

Подчерняева И.А.,*
Панашенко В.М.,*
Духота А.И.,**
Панасюк А.Д.,*
Костенко А.Д.*

*Институт проблем материаловедения
 им. И.Н.Францевича НАН Украины,
 г. Киев, Украина,
 ** Национальный авиационный
 университет МОН Украины,
 г. Киев, Украина

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ТРИБОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ZrB₂-СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ И ЛАЗЕРНО - ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ

Введение

В настоящее время конструирование керамических покрытий с необходимым уровнем свойств осуществляется путём управления структурными эффектами и выбора фазовых составляющих [1]. Совмещение высокой твёрдости и упругости достигается созданием систем с чередованием твёрдой и мягкой составляющих в виде как гетерогенных матричных, так и многослойных структур. При этом важна согласованность коэффициентов термического расширения (КТР) и адгезионная прочность между слоями в покрытии и с материалом подложки. Износостойкость покрытия оценивают по его "индексу пластичности" – отношению твёрдости к модулю упругости H / E , который характеризует его сопротивление упругой деформации разрушения [1]. Однако во многих случаях на износостойкость покрытий влияет [2 - 5], формирование в процессе трибосинтеза на рабочей поверхности покрытия вторичной структуры/трибопленки, образующейся за счет консолидации окисленных продуктов износа при трении на воздухе без смазки. Такая полиоксидная трибопленка играет роль твердой смазки. В рамках этой концепции – т.е. при прочих равных условиях – срок службы/износостойкость покрытия определяется конкуренцией процессов образования трибопленки и её удаления (разрушения) из зоны контакта под воздействием трибоагрузки. С этих позиций, износостойкость покрытия зависит от стабильности трибопленки и, соответственно, от тех ее свойств, которые препятствуют ее удалению с поверхности. Поэтому величина износа ΔV должна быть тем меньше, чем больше адгезионная прочность связи трибопленки с покрытием (F_{ad}), скорость ее спекания (D_{cn}) в процессе трибосинтеза и температура плавления/испарения $T_{nv/ucn}$, при этом адгезионное взаимодействие с контртелом (F_{km}) должно быть минимальным:

$$\Delta V \sim F_{km} \cdot (F_{ad} \cdot D_{cn} \cdot T_{nv/ucn})^{-1}. \quad (1)$$

Основные факторы, способствующие повышению ударной вязкости многослойных металл-керамических композитов, проанализированы в работе [6]. При этом отмечается, что работа разрушения пластичных слоёв и соответствующее увеличение ударной вязкости композита тем выше, чем больше шероховатость поверхности раздела. Этому требованию в значительной степени отвечает шероховатая поверхность электроискровых покрытий. Многослойные керамические покрытия получают различными традиционными методами (газотермическими, газофазными, диффузионного насыщения и др.), в том числе методом электроискрового легирования (ЭИЛ). Известно, например, решение проблемы повышения износостойкости медного электрода для сварки оцинкованных листов стали путем нанесения на электрод трехслойного покрытия системы (TiC-Ni)-Ni с Ni-подслоем [7], а также повышение срока службы штампов нанесением многослойного покрытия "сталь-ВК6М-Cr" на штамповую сталь [8]. Вместе с тем, сведения о кинетике электромассопереноса при послыном ЭИЛ, особенностях фазообразования и трибологического поведения многослойных ЭИЛ-покрытий в литературе отсутствуют.

Существует проблема восстановления и повышения износостойкости рабочей кромки деталей из титановых сплавов различных устройств ГТД (напр., бандажные полки и замки лопаток и др.), работающих в условиях фреттинг-коррозии и абразивного износа. В ряде случаев для этой цели используют ЭИЛ рабочей поверхности твёрдым сплавом ВКЗ. Однако малая толщина наносимого слоя (5 - 10 мкм) и недостаточная износостойкость такого покрытия инициируют дальнейшие исследования в этом направлении. Ранее нами было установлено [9], что нанесение на титановый сплав многослойного ЭИЛ-покрытия с чередованием слоёв стали и композита на основе ZrB₂, а также лазерное оплавление ЭИЛ-покрытия позволяют снизить интенсивность износа титанового сплава ВТЗ-1 в условиях фреттинг-коррозии на 55% по сравнению с монослойным ЭИЛ - покрытием WC + 3% Co. Однако сведения о кинетике ФК многослойного ЭИЛ-покрытия и фазообразовании формирующихся слоёв покрытия отсутствуют.

