

Подчерняева И.А.,***Духота А.И.,******Панашенко В.М.,*****Панасюк А.Д.,*****Блощаневич А.М.,*****Васильковская М.А.****Институт проблем материаловедения
им. И.Н. Францевича НАН Украины,
г. Киев, Украина,**Национальный авиационный университет,
г. Киев, Украина

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ФРЕТТИНГ-КОРРОЗИИ
ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ
И ЛАЗЕРНО-ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ
ZrB₂-СОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ
НА СПЛАВЕ ВТ3-1**

Широкое использование титановых сплавов в авиакосмической, ракетной и других отраслях техники сдерживается их большим коэффициентом трения, низкой износостойкостью, склонностью к схватыванию и окислению при температуре выше 550 °С. Эти недостатки устраняются нанесением износозащитных покрытий, в том числе электроискровым легированием (ЭИЛ) [1 - 3]. Известно [4, 6], что в условиях абразивного изнашивания без смазки, фреттинг-коррозии, трения скольжения лазерное оплавление ЭИЛ-покрытий приводит к увеличению их износостойкости. Эффект повышения износостойкости усиливается также при создании на поверхности ЭИЛ-покрытия дискретных структур [7]. Такие структуры можно формировать разным способом – за счёт регулярных несплошностей в покрытии [7] либо созданием глобулярной структуры за счёт выбора легирующих компонентов [8]. Структурировать поверхность можно также регулярным лазерным оплавлением (ЛО) ЭИЛ-покрытия, создавая полосчатую [9] или ячеистую [6] структуру. Причина положительного влияния лазерного оплавления ЭИЛ-покрытия на износостойкость до конца не ясна. ЛО ЭИЛ-покрытия приводит к конвективному перемешиванию в ванне расплава материала основы и тугоплавких компонентов покрытия. Такое перемешивание обуславливает трансформацию фазового состава поверхности из хрупкого керамического слоя исходного ЭИЛ-покрытия в металлическую матрицу на основе металла подложки с твердорастворным и дисперсионным упрочнением (за счёт частиц тугоплавкой фазы, в том числе оксидных) [9]. Это может иметь принципиальное значение для понимания процессов фреттинг-коррозии (ФК) на поверхности комбинированного лазерно-электроискрового (ЭИЛ + ЛО)-покрытия в рамках представлений о влиянии на характеристики изнашивания как вторичных структур в зоне трибоконтакта, так и усталостного разрушения.

В качестве материала покрытий традиционно применяют интерметаллиды, тугоплавкие соединения титана и композиты с их участием. Альтернативой этим материалам является новое поколение ультравысокотемпературных износ-, коррозионностойких керамик на основе ZrB₂ с жаростойкими добавками (AlN, SiC, ZrSi₂) [10 - 12]. Поверхность покрытий из таких материалов изменяет свои свойства в процессе эксплуатации в жёстких условиях под нагрузкой на воздухе (трение без смазки) за счёт формирования трибоплёнки в процессе трибоокисления. Создание таких адаптивных покрытий считается перспективным направлением трибологического материаловедения [13].

В условиях фреттинг-коррозии работают конструктивные элементы летательных аппаратов, в частности, бандажные полки вентиляторов газотурбинных двигателей, изготавливаемых из титановых сплавов. Одним из способов продления их срока службы является нанесение ЭИЛ-покрытий из сплава ВК3, которые, однако, обеспечивают малую толщину покрытия – не более 15 - 20 мкм, тогда как глубина износа этих деталей может достигать сотен микрометров.

В свете изложенного настоящая работа, являющаяся продолжением исследований [4, 9], нацелена на изучение влияния лазерного оплавления ZrB₂-содержащих ЭИЛ-покрытий на титановом сплаве на кинетику процесса фреттинга с учётом формирования вторичных структур в зоне трибоконтакта, а также на повышение толщины и износостойкости комбинированного покрытия по сравнению с традиционно применяемым ЭИЛ-покрытием из сплава ВК3.

Методика и материалы

ЭИЛ-покрытия на титановый сплав ВТ3-1 наносили с использованием легирующих электродных материалов, разработанных в ИПМ НАНУ. Электродные материалы, полученные методом горячего прессования, имели пористость ≤ 3 % и размер зерна ≤ 3 мкм. Использованы следующие системы композиционных материалов:

- 1) ZrB₂-ZrSi₂ на основе ZrB₂ с добавкой LaB₆ (ЦЛАБ-2);
- 2) ЦЛАБ-2 с добавкой SiC (ЦЛАБ-3);
- 3) (TiN-Cr₃C₂) + NiCr (КХНТ-НХ*).

*Получен Каюк В.Г. (ИПМ НАНУ).

ЭИЛ-покрытия на испытываемые образцы из сплава ВТЗ-1 наносили на установке «Элитрон-21» с ручным вибратором. Лазерное оплавление (ЛО_{умп.}) покрытия осуществляли на воздухе в импульсном режиме с использованием ЛТУ КВАНТ-15 (плотность мощности $6,5 \cdot 10^4$ Вт/см²). Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) и микроструктуру поверхности изучали на микроанализаторах Camebax SX-50 и Jeol Superprobe 733. Оже-спектры снимали на установке LAS-2000 фирмы "Riber" со скоростью травления поверхности ионами аргона около 10 нм/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) покрытий проводили на установке ДРОН-3М в Си K_α-излучении.

