

УДК 621.762.045

А. П. Уманский, А. Г. Довгаль, В. М. Кисель,
Ю. И. Евдокименко (г. Киев)

**Структура и закономерности изнашивания
покрытий из композиционных
металлокерамических материалов системы
(SiC–Al₂O₃)–(Ni–Al)**

Исследована структура покрытий из композиционного материала, содержащего износостойкую составляющую SiC–Al₂O₃ и металлическую связку Ni–Al, полученных методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления на среднеуглеродистых сталях. Изучены триботехнические характеристики таких покрытий в условиях трения без смазочных материалов на воздухе, определены особенности и закономерности механизмов их изнашивания.

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

ВВЕДЕНИЕ

Проблема повышения износо- и коррозионной стойкости деталей машин является актуальной в условиях эксплуатации оборудования при высоких скоростях и нагрузках. Перспективными для таких условий работы являются керамические материалы, имеющие высокую стойкость в условиях интенсивного изнашивания и при воздействии агрессивных сред, например керамические композиты на основе карбида кремния и оксида алюминия, которые не только обладают высоким уровнем физико-механических свойств, а также являются недорогими и недефицитными материалами.

Карбидокремниевые композиционные материалы могут применяться как в виде компактных изделий [1], так и в качестве покрытий на поверхности деталей, работающих в узлах трибосопряжений. Преимущество применения керамических материалов в качестве покрытий заключается в возможности их локального использования на трущихся поверхностях, что приводит к существенной экономии этих материалов. Для нанесения газотермическими методами керамических порошковых композиционных материалов на стальные поверхности необходимо ввести в шихту порошковую металлическую составляющую, которая обеспечивала бы адгезионное сцепление керамики со стальной подложкой и когезионное сцепление между фазами покрытия. Металлическая составляющая должна удовлетворять следующим требованиям: между металлической и керамической составляющими должны быть высокий уровень смачивания (угол смачивания $\theta \ll 90^\circ$) и отсутствие активного химического взаимодействия.

В настоящее время широкое применение в различных отраслях промышленности для порошковых композиций получила технология высокоскоростного воздушно-топливного нанесения (ВВТН) износостойких покрытий. Этот метод отличается от детонационного плавностью и непрерывностью процесса нанесения покрытий, а значит и несущественным динамическим воздейст-

вию на деталь, а от плазменного – более низким температурным влиянием на деталь и относительно низкой стоимостью оборудования. Износостойкой составляющей композита для нанесения ВВТН-покрытий выбрана керамика SiC–Al₂O₃, испытанная ранее в качестве компактного керамического материала и обладающая высоким уровнем триботехнических характеристик [1]. В качестве металлической связки был выбран сплав на основе никеля, который должен обеспечить адгезию керамической составляющей к стальной подложке и высокую коррозионную стойкость. Чистый никель не смачивает керамику системы SiC–Al₂O₃ ($\theta = 116^\circ$). Для улучшения смачивания в системе (SiC–Al₂O₃)–Ni в состав расплава никеля вводили поверхностно-активный элемент – алюминий. Небольшие (5–10 % (по массе)) добавки алюминия в никель способствуют существенному снижению контактных углов смачивания (до значений $\theta = 67\text{--}53^\circ$), однако между жидкой и твердой фазой происходит активное химическое взаимодействие. Оптимальной металлической связкой является никелевый расплав, содержащий 15 % (по массе) Al, так как в системе (SiC–Al₂O₃)–(Ni–15Al)¹ образуются контактные углы смачивания равные 20°, при этом не происходит активное химическое взаимодействие, приводящее к образованию силицидов никеля. Поэтому в качестве металлической составляющей для нанесения карбидокремниевой керамики SiC–Al₂O₃ на стальную подложку методом ВВТН выбран металлический сплав Ni–15Al [2].

Целью данной работы было получение износостойких покрытий из материалов системы (SiC–Al₂O₃)–(Ni–15Al) методом ВВТН для применения в качестве трущихся поверхностей торцевых уплотнений центробежных насосов и испытание этих покрытий на износостойкость.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ

Шихту, полученную дроблением компактной керамики SiC–Al₂O₃, размалывали в планетарной мельнице САНД-1 в среде ацетона в течение 4–6 ч до получения среднего размера частиц в пределах от 3 до 7 мкм. Затем к керамике SiC–Al₂O₃ добавляли металлическую связку Ni–15Al в весовом соотношении 1:1 и перемешивали до получения гомогенной смеси. Полученную шихту спекали при температуре 1200 °С для конгломерирования компонентов керамики с металлической связкой, далее шихту размалывали и просеивали до зернистости 100/80.