С учётом вышеизложенного, в развитие работы [9], цель данного исследования – установить особенности электромассопереноса и фазообразования в процессе электроискрового нанесения ZrB₂-содержащих электроискровых и лазерно-электроискровых покрытий на титановый сплав ВТЗ-1, а также их трибологического поведения в условиях фреттинг - коррозии без смазки.

Методика и материалы

Высокочастотное ЭИЛ сплава ВТЗ-1 осуществляли на воздухе на лабораторной установке Эли-трон-21 с ручным вибратором при частоте импульсов тока 1200 Гц и удельном времени легирования 4 - 10 мин/см². В качестве электродных материалов использовали композиционную керамику с разным объёмным содержанием ZrB₂ (*c*) систем ZrB₂ - ZrSi₂ - LaB₆ (ЦЛАБ-2, *c* = 59,05 %) и ЦЛАБ-2 – NiCr сплав (*c* = 46,12 %). Электроды получали горячим прессованием при давлении 35 МПа. Для формирования переходного слоя в ЭИЛ - покрытия в качестве материала электрода выбрана сталь НИАТ - 5 (вес. %: Fe – 57,4 - 46,8, Ni – 23 - 27, Cr – 13,5 - 17, Mo – 4,5 - 7, Mn – 1,4 - 1,8, Si – 0,2 - 0,4).

Кинетику массопереноса изучали гравиметрически с точностью 10⁻⁴ г. Лазерное оплавление (ЛО_{имп.}) покрытия осуществляли на воздухе в импульсном режиме с использованием ЛТУ КВАНТ-15 (плотность мощности 6,5 · 10⁴ Вт/см²). Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) и микроструктуру поверхности изучали на микроанализаторе Camebax SX-50 и электронном микроскопе Jeol 733. Адгезионное взаимодействие исследовали в вакууме методом "лежащей капли" [10] с последующим анализом состава и структуры фаз, образующихся в контактной зоне.

Испытания образцов с покрытиями на стойкость к фреттинг-коррозии проводили в НАУУ на установке МФК-1 по методике [11] на стандартных образцах (ГОСТ 23.211-80) 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 ... 10)·10⁵. Определяли убыль массы образца гравиметрическим методом с точностью 10⁻⁴ г и оценивали объёмный износ с учётом плотности наносимого материала.

Результаты и обсуждение

Изучение контактного взаимодействия в исследуемых системах показало (табл. 1), что сплав НИАТ-5 образует нулевые контактные углы смачивания (θ) с Ni-Cr сплавом и Ti-сплавом, обеспечивая прочную связь покрытия с подложкой, но не смачивает керамику ЦЛАБ-2 ($\theta \approx 90^\circ$). Поэтому для нанесения промежуточного керамического слоя покрытия использовали электродный материал ЦЛАБ-2 с Ni-Cr связкой для обеспечения адгезионного взаимодействия на межфазной границе между слоями. Ni-Cr сплав смачивает не только сталь НИАТ-5, но и керамику ЦЛАБ-2. Последнее подтверждается образованием широкой зоны контактного взаимодействия в системе "ЦЛАБ-2 - сплав Ni-Cr (капля)" (рис. 1): наружная зона соответствует капле из Ni-Cr сплава, переходная зона образуется за счёт диффузионного массопереноса никеля и хрома в керамическую матрицу, а внутренняя зона – за счёт массопереноса хрома.