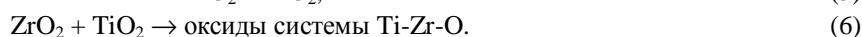
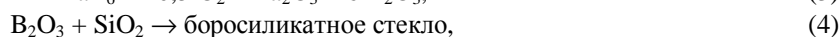
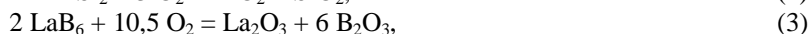
Испытания образцов с покрытиями на стойкость к фреттинг-коррозии проводили в НАУУ по методике [14] на стандартных образцах из сплава ВТЗ-1 при трении без смазочного материала на воздухе по схеме «плоскость–кольцо» в системах «покрытие–покрытие» в режиме: амплитуда колебаний $A = 87$ мкм, частота $f = 25$ Гц, давление $P = 19,8$ МПа, количество циклов (N) изменяли в диапазоне $(1 \dots 10) \cdot 10^5$. Определяли убыль массы образца гравиметрическим методом с точностью 10^{-4} г и оценивали объёмный износ с учётом плотности наносимого материала.

Результаты и обсуждение

ЭИЛ-покрытия на основе ZrB₂ имеют типичную для керамических электроискровых покрытий структурно-неоднородную гетерофазную поверхность сплошностью ≤ 70 % с незначительным количеством трещин, расположенных преимущественно на непокрытых участках Ti-сплава, представляющих собой закристаллизовавшийся сплав подложки, модифицированный легирующими компонентами [9]. При небольшом времени ЭИЛ $t \approx (2 - 3)$ мин/см² на поверхности образуются глобулы высотой $\sim (50 - 60)$ мкм на основе ZrB₂, которые электромеханически выглаживаются с ростом $t > (2 - 3)$ мин/см² [15]. По данным РФА, основной фазой покрытия является диборид циркония с уменьшенными межплоскостными расстояниями (примерно на $0,02$ Å). Присутствуют также, в незначительном количестве, оксиды ZrO₂, La₂(Si₂O₇), B₂O, La₂O₃ и Ti (за счёт несплошности ЭИЛ-покрытия).

Для оценки изменения состава поверхности покрытия под влиянием фреттинг-коррозии был проведен послыйный Оже-спектральный анализ исходной поверхности ЭИЛ-покрытия и комбинированного (ЭИЛ + ЛО_{умп.}) покрытия системы ЦИАБ-2 / ВТЗ-1 до и после фреттинг-изнашивания.

Наиболее вероятные компоненты трибоплёнки на поверхности ЭИЛ-покрытия образуются в результате окисления легирующих компонентов в зоне фреттинг-контакта по следующим реакциям:



В равновесных условиях реакции (1), (2) протекают при $T \leq 750$ °C и ≥ 750 °C, соответственно. При механоактивирующем воздействии фреттинга на поверхность окисление происходит при значительно меньших температурах.

Анализ Оже-спектров, снятых с поверхности глобулы исходного ЭИЛ-покрытия, показывает (рис. 1), что основное изменение концентрационных профилей элементов происходит на глубине $h \leq 20$ нм за счёт окисления поверхности в процессе ЭИЛ на воздухе. Результатом этого, с учётом современной модели окисления диборидов переходных металлов [16], является образование боросиликатной фазы, содержащей зёрна диоксида циркония. Это согласуется с данными работы [17], где было показано, что при взаимодействии жидкого боросиликатного стекла с диборидами титана и циркония бориды окисляются с образованием дисперсных добавок TiO₂ и ZrO₂. С ростом h количество кислорода резко уменьшается и при $h > 20$ нм соотношение В/Зг возрастает до 3/1, так что основной фазой покрытия становится диборид циркония (рис. 1). Небольшое количество Ti в покрытии (1,9 ат. %) обусловлено его диффузионным массопереносом из подложки.

Лазерное оплавление ЭИЛ-покрытия приводит к увеличению толщины упрочнённого слоя до 150 мкм [9]. После лазерного оплавления ЭИЛ-покрытия на воздухе в поверхностном слое резко возрастает содержание кислорода и, в меньшей степени, титана (рис. 2, а), свидетельствуя о перемешивании легирующих компонентов с материалом основы и глубоком проникновении кислорода с образованием оксидного слоя толщиной > 100 нм. В то же время, по данным РФА, основными фазами комбинированного ЭИЛ-покрытия являются твёрдый раствор Ti(Zr) и ZrB₂, наряду с которыми в меньшем количестве присутствуют сложный диборид Ti_{0,5}Zr_{0,5}B₂ и оксиды: LaTiO₄, Ti_{0,5}Zr_{0,5}O₁₉, Ti_{0,28}Zr_{0,72}O₂₈, TiO₂. Кажущееся несоответствие результатов этого анализа данным Оже-анализа (рис. 2, а) обусловлено тем, что РФА титановых сплавов даёт информацию о слоях на глубине, достигающей нескольких десятков микрометров.