Покрытия наносили методом ВВТН, используя горелку Град-В [3], на универсальном термоструйном стенде Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины 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. Для напыления использовали топливную пару 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. Толщину покрытия варьировали в пределах 100–150 мкм.

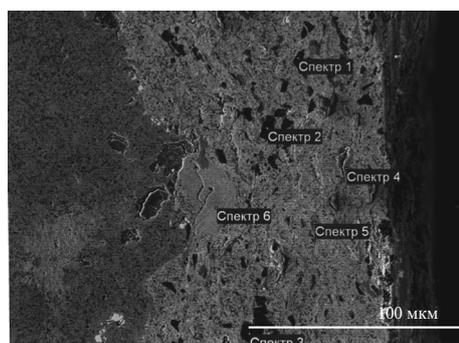
Структуру ВВТН-покрытия из композиционного материала (SiC–Al₂O₃)–(Ni–Al) исследовали методом электронной микроскопии на микроанализаторе с приставкой системы INCA и на дифракционном рентгенофазовом анализаторе.

¹ Здесь и далее содержание Al приведено в % (по массе).

Композиционное ВВТН-покрытие (SiC–Al₂O₃)–(Ni–Al), а также образцы из закаленной стали 45 без покрытия, испытывали на машине трения по схеме плоскость–плоскость в паре со стальным контртелом без смазочных материалов по методике, описанной в [4], в диапазоне скоростей скольжения 2–7 м/с и давлений 2–6 МПа. Эти режимы соответствуют реальным условиям работы торцевых уплотнительных элементов центробежных насосов. Поверхности трения образцов с покрытием и закаленных стальных образцов без покрытий исследованы на электронном микроскопе Camebax SX-50.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Микроструктура покрытия (рис. 1) представляет собой композиционный материал, состоящий из матрицы на основе никель-алюминиевого сплава, в которой равномерно распределены частицы керамики SiC–Al₂O₃, а также отдельные зерна карбида кремния и оксида алюминия (таблица). Наличие отдельных зерен SiC и Al₂O₃ можно объяснить тем, что при измельчении компактной керамики, по-видимому, происходит частичное разделение карбидной и оксидной фаз. Пористость покрытия не превышает 5 %, размер керамических включений изменяется в пределах от 3 до 10 мкм.



Спектр	C	O	Al	Si	Ni
Спектр 1	47,53			52,47	
Спектр 2	21,11	23,44	22,45	32,89	
Спектр 3	16,90	31,14	30,86	20,77	0,33
Спектр 4		54,02	45,98		
Спектр 5		53,03	46,97		
Спектр 6	7,84		20,39		71,77
Max	21,11	54,02	46,97	52,47	71,77
Min	7,84	23,44	20,39	20,77	0,33

Рис. 1. Микроструктура полученных ВВТН-покрытий из материалов системы (SiC–50Al₂O₃)–50(Ni–15Al); указаны участки микроанализа.

Объемное содержание керамических фаз в покрытии не соответствует исходному, что объясняется технологическими потерями при нанесении покрытий. Количество керамических компонентов в композиционном покрытии составляет 12–15 % (см. рис. 1).

Результаты исследований структуры покрытия и подложки в рентгеновском характеристическом излучении подтвердили равномерное распределение керамических компонентов композиционного материала в металлической никель-алюминиевой матрице (рис. 2.), так как соответствующие участки элементов совпали (например, алюминий и кислород). Это подтвердил и рентгенофазовый анализ покрытия, который показал наличие в нем фаз SiC, Al₂O₃, Ni–Al.

Так как керамические карбидокремниевые ВВТН-покрытия предназначены для работы в качестве рабочих поверхностей деталей торцевых уплотнений центробежных насосов, то и режимы триботехнических испытаний были выбраны такими, которые моделируют условия работы контактной зоны низко- и среднескоростных торцевых уплотнений.