Таблица 1

Контактные углы смачивания (θ)

Система	θ , градусы
ВТЗ-1 — НИАТ-5	0
Ni-16%Cr — НИАТ-5	0
ЦЛАБ-2 — НИАТ-5	~90
ЦЛАБ-2 — Ni-16%Cr	0

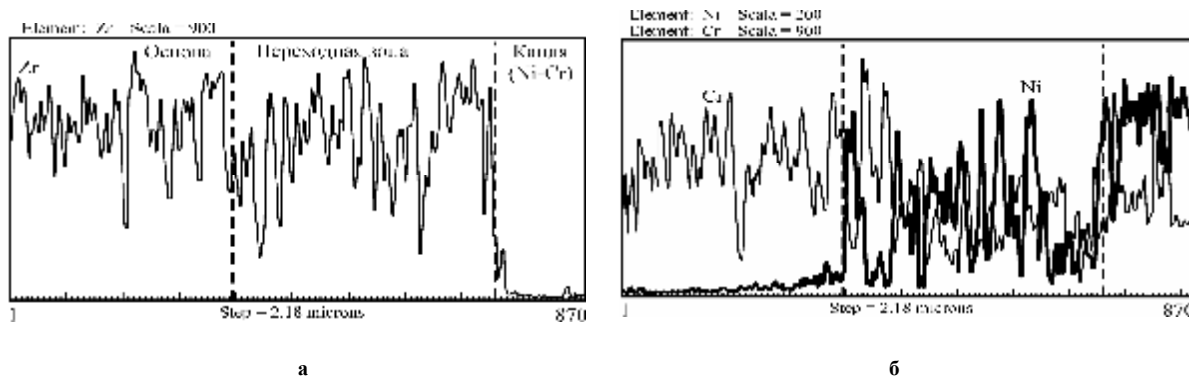


Рис. 1 – Распределение Zr (а), Cr и Ni (б) по глубине зоны контактного взаимодействия в системе "ЦЛАБ-2 – NiCr-сплав (капля)"

Схема нанесения многослойного покрытия на сплав ВТЗ-1, получаемого последовательным чередованием легирующих электродов, представлена на рис. 2. Промежуточные керамические слои (2, 4) наносили с использованием в качестве легирующего электрода композиционной керамики на основе ZrB₂ (ЦЛАБ-2) с NiCr-связкой для усиления адгезионного взаимодействия на межфазной границе "металлический сплав - керамический слой".

Внутренний металлический слой из сплава НИАТ-5 (1), примыкающий к основе, хорошо смачивает титановый сплав и имеет близкий с титаном коэффициент термического расширения, обеспечивая прочную связь покрытия с подложкой. Наружный керамический слой покрытия (5), ответственный за износостойкость, получали электроискровым осаждением керамики ЦЛАБ-2 без металлического связующего. Чередование слоёв мягкой и твёрдой фаз, наряду с ростом толщины покрытия, повышает его демпфирующую способность и, соответственно, стойкость к циклическим нагрузкам, характерным для фреттинга.

Кинетика массопереноса в процессе формирования многослойного электроискрового покрытия представлена на рис. 2. Удельное время легирования (t) было ограничено снижением скорости привеса катода за счёт формирования вторичных структур. Достаточно высокая скорость прироста массы катода ($\sim 1,2 \text{ см}^3/\text{мин}$) во всём диапазоне t может свидетельствовать о прочности адгезионного взаимодействия НИАТ-5 как с подложкой, так и с керметом. Это подтверждается образованием на межфазной границе "сплав НИАТ-5 - сплав ВТЗ-1" широкой диффузионной зоны из Si и Fe толщиной $\sim 4 \text{ мкм}$ (рис. 3). Спектры микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) в поперечном сечении многослойного покрытия (рис. 3), полученного по схеме рисунка 2, указывают на отсутствие перемешивания основных Fe- и Zr-содержащих фаз. В результате образуется многополосная структура покрытия, в которой керамические слои твёрдой фазы на основе ZrB₂ чередуются со слоями металлического сплава НИАТ-5 на основе твёрдого раствора Fe(Ni). При этом толщина каждого слоя составляет $\sim 6 - 8 \text{ мкм}$, общая толщина покрытия $\approx 33 \text{ мкм}$, что в 1,5 - 2 раза превышает толщину монослойного ЭИЛ - покрытия.