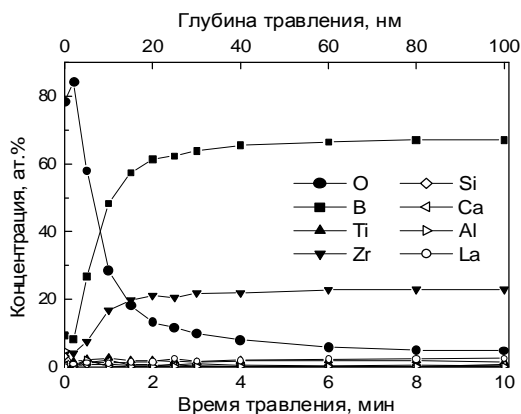
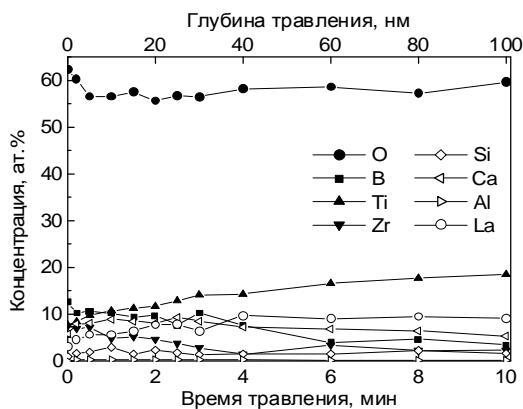
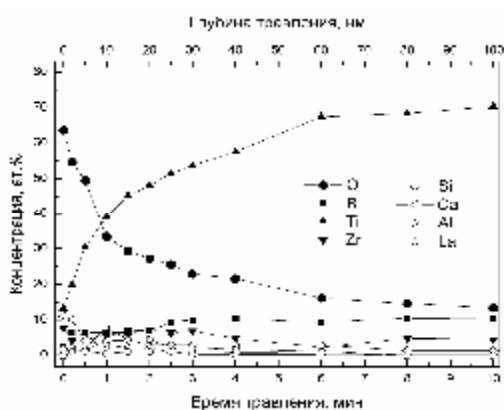


Рис. 1 – Оже-спектры с поверхности глобулы исходного ЭИЛ-покрытия системы ЦЛАБ-2 / ВТ3-1

Таким образом, сопоставление рентгенофазового и Оже-анализов приводит к выводу о том, что исходная поверхность комбинированного покрытия представляет собой слой переменного состава, в котором наружная часть толщиной до нескольких сотен нанометров обогащенная оксидами титана-циркония и лантана, плавно (на глубину до нескольких десятков микрометров и выше) переходит в твердый раствор Ti(Zr) с остатками ZrB₂ в присутствии соответствующих оксидных фаз. Снижение содержания кислорода и рост концентрации титана на изношенной поверхности комбинированного покрытия (рис. 2, б) подтверждают этот вывод.



а



б

Рис. 2 – Оже-спектры с поверхности лазерных дорожек комбинированного покрытия (ЭИЛ+ЛО) системы ЦЛАБ-2 / ВТ3-1:
а – исходная;
б – после фреттинг-коррозии ($N = 5 \cdot 10^5$ циклов)

В таб. 1 представлены результаты оценки соотношения основных фазовых составляющих поверхности покрытий до и после ФК, полученные из анализа концентрационных профилей элементов (рис. 1, 2). Выделены две основные фазовые составляющие трибоплёнки – тугоплавкая твёрдая оксидная матрица (ТОМ), включающая оксиды титана, циркония, лантана и оксиды примесных атомов (Ca, Al), с одной стороны, и легкоплавкая боросиликатная фаза (БСФ) на основе оксида бора – с другой. Согласно проведенной оценке, при переходе от ЭИЛ – к (ЭИЛ + ЛО)-покрытию меняется соотношение фаз. Основой исходной окисленной поверхности ЭИЛ-покрытия является БСФ (60 об. %), тогда как в случае исходной поверхности комбинированного покрытия – ТОМ (68 ... 76 об. %), где боросиликатная фаза в количестве 20 ... 30 об. % может играть роль связующего в виде межзёрненной прослойки в твёрдой матрице. Образование указанных оксидных фаз при относительно низких эффективных температурах в зоне фреттинга, по-видимому, связано с механоактивационными явлениями в зоне трибоконтакта.

На концентрационных профилях изношенной поверхности (рис. 2, б) обращает на себя внимание наличие в наружном слое области переменного состава по кислороду, титану и бору толщиной ≤ 60 нм. Содержание этих элементов плавно изменяется при переходе к основе. Согласно современным представлениям [18], роль поверхностного слоя оказывается принципиально важной в развитии пластической деформации твёрдых тел. С этой точки зрения, образующийся в процессе фреттинг-изнашивания наноразмерный по толщине слой на поверхности может оказывать влияние на её механические свойства. Такой же градиентный состав наноразмерного наружного слоя ранее был обнаружен и на концентрационных профилях поверхности после абразивного изнашивания [9].

Таблица 1

Соотношение фаз на поверхности фреттинг-износа покрытий системы ЦЛАБ-2 / ВТ3-1 (на глубине $h = 5$ нм)

Покрытие	Твёрдая оксидная матрица (ТОМ), об. %	Боросиликатная фаза (БСФ), об. %	Другие фазы, об. %	Σ , об. %
ЭИЛ (глобула до износа)	4,10 TiO ₂ 0,98 Ti ₂ O 16,49 ZrO ₂ 6,75 La ₂ O ₃ 3,14 CaO 3,47 Al ₂ O ₃ ($\Sigma = 34,94$)	57,65 B ₂ O ₃ 2,45 SiO ₂ ($\Sigma = 60,10$)	4,96 ZrB ₂ ($\Sigma = 4,96$)	100,0
ЭИЛ+ЛО _{имп.} (лазерная дорожка до износа)	5,20 TiO ₂ 11,76 Ti ₂ O 16,67 ZrO ₂ 17,57 La ₂ O ₃ 16,69 CaO 0,32 Al ₂ O ₃ ($\Sigma = 68,21$)	25,09 B ₂ O ₃ 5,40 SiO ₂ ($\Sigma = 30,49$)	-	98,7
ЭИЛ+ЛО _{имп.} (лазерная дорожка после износа)	47,92 Ti ₂ O 12,70 ZrO ₂ 3,51 La ₂ O ₃ 8,90 CaO 3,43 Al ₂ O ₃ ($\Sigma = 76,46$)	15,62 B ₂ O ₃ 4,62 SiO ₂ ($\Sigma = 20,24$)	-	96,7

Изменение в распределении фаз на этих поверхностях позволяет сделать вывод, что в процессе фреттинг-коррозии на их поверхности формируется трибоплёнка переменного по глубине и площади состава, которая может влиять на износостойкость материала. В первом случае основу её составляет легкоплавкая боросиликатная фаза, во втором – фаза на основе оксида титана с более высоким уровнем физико-механических свойств (более высокие твёрдость и температура плавления). Именно такое различие фазового состава трибоплёнки может быть одной из причин повышения износостойкости комбинированного покрытия.