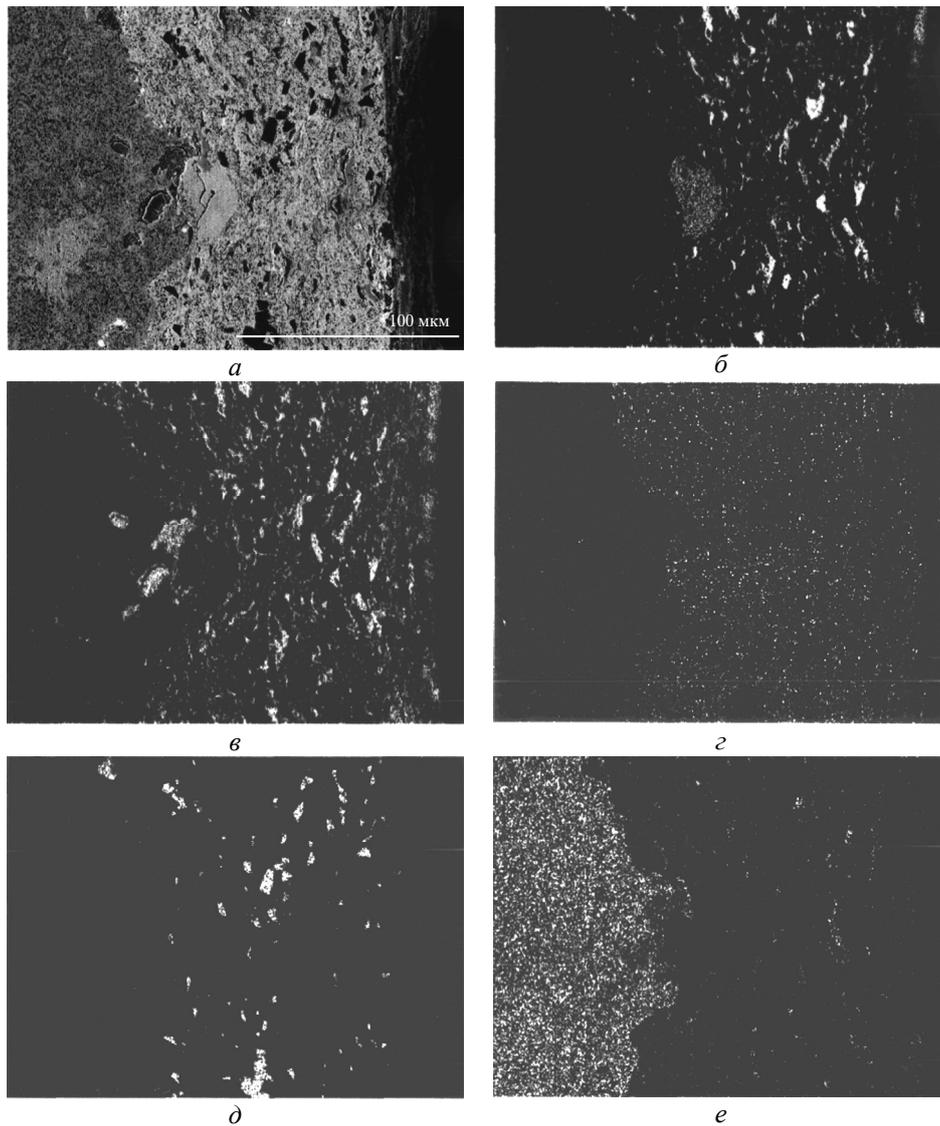


Рис. 2. Участок покрытия ВВТН (а) в лучах характеристического рентгеновского излучения и распределение в нем алюминия (б), кислорода (в), никеля (г), кремния (д) и железа (е).

Триботехнические испытания проводили по двум схемам: при постоянной нагрузке 6 МПа изучали влияние скорости скольжения, а при постоянной скорости 7 м/с исследовали влияние нагрузки на интенсивность изнашивания и коэффициенты трения.

Результаты триботехнических испытаний композиционных ВВТН-покрытий при постоянной нагрузке показали, что с увеличением скорости скольжения интенсивность изнашивания уменьшается с 48,9 мкм/км при скорости 2 м/с до 30 мкм/км при 7 м/с (рис. 3). Эти значения более чем в два раза превосходят результаты испытания стальных образцов. Коэффициенты трения при испытании покрытий в зависимости от скорости скольжения изменяются в пределах от 0,33 до 0,30. Для стальных образцов без покрытия

меньшие значения коэффициентов трения соответствуют большим значениям интенсивности изнашивания по сравнению с образцами с покрытием.

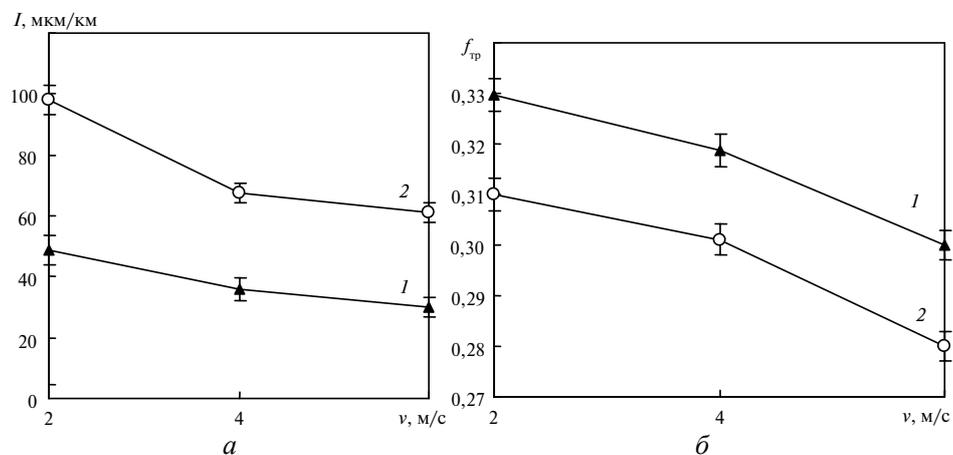


Рис. 3. Зависимость интенсивности изнашивания (*a*) и коэффициента трения (*б*) от скорости скольжения при давлении 6 МПа: 1 – ВВТН-покрытие (SiC–Al₂O₃)–(Ni–Al); 2 – закаленная сталь 45.