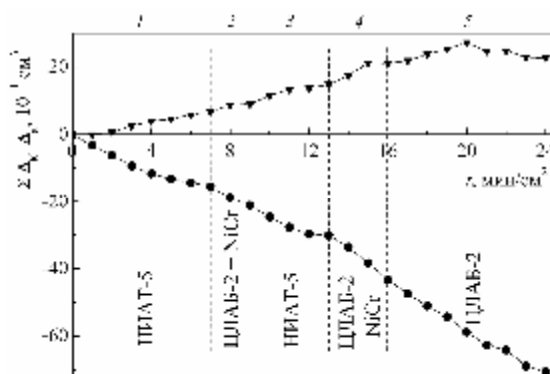


Рис. 2 – Кинетика массопереноса и схема чередования слоёв при электроискровом нанесении многослойного покрытия на сплав ВТЗ-1

Обращает внимание неоднородный по толщине покрытия массоперенос Ti и Fe (рис. 3): титан обогащает керамические ZrB₂ - содержащие слои и практически отсутствует в слоях металлического сплава Fe(Ni), тогда как железо, напротив, отсутствует в керамических слоях. Это может быть связано с разной интенсивностью химического взаимодействия титана/железа с компонентами слоя, критерием которого может быть растворимость Ti/Fe в основной фазе слоя. Существование твёрдого раствора в двойном бориде (Zr,Ti)B₂ с достаточно широкой областью растворимости титана (до 10 мол.%) и незначительная растворимость Ti в сплаве Fe(Ni) может быть причиной наблюдаемого расслоения титана в многослойном ЭИЛ-покрытии.

С этих позиций обеднение керамического слоя железом (рис. 3, б) можно объяснить низкой растворимостью Fe в твёрдом растворе боридной составляющей (Zr,Ti)B₂. Известно [12], что твёрдый раствор (Zr,Ti)B₂ имеет микротвёрдость (42 - 44 ГПа), значительно превышающую микротвёрдость диборида циркония (24 - 27 ГПа). Возможность увеличения твёрдости в керамических слоях в сочетании с многослойной структурой покрытия должны способствовать повышению его износостойкости по сравнению с монослойным покрытием.

Достаточно равномерное распределение Si по толщине покрытия (рис. 3, б) может быть результатом интенсивного взаимодействия кремния с металлами (Fe, Ni, Cr), входящими в состав керамических и металлических слоёв, с образованием соответствующих силицидов.