На изношенной поверхности комбинированного (ЭИЛ + ЛО_{имп.})-покрытия после ФК видны окисленные продукты износа, образовавшиеся в результате воздействия $N = 5 \cdot 10^5$ циклов микроперемещений (рис. 3). Микрорентгеноспектральное распределение элементов на их поверхности представлено на рис. 4. Количество импульсов в секунду (n), относящееся к элементам O ($n = 200$), Ti ($n = 2000$), Zr ($n = 70$), La ($n = 70$), Si ($n = 60$), позволяет предположить, что основными фазами продуктов износа являются оксиды титана при наличии незначительных количеств оксидов циркония, лантана и кремния.

Известно [19, 20], что трибоплёнка формируется в результате трибоспекания окисленных продуктов износа. С учётом этого, Оже-анализ изношенной поверхности комбинированного покрытия (рис. 2, б) совместно с элементным распределением участка износа трибоконтакта (рис. 3) подтверждает вывод о том, что в процессе фреттинг-коррозии комбинированного покрытия системы ЦЛАБ-2 / ВТ3-1 формируется трибоплёнка на основе оксидов титана, циркония и лантана. Высокие микротвёрдость и температуры плавления диоксидов титана и циркония (6,0 и 12 ГПа, 2128 и 2963 К, соответственно[21]) позволяют предположить, что лазерное оплавление на воздухе ЭИЛ-покрытия способствует образованию в тонком приповерхностном слое матрицы на основе оксидного композита повышенной твёрдости с боросиликатным связующим. Этим можно объяснить более высокую износостойкость (ЭИЛ + $ЛО_{умн.}$) – покрытия по сравнению с окисленной поверхностью ЭИЛ-покрытия на основе боросиликатного стекла.

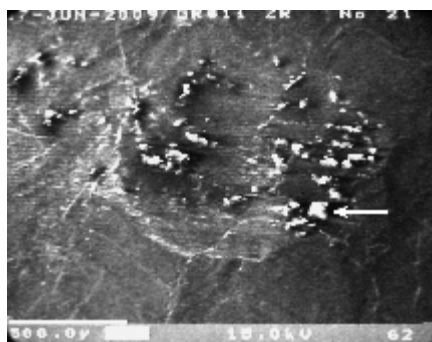
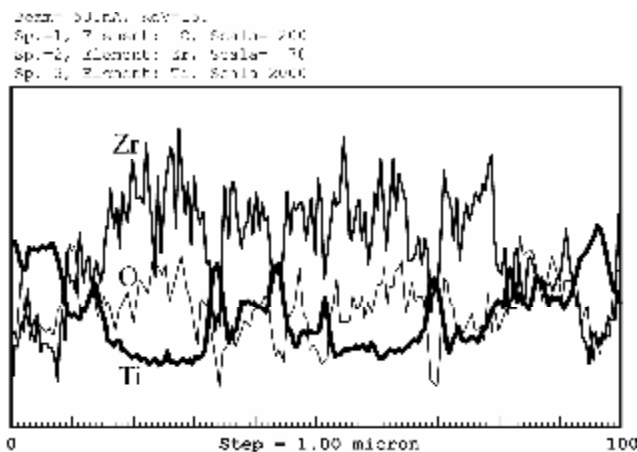
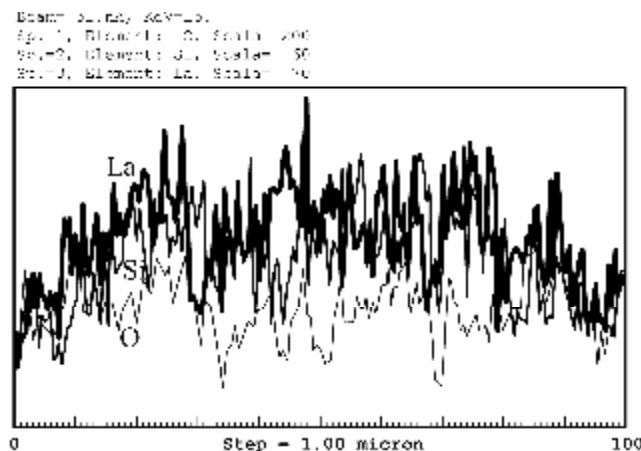


Рис. 3 – Пятно фреттинг-контакта на изношенной поверхности (ЭИЛ + ЛО) - покрытия системы ЦЛАБ-2 / ВТ3-1 (стрелкой указаны продукты износа)



а



б

Рис. 4 – Распределение элементов на окисленном участке поверхности (рис. 3) в пятне контакта (ЭИЛ + ЛО)-покрытия системы ЦЛАБ-2 / ВТ3-1 после ФК ($N = 5 \times 10^5$ циклов)

