композиционных металлокерамических материалов системы $(\text{SiC-Al}_2\text{O}_3)\text{-(Ni-Al)}$. // Сверхтвердые материалы, – 2012. – № 2. – С. 49-57.
5. Панасюк А. Д., Уманский А. П., Довгаль А. Г. Исследование контактного взаимодействия керамики $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$ с никелем, алюминием и никель-алюминиевыми сплавами. // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2010. – № 43. – С. 55-63.
6. Кисель В. М., Евдокименко Ю. И., Кадыров В. Х., Фролов Г. А. Высокоскоростное воздушно-топливное напыление – современный метод нанесения жаро- и износостойких металлических и композиционных покрытий // Авиационно-космическая техника и технология. – 2007. – №8/44. – С. 31-35.
7. Подчерняева И. А., Панасюк А. Д., Евдокименко Ю. И. и др. Износо- и окислостойкие покрытия на основе TiCN // Порошковая металлургия. – 2001, – № 5/6. – С. 57-68.

Поступила в редакцию 23.10.2013



Проблеми трибології
“Problems of Tribology”
E-mail: tribosenator@gmail.com

Dovgal A. G., Vronskaya O. S., Kostenko A. D. **Development of gas-flame silicon carbide coatings with enhanced level of wear resistance.**

In order to improve the silicon carbide based coating some actions for reduction of their porosity and avoidance of chemical interaction with metallic binder have been investigated. For reduction of the porosity the wetting of the silicon carbide based ceramics by metallic melts has been studied. For avoidance of the chemical interaction of the silicon carbide with metallic melts the proper content of intermetallic phase has been chosen. Using the electron focus-beam microscopy, X-ray spectrometry analysis, X-ray phase analysis the interaction area of the ceramics and metallic melt have been researched. Having known the conditions of the ceramic metal composite acquisition the proper technique of coating deposition has been chosen. Thus the high velocity air fuel deposition technique due to its low temperature and smooth continuous action on the substrate has been chosen. On the ground of the contact interaction of the refractory component SiC-Al₂O₃ with the melts based on the nickel with the aluminium additives gas-flame silicon carbide coatings with the metallic bound have been developed.

Using the electron focus-beam microscopy, X-ray spectrometry analysis, X-ray phase analysis the microstructure of these coatings acquired by the high velocity air fuel deposition has been researched. Tribotechnical properties of acquired coatings within the friction condition without lubricants on air have been studied. Using the electron focus-beam microscopy, X-ray spectrometry analysis, X-ray phase analysis the friction surface have been researched and features and regularities of their wear mechanisms have been detected.

Key words: coating, ceramics, wetting, eutectic, high velocity air fuel deposition, wear resistance.

References

1. Lakhin A. V. Acquisition processes of composition materials and coating based on the silicon carbide using the chemical heterophase deposition from methyl-silane having comparatively low temperatures and pressures. Degree thesis of candidate of engineering sciences on specialty 05.16.06 Powder metallurgy and Composition Materials. M. 2006.– 140 p.
2. Fylov K. N., Khurlov V. N., Klassen N. V., Khudrenko Ye. A., Shteynman E. A. Properties features of nano-structured silicon carbide films and coatings, acquired in the new way. Proceedings of Russian Academy of Sciences. Physical series. 2009, vol. 73,– No 10, p.p. 1457–1459.
3. Podchernyayeva I. A., Panasyuk A. D., Umanskyi A. P. et al. Tribological properties of the detonation coating based on SiC–Al₂O₃–ZrO₂. Problems of Tribology. №1. 2003. P.P. 81–86.
4. Umanskii A. P., Dovgal A. G., Kisel V. M., Evdokimenko Yu. I. Structure and Wear Regularities of Coatings from Composite Metal-Ceramic Materials of the SiC–Al₂O₃–Ni–Al System. Journal of Superhard Materials. 2012. Vol. 34. No. 2. pp. 110–117.
5. Panasyuk A. D., Umansky A. P., Dovgal A. G. Research of contact interaction of ceramic SiC–Al₂O₃ with nickel, aluminium and nickel-aluminium alloys. Adhesion of melts and materials soldering. 2010. №43. P.P. 55–63.
6. Kisel V. M., Evdokimenko Yu. I., Kadyrov V. H., Frolov G. A. High velocity air fuel deposition is the modern acquisition method of scaling- and wear resistant metallic coating. Aerospace engineering and technology. 2007. №8/44. P.P. 31–35.
7. Podchernyaeva I.A., Panasyuk A. D., Evdokimenko Yu. I. et al. Wear- and Scaling-Resistant Coatings Based on TiCN. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. May 2001, Volume 40, Issue 5-6, pp 247-257.