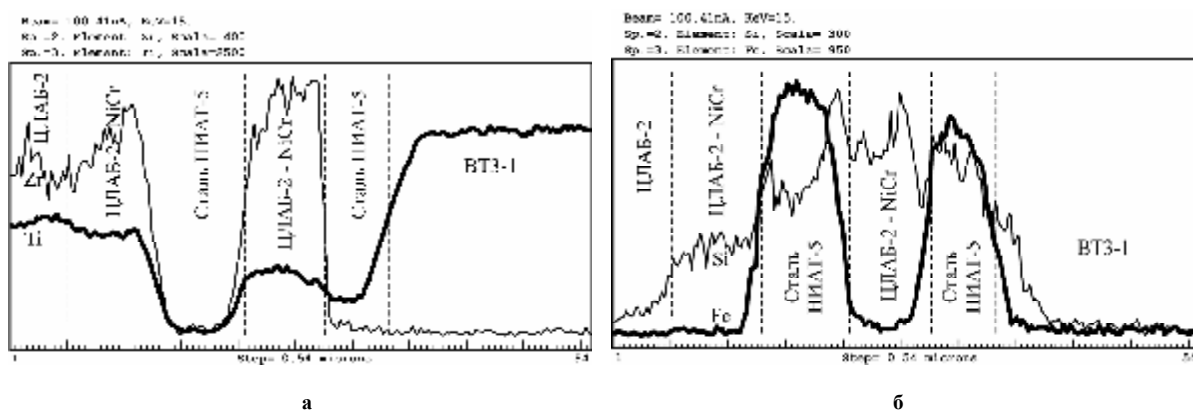


Рис. 3 – МРСА поперечного сечения многослойного ЭИЛ-покрытия ЦЛАБ-2 на сплаве ВТ3-1 (промежуточный слой — НИАТ-5):
а – Zr, Ti; б – Fe, Si

Таким образом, в условиях ЭИЛ обнаруживается неравномерное распределение элементов массопереноса по толщине многослойного покрытия, свидетельствующее о влиянии химического взаимодействия этих элементов с основным компонентом слоя на его состав и, соответственно, на свойства. Чем интенсивнее такое взаимодействие в слое, тем вероятнее его обогащение элементом массопереноса.

Согласно данным МРСА (рис. 3), наружный слой покрытия значительно обогащён титаном вследствие его диффузионного массопереноса из подложки и растворимости в ZrB₂. Учитывая окисление поверхности в процессе длительного многоступенчатого нанесения покрытия, можно с большой вероятностью предположить наличие в наружном слое, наряду с легирующими компонентами, значительной доли сложных оксидов титана–циркония на основе оксидов титана. Аналогичная трансформация фазового состава поверхности происходит при лазерном оплавлении (ЛО) в Ag технической чистоты ЭИЛ-покрытия того же состава (ЦЛАБ-2) [13] за счёт "конвективного" перемешивания легирующих компонентов с материалом основы (титаном). Такая трансформация приводит к тому, что в обоих случаях – как многослойного электронноскрового покрытия, так и многослойного комбинированного – величина износа уменьшается на ~40 % и ~70 %, соответственно, по сравнению с исходным ЭИЛ - покрытием (рис. 4). При этом лазерное оплавление способствует снижению не только величины износа, но и скорости изнашивания. Усиление этого эффекта при лазерном оплавлении происходит за счёт гомогенизации состава поверхности и измельчения зёрновой структуры [14].

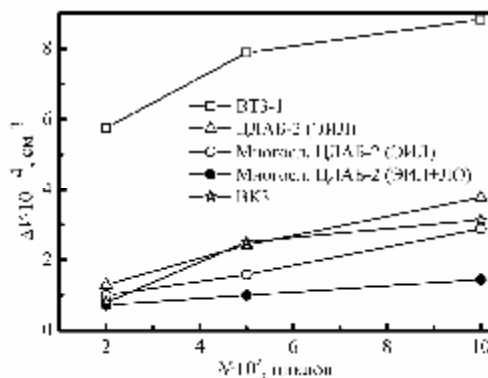


Рис. 4 – Кинетические зависимости фреттинг-изнашивания (от числа циклов) исследованных покрытий в сопоставлении с ЭИЛ-покрытием из сплава ВК3

Лазерное оплавление ЭИЛ - покрытия приводит к уменьшению его твёрдости в ~1,6 раза (рис. 5), одновременно величина износа и скорость изнашивания в условиях фреттинг - коррозии на воздухе существенно уменьшаются (рис. 4). Это свидетельствует о преимущественном влиянии на износостойкость не твёрдости поверхности, а состава полиоксидной трибоплёнки, формирующейся на поверхности покрытия в процессе трибоокисления. Причиной увеличения износостойкости при переходе от однослойного ЭИЛ - покрытия к многослойному и комбинированным покрытиям является различие в составе трибоплёнки, формирующейся на рабочих поверхностях покрытий в результате компактирования окисленных продуктов износа [3].