Фреттинг-коррозию можно представить как результат наложения процессов схватывания, проскальзывания контактирующих поверхностей и их микроразрушений. Негативным последствием схватывания, образующего очаги разрушения, является возникновение в продуктах износа (в результате разрушения контактного мостика) крупных твёрдых включений, играющих в последующем роль абразивных частиц. Негативным последствием проскальзывания является переход к глобальному скольжению с ростом числа циклов микроперемещений, т.е. потеря номинальной неподвижности фреттинг-контакта. В работе [22] в динамическом режиме схватывания-проскальзывания экспериментально определено отношение размеров зоны схватывания к зоне скольжения в пятне фреттинг-контакта. Это отношение уменьшается, а стойкость к фреттинг-износу, соответственно, увеличивается в ряду: титановые сплавы – железоуглеродистые сплавы – (ЭИЛ + ЛО_{изн.}) – покрытие из сплава ВК8 на стали 45. Анализ, выполненный в [22] показывает, что определяющими факторами фреттинг-изнашивания являются участки зон скольжения с полиоксидной трибоплёнкой, обеспечивающие снижение износа и коэффициента трения. Такая точка зрения подтверждается и для условий изнашивания покрытий нежёстко закреплённым абразивом [4, 9].

Как следует из кинетики ФК (рис. 5), величина износа и скорость изнашивания уменьшаются при лазерном оплавлении ЭИЛ-покрытия. Это является результатом трансформации (под действием лазерного оплавления) фазового состава поверхности из хрупкого керамического ЭИЛ-покрытия в металлическую матрицу (ЭИЛ + ЛО_{изн.})-покрытия, модифицированную легирующими компонентами [9]. Такая трансформация может приводить в процессе изнашивания к интенсивному пластическому деформированию металлической поверхности дорожек лазерного сканирования, которое способствует измельчению зёрненной структуры (вплоть до наноструктурирования), фазовым превращениям и, соответственно, инициирует формирование трибоплёнки. Результатом лазерного оплавления является уменьшение износа при $N = 5 \cdot 10^5$ циклов фреттинга ЭИЛ-покрытия на 69 % по сравнению как с исходным покрытием (не подвергнутым лазерному оплавлению) системы ЦЛАБ-2 / ВТ3-1, так и с покрытием из твёрдого сплава ВК3 (рис. 5).

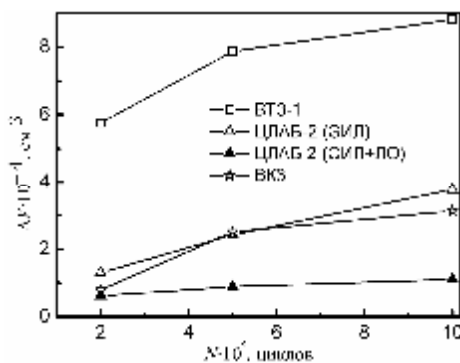


Рис. 5 – Кинетические зависимости фреттинг-изнашивания (от числа циклов) исследованных покрытий в сопоставлении с ЭИЛ-покрытием из сплава ВК3

Кинетика формирования трибоплёнки выявляется из анализа зависимостей коэффициента трения (f) от числа циклов перемещений (N) для систем «ЭИЛ-покрытие / ВТ3-1», в которых контртело в виде кольца представляло систему «ЭИЛ-покрытие ЦЛАБ-2 / ВТ3-1». Кинетические зависимости коэффициента трения $f(N)$ контактных пар одноимённых образцов титанового сплава ВТ3-1 с разными вариантами ЭИЛ-покрытий в сопоставлении с непокрытым титановым сплавом представляют ниспадающие кривые со стабилизацией значений f после периода приработки, который соответствует диапазону $N \leq (1 - 2) \cdot 10^5$ (рис. 6). Такой характер зависимостей $f(N)$ в сочетании с экстремальным увеличением коэффициента трения в период приработки свидетельствует о том, что уже на этом этапе за счёт повышения температуры трибоконтакта происходит формирование полиоксидной трибоплёнки, которая в диапазоне $N \geq (1 - 2) \cdot 10^5$ циклов обеспечивает стабильно низкую величину f .

Экстремальное значение коэффициента трения в период приработки (рис. 6), когда трибоплёнка ещё не сформировалась, является результатом схватывания одноимённых поверхностей, которое определяется (при одинаковой шероховатости) прочностью адгезионного взаимодействия контактирующих поверхностей. Для металлических поверхностей (ВТ3-1) и керамик с металлической связкой (КХНТ-НХ) адгезионное взаимодействие велико, поэтому им соответствует максимальная величина скачка трения. При этом наибольшее значение скачка коэффициента трения сплава ВТ3-1 (0,33) согласуется с химической активностью титана, объясняющей его высокую склонность к схватыванию. Для керамик без металлического связующего схватывание мало и величина скачка трения для покрытия ЦЛАБ-2 незначительна (0,08), а для покрытия ЦЛАБ-3 он практически отсутствует.

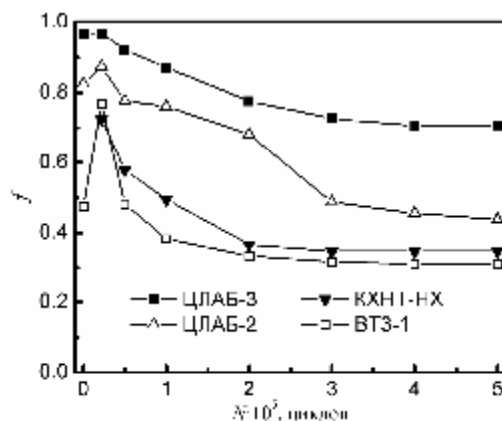


Рис. 6 – Зависимость коэффициента трения f ЭИЛ-покрытий на сплаве ВТ3-1 от количества циклов фреттинга N (пары одноимённые).

Параметры нагружения:
 $A = 87$ мкм; $P = 19,8$ Мпа; $n = 25$ Гц

По увеличению коэффициента трения ЭИЛ-покрытия на титановом сплаве ВТ3-1 можно расположить в следующий ряд (рис. 6): ВТ3-1 (без покрытия) — КХНТ-НХ — ЦЛАБ-2 — ЦЛАБ-3, из которого следует, что уменьшению величины f покрытий способствует введение в керамику металлического связующего. В качестве металлической связки обычно используют Fe(Ni)-Cr сплавы, которые при окислении образуют высокотемпературные шпинели, способствующие снижению трения. Наихудший результат получен для покрытия ЦЛАБ-3, по-видимому, за счет присутствия карбида кремния, который играет роль абразива в продуктах износа, имеющих ограниченную возможность выхода из зоны контакта вследствие малой амплитуды относительного перемещения поверхностей.

Химическая составляющая изнашивания связана с трибоокислением поверхности. Она проявляется в образовании уносимых с поверхности окисленных продуктов износа (рис. 3). В стационарном режиме фреттинг-изнашивания за счёт трибоспекания окисленных продуктов износа на изношенной поверхности в зоне скольжения образуется полиоксидная трибопленка толщиной до нескольких сотен нанометров (рис. 7). Её состав практически совпадает с составом продуктов износа (табл. 2). Унос материала с поверхности и окисление продуктов износа определяет окислительный механизм изнашивания. Такая вторичная структура на поверхности трения уменьшает возможность схватывания поверхностей и снижает коэффициент трения [20].

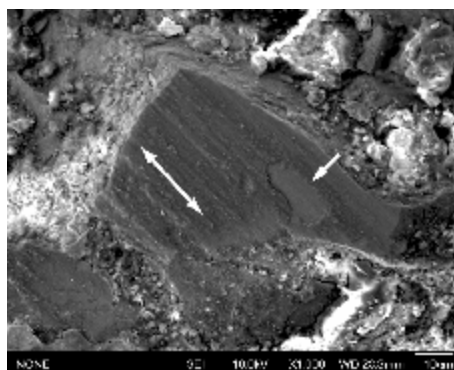


Рис. 7 – Микроструктура участка скольжения со слоем спечённых продуктов износа на поверхности.

Короткая стрелка указывает на отделившийся участок трибопленки,
длинная – направление реверсивного скольжения

Как показывает анализ микроструктуры и элементного состава изношенной поверхности, наряду с окислительным изнашиванием, присутствуют и другие виды износа. На рис. 8 показан элемент структуры изношенной поверхности комбинированного покрытия в виде бороздок от абразивного воздействия контртела и твёрдых частиц продуктов износа. Для рассматриваемой пары трения основной фазой продуктов износа являются сложные оксиды на основе оксидов титана системы Ti-O (~ 72 об. %), а также оксиды алюминия (~ 12 об. %), в меньшем количестве – оксиды циркония (~ 5,5 об. %), железа (~ 5 об. %) и кремния (~ 2 об. %) [5]. Наибольшее абразивное воздействие оказывают частицы оксида алюминия (твёрдость ~ 20 ГПа).

Содержание фаз (об. %) на поверхности комбинированного покрытия системы ЦЛАБ-2 / ВТ3-1 до и после ФК [23]

Поверхность	Фазы
Исходная	89,0 оксидов системы Ti-O; 8,2 B ₂ O ₃ ; 1,07 Al ₂ O ₃ ; 1,73 ZrO ₂ (∑100,0)
После ФК:	
- участок скольжения	77,95 оксидов системы Ti-O; 11,45 Al ₂ O ₃ ; 4,72 FeO; 4,07 ZrO ₂ ; 1,26 Mo; 0,55 SiO ₂ (∑100,0)
- продукты износа*	71,84 оксидов системы Ti-O; 11,88 Al ₂ O ₃ ; 5,56 ZrO ₂ ; 4,73 FeO; 2,38 SiO ₂ ; 1,30 Mo (∑100,0)

*Примечание. Из расчёта исключён избыточный (по-видимому, хемосорбированный) кислород.

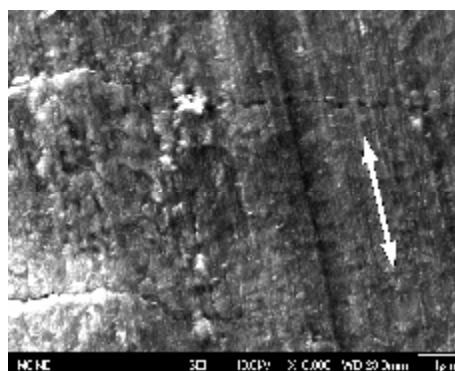


Рис. 8 – Микроструктура участка скольжения изношенной поверхности (ЭИЛ + ЛО)-покрытия системы ЦЛАБ-2 / ВТ3-1 (стрелкой указано направление реверсивного скольжения)

Поле остаточных напряжений, вызванных гетерогенным строением приповерхностных слоёв, и контактные напряжения при циклическом взаимодействии контртел приводят также к формированию систем трещин, поперечных к направлению движения поверхностей (рис. 9), а, в результате, к компоненте износа типа усталости.