Влияние механических и теплофизических свойств основной компоненты трибоплёнки на износостойкость ZrB₂-содержащих ЭИЛ- и (ЭИЛ + ЛО) - покрытий на титановом сплаве в условиях как абразивного, так и фреттинг - изнашивания было определено из сопоставления состава трибоплёнки с величиной объёмного износа покрытий [4, 5, 13, 15]. С использованием EDX и МРСА анализов было установлено, что изношенная поверхность ЭИЛ-покрытия представляет собой боросиликатную фазу, упрочнённую диоксидом циркония, тогда как изношенная поверхность изношенного комбинированного покрытия – полиоксидный композит на основе оксидов титана с небольшой добавкой (~13 об. %) боросиликатной фазы.

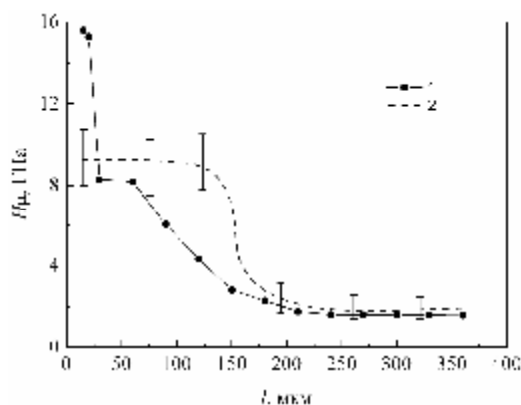


Рис. 5 – Изменение микротвёрдости по глубине электронскрового и комбинированного покрытий системы ЦЛАБ-2 / ВТ1-0:
1 – участок ЭИЛ-покрытия между лазерными дорожками;
2 – лазерная дорожка до абразивного воздействия

Более высокие твёрдость и температура плавления ($T_{пл.}$) оксидов титана и циркония (11 и 16 ГПа, ~1800 °С и ~2700 °С, соответственно) [16] по сравнению с боросиликатной фазой ($T_{пл.} = 450$ °С) являются, по-видимому, причиной снижения величины износа и уменьшения скорости изнашивания многослойного и комбинированного покрытий в сравнении с монослойным (рис. 4). В таком случае формула (1) с учётом теплофизических свойств основного компонента полиоксидной трибоплёнки может быть представлена в виде:

$$\Delta V \sim d \cdot t / (D \cdot T_{пл.}). \quad (2)$$

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что выбор фазовых составляющих износостойкого композиционного покрытия должен предусматривать возможность образования в контактной зоне в процессе трибоокисления оксидов с прочной адгезионной связью с поверхностью покрытия [1, 17] и повышенной температурой плавления/испарения, чтобы понизить скорость уноса трибоплёнки.

Выводы

Установлен неравномерный массоперенос металлических компонентов – связки (Fe) и подложки (Ti) – по толщине многослойного ZrB₂-содержащего покрытия на сплаве ВТ3-1, как результат их химического взаимодействия с основными компонентами слоя. При этом интенсивное контактное взаимодействие при смачивании в системе "керамика(на основе ZrB₂) - капля(сталь НИАТ-5) " и наличие широкой диффузионной зоны на границе "покрытие - основа" свидетельствуют о прочной адгезионной связи как между слоями в покрытии, так и на границе с подложкой.

Показано уменьшение величины износа и скорости изнашивания в условиях ФК на воздухе после лазерного оплавления однослойного и многослойного ЭИЛ - покрытий. В рамках концепции трибоокисления, в обоих случаях это является результатом образования на изношенных поверхностях полиоксидной трибоплёнки, основной фазой которой является оксид титана - циркония с повышенной температурой плавления по сравнению с боросиликатной фазой, составляющей основу трибоокисленной поверхности необлучённого ЭИЛ - покрытия.

Выбор фазовых составляющих материала легирующего электрода, а, следовательно, и покрытия, должен предусматривать возможность образования в процессе трибоокисления в контактной зоне оксидов с прочной адгезионной связью с поверхностью покрытия и повышенной температурой плавления/испарения, чтобы понизить скорость уноса трибоплёнки.