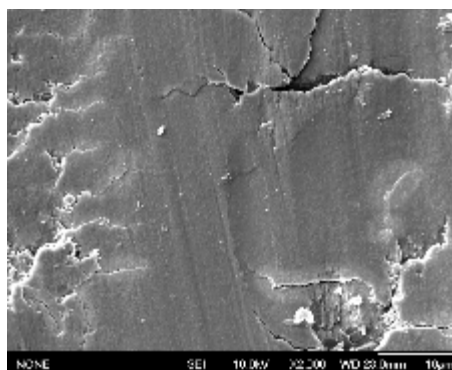


Рис. 9 – Трещины на дорожке трения (ЭИЛ + ЛО) - покрытия системы ЦЛАБ-2 / ВТ3-1

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что ведущими механизмами фреттинг-изнашивания для исследованной пары трения в условиях трения без смазки является комбинация трёх основных видов изнашивания – окислительного, абразивного и изнашивания по типу усталостного.

На начальном этапе ЭИЛ материалы ЦЛАБ-2 и ЦЛАБ-3 образуют на сплаве ВТ3-1 структурно-неоднородные глобулярные покрытия с глобулами повышенной твёрдости высотой ~ 50 мкм, обогащёнными диборидом циркония [24]. Положительное влияние глобулярной структуры покрытия на износостойкость [1] может быть связано как с её дискретностью [7], так и с уменьшением площади фактического контакта и, как следствие, с повышением удельной нагрузки в зонах касания сопряжённых поверхностей. Это приводит к увеличению температуры в этих зонах, что инициирует процесс формирования полиоксидной трибоплёнки. Локализацию фрикционного взаимодействия на поверхности глобул для покрытия системы ЦЛАБ-2 / ВТ3-1 демонстрирует рис. 10, где показана поверхность образца после $5 \cdot 10^5$ циклов фреттинга с частично изношенными глобулами на дорожке трения.

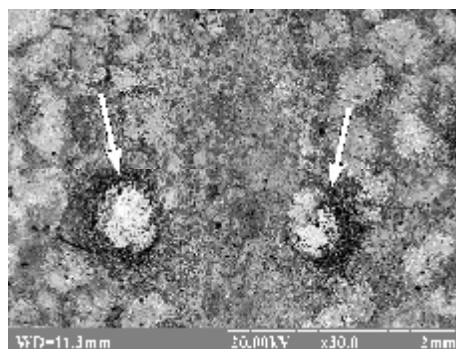


Рис. 10 – Изношенная поверхность покрытия системы ЦЛАБ-2 / ВТ1-0
 ($P = 19,6$ МПа, $A = 87$ мкм, $N = 5 \cdot 10^5$ циклов)
 в режиме Сомпро после испытания на ФК
 (стрелками указаны глобулы)

Выводы

1. На основе изучения кинетики процессов трения и изнашивания в условиях фреттинг-коррозии (ФК) на воздухе ZrB_2 -содержащих ЭИЛ- и (ЭИЛ + ЛО)-покрытий на сплаве ВТ3-1 установлено, что лазерное оплавление ЭИЛ-покрытия снижает скорость его изнашивания и на ~70 % повышает износостойкость по сравнению с ЭИЛ-покрытием из сплава ВКЗ.

2. Исходная поверхность комбинированного (ЭИЛ + ЛО)-покрытия представляет собой градиентный слой переменного состава, в котором наружная часть толщиной до нескольких сотен нанометров – композит на основе оксидов титана–циркония – плавно переходит в композит на основе твёрдого раствора $Ti(Zr)$, дисперсно упрочнённый непрореагировавшим ZrB_2 .

3. С использованием методов МРСА и Оже-анализа установлен состав изношенной поверхности комбинированного (ЭИЛ + ЛО_{ум.})-покрытия в сравнении с исходной поверхностью ЭИЛ-покрытия. Трибоплёнка на поверхности комбинированного покрытия, представляющая собой твёрдую матрицу на основе оксидов титана, циркония и лантана с боросиликатной фазой в качестве связующего, обеспечивает более высокий уровень износозащитных свойств по сравнению с боросиликатной фазой на окисленной поверхности ЭИЛ-покрытия.

4. Образование трибоплёнки начинается в период приработки при $N \leq (1 - 2) \cdot 10^5$ от момента схватывания в пятне контакта, соответствующего максимальной величине f (0,8 – 0,9), с последующим её уменьшением до стабильного значения f (~0,5) при $N \geq 2 \cdot 10^5$, соответствующего состоянию сформированной трибоплёнки.

5. Ведущими механизмами фреттинг-изнашивания для исследованной пары трения «(ЭИЛ + ЛО)-покрытие – ЭИЛ-покрытие(контртело)» на сплаве ВТ3-1 в условиях трения без смазки являются три основных вида – окислительное, абразивное и изнашивание типа усталости.

Литература

1. Электроискровое упрочнение титанового сплава ВТ3-1 безвольфрамовой композиционной керамикой / И.А. Подчерняева, В.М. Панашенко, А.Д. Панасюк [и др.] // Порошковая металлургия. – 2007. – № 9/10. – С. 36-44.
2. Improving oxidation resistance of Ti_3Al and $TiAl$ intermetallic compounds with electro-spark deposit coatings / Z. Li, W. Gao, M. Yoshihara, Y. He // Materials Science and Engineering: A. – 2003. – Vol. 347, N 1–2. – P. 243–252.
3. Adhesion behaviour of WC coating deposited on titanium alloy by electrospark deposition / P. He, Y.Y. Qian, Z.L. Chang, R.J. Wang // Solid State Phenomena. – 2007. – Vol. 127. – P. 325–330.
4. Закономерности абразивного изнашивания ZrB_2 -содержащих электроискровых и комбинированных покрытий на титановом сплаве. II. Абразивное изнашивание нежёстко закреплённым абразивом ZrB_2 -содержащих покрытий / И.А. Подчерняева, А.Д. Панасюк, В.М. Панашенко [и др.] // Порошковая металлургия. – 2009. – № 7/8. – С. 87-94.
5. Radek N. The influence of laser treatment on the properties of electro-spark deposited coatings / N. Radek, B. Antoszewski // Kovové materiály. – 2009. – Vol. 47, № 1. – P. 31–38.

6. Шалапко Ю.И. Лазерная обработка электроискровых покрытий для обеспечения фреттингоустойчивости / Ю.И. Шалапко, В.Г. Каплун, В.В. Гончар // Вестник двигателестроения. – 2002. – № 1. – С. 135-139.
7. Ляшенко Б.А. Упрочняющие покрытия дискретной структуры / Б.А. Ляшенко, А.Я. Мовшович, А.И. Долматов // Наукоёмкие технологии. Сер. Технологические системы. – 2001. – № 4. – С. 17-25.
8. Физико-химическая модель формирования износостойких покрытий на алюминиевых сплавах при электроискровом массопереносе композиционной керамики / Д.В. Юречко, И.А. Подчерняева, А.Д. Панасюк, О.Н. Григорьев // Порошковая металлургия. – 2006. – № 1/2. – С. 51-58.
9. Закономерности абразивного изнашивания ZrB₂-содержащих электроискровых и комбинированных покрытий на титановом сплаве. I. Микроструктура и состав поверхности ZrB₂-содержащих покрытий / И.А. Подчерняева, А.Д. Панасюк, В.М. Панашенко, О.Н. Григорьев // Порошковая металлургия. – 2009. – № 5/6. – С. 88-99.
10. Monteverde F. Thermal stability in air of hot-pressed diboride matrix composites for uses at ultra-high temperatures / F. Monteverde // Corrosion Science. – 2005. – Vol. 47, N 8. – P. 2020-2033.
11. Zhu S. Influence of silicon carbide particle and mechanical properties of ZrB₂-SiC ceramics / S. Zhu, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas // J. Europ. Cer. Soc. – 2007. – Vol. 27, N 4. – P. 2077-2083.
12. Лавренко В.А. Высокотемпературное окисление композиционных керамических материалов системы AlN-ZrB₂-ZrSi₂ / В.А. Лавренко, А.Д. Панасюк, И.А. Подчерняева // Порошковая металлургия. – 2008. – № 1/2. – С. 151-161.
13. Donnet C. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings / C. Donnet, A. Erdemir // Surface and coatings technology. – 2007. – Vol. 180-181. – P. 76-84.
14. Голего Н.Л. Фреттинг-коррозия металлов / Н.Л. Голего, А.Я. Алябьев, В.В. Шевеля – К.: Техника, 1974. – 272 с.
15. Электроэрозионная стойкость и структурно-фазовые превращения при электроискровом и лазерном легировании титанового сплава композиционной керамикой на основе систем ZrB₂-ZrSi₂ и TiN-Cr₃C₂ / И.А. Подчерняева, А.Д. Панасюк, В.М. Панашенко [и др.] // Порошковая металлургия. – 2008. – № 1/2. – С. 151-161.
16. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂ / T.A. Parthasarathy, R.A. Rapp, M. Opeka, R.J. Kerans // Acta Materialia. – 2007. – Vol. 55, N 17. – P. 5999-6010.
17. Взаимодействие диборидов титана и циркония с оксидными расплавами / А.Т. Довгань, А.Н. Ващенко, А.Д. Панасюк, А.П. Уманский // Порошковая металлургия. – 1988. – № 7. – С. 84-88.
18. Панин В.Е. Эффект поверхностного слоя в деформируемом твёрдом теле / В.Е. Панин, А.В. Панин // Физическая мезомеханика. – 2003. – Т. 8, № 5. – С. 7-15.
19. Sliding wear behavior and tribofilm formation of ceramics at high temperatures / Q. Yang, T. Senda, N. Kotani, A. Hirose // Surface and coatings technology. – 2004. – Vol. 184, N 2-3. – P. 270-277.
20. Kato H. Tribofilm formation and mild wear by tribo-sintering of nanometer-sized oxide particles on rubbing steel surfaces / H. Kato, K. Komai // Wear. – 2007. – Vol. 262, N 1-2. – P. 36-41.
21. Физико-химические свойства окислов. Справочник / [Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Л. и др.] – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
22. Шалапко Ю.І. Еволюційна модель фрикційної взаємодії поверхневих шарів при фретингу / Ю.І. Шалапко. // Вісник двигунобудування. – 2006. – № 1. – С. 22-28.
23. Структурно-фазовые превращения на поверхности лазерно-электроискрового покрытия в условиях фреттинг-коррозии на воздухе / В.М. Панашенко, И.А. Подчерняева, А.И. Духота, А.Д. Панасюк // Порошковая металлургия. – 2012. – № 1/2. – В печати.
24. Электроэрозионная стойкость и структурно-фазовые превращения при электроискровом и лазерном легировании титанового сплава композиционной керамикой на основе систем ZrB₂-ZrSi₂ и TiN-Cr₃C₂ / И.А. Подчерняева, А.Д. Панасюк, В.М. Панашенко [и др.] // Порошковая металлургия. – 2008. – №1/2. – С. 151-161.

Надійшла 28.12.2011