Литература

1. Matthews A. Developments in vapour deposited ceramic coatings for tribological application / A. Matthews, A. Leyland // *Key Eng. Mat.* – 2002. – Vol. 206-213. – P. 459-466.
- 2 Костецкий Б. И. Трение, смазка и износ в машинах / Б. И. Костецкий – К. : Техніка, 1970. – 396 с.
- 3 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.
- 4 Закономерности абразивного изнашивания ZrB₂-содержащих электроискровых и комбинированных покрытий на титановом сплаве. II. Абразивное изнашивание нежёстко закреплённым абразивом ZrB₂-содержащих покрытий / И.А. Подчерняева, А. Д. Панасюк, В. М. Панашенко [и др.] // *Порошковая металлургия.* – 2009. – № 7/8. – С. 87-94.
- 5 Кинетика и механизм фреттинг-коррозии электроискровых и лазерно-электроискровых ZrB₂-содержащих покрытий на сплаве ВТ3-1 / И. А. Подчерняева, А. И. Духота, В. М. Панашенко [и др.] // *Проблеми трибології.* – 2012. – № 1. – С. 62-71.
- 6 Влияние структуры металлических слоёв на физико-механические свойства многослойных керамико-металлических композитов / В. В. Скороход, В. В. Паничкина, П. Я. Радченко [и др.] // *Порошковая металлургия.* – 2009. – № 1/2. – С. 29-36.
7. Chen Z. Surface modification of resistance welding electrode by electro-spark deposited composite coatings: Part I. Coating characterization / Z. Chen, Y. Zhou // *Surface and Coatings Technology.* – 2006. – Vol. 201, No 3-4. – P. 1503-1510.
8. Верхотуров А. Д. Восстановление и упрочнение матриц для прессования алюминиевых профилей методом электроискрового легирования / А. Д. Верхотуров, Ю. И. Мулин, А. Н. Вишневецкий // *Физика и химия обработки материалов.* – 2002. – № 4. – С. 82-89.
9. 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.
10. Найдич Ю. В. О межфазных поверхностных энергиях и краевых углах смачивания твёрдых тел жидкостью в равновесных и неравновесных системах / Ю. В. Найдич // *Поверхностные явления в расплавах.* – К. : Наук. думка, 1968. – С. 337-344.
11. Голго Н. Л. Фреттинг-коррозия металлов / Н. Л. Голго, А. Я. Алябьев, В. В. Шевеля – К. : Техніка, 1974. – 272 с.
12. Влияние модифицирования на прочность зёрен материала на основе додекаборида циркония / А. Б. Лященко, В. Н. Падерно, Б. В. Филиппов, А. А. Адамовский // *Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы : междунар. конф., 27-29 мая 2008 г. : тезисы докл.* – К., 2008. – С. 114.
13. 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 [и др.] // *Порошковая металлургия.* – 2009. – № 5/6. – С. 88-99.
14. Radek N. The influence of laser treatment on the properties of electro-spark deposited coatings / N. Radek, V. Antoszewski // *Kovové materiály.* – 2009. – Vol. 47, № 1. – P. 31-38.
15. Подчерняева И. А. Формирование вторичной структуры на ZrB₂-содержащем лазерно-электроискровом покрытии на титановом сплаве при изнашивании нежёстко закреплённым абразивом / И. А. Подчерняева, А. Д. Панасюк, В. М. Панашенко // *Доповіді НАН України.* – 2009. – N 9. – С. 109-113.
16. Физико-химические свойства окислов. Справочник / [Самсонов Г. В., Борисова А. Л., Жидкова Т. Л и др.] – М. : Металлургия, 1978. – 472 с.
17. Ravikiran A. Effect of interface layers formed during dry sliding of zirconia toughened alumina (ZTA) and monolithic alumina against steel / A. Ravikiran, G. R. Subbanna, B. N. Pramila Bai // *Wear.* – 1996. – Vol. 192. – P. 56-65.

Надійшла 30.10.2012