Испытания образцов с покрытиями при постоянной скорости 7 м/с показали, что с увеличением нагрузки интенсивность изнашивания увеличивается с 20,4 мкм/км при $p = 2$ МПа до 30 мкм/км при $p = 6$ МПа (рис. 4). Интенсивность изнашивания стальных образцов с увеличением нагрузки более резко возрастает с 41,6 мкм/км до 61 мкм/км. Коэффициенты трения при испытаниях в условиях $p = 6$ МПа, $v = 7$ м/с составляют 0,28 для стальных образцов и 0,30 для ВВТН-покрытий. 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. Интенсивность изнашивания контртела при испытаниях не превышала 10 мкм/км.

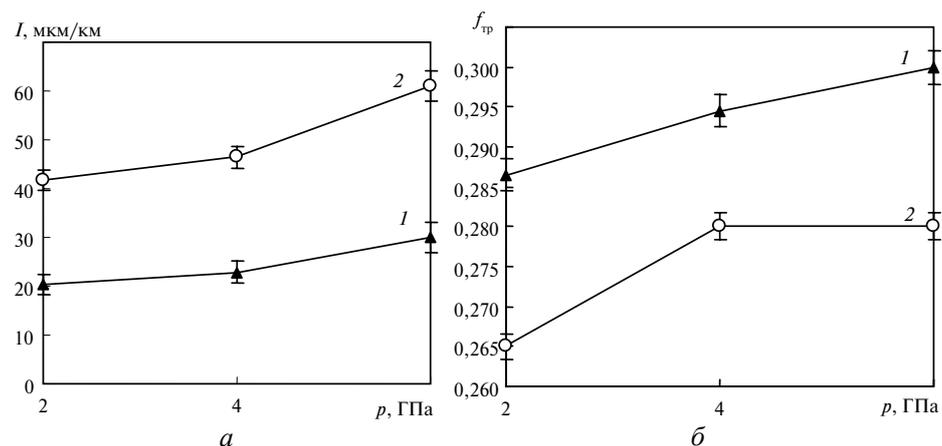


Рис. 4. Зависимость интенсивности изнашивания (*a*) и коэффициента трения (*б*) от нагрузки при скорости 7 м/с: 1 – ВВТН-покрытие (SiC–Al₂O₃)–(Ni–Al); 2 – закаленная сталь 45.

Для объяснения полученных результатов поверхности трения образцов с покрытием и закаленных стальных образцов без покрытий были исследованы

на электронном микроскопе Camebax SX-50. Структура зоны трения композиционных покрытий представляет собой чешуйчатую поверхность без существенных повреждений (рис. 5, *a*). При исследовании с большим увеличением видно (рис. 6), что поверхность трения покрытий представляет собой сплошную оксидную пленку сложного состава, содержащую оксиды железа, алюминия и никеля.

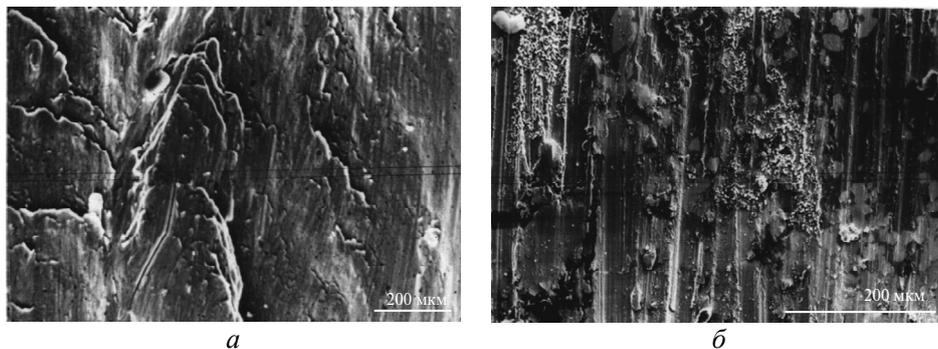


Рис. 5. Микроструктура типовых участков поверхностей трения образцов из закаленной стали 45 с ВВТН-покрытием (*a*) и без покрытия (*б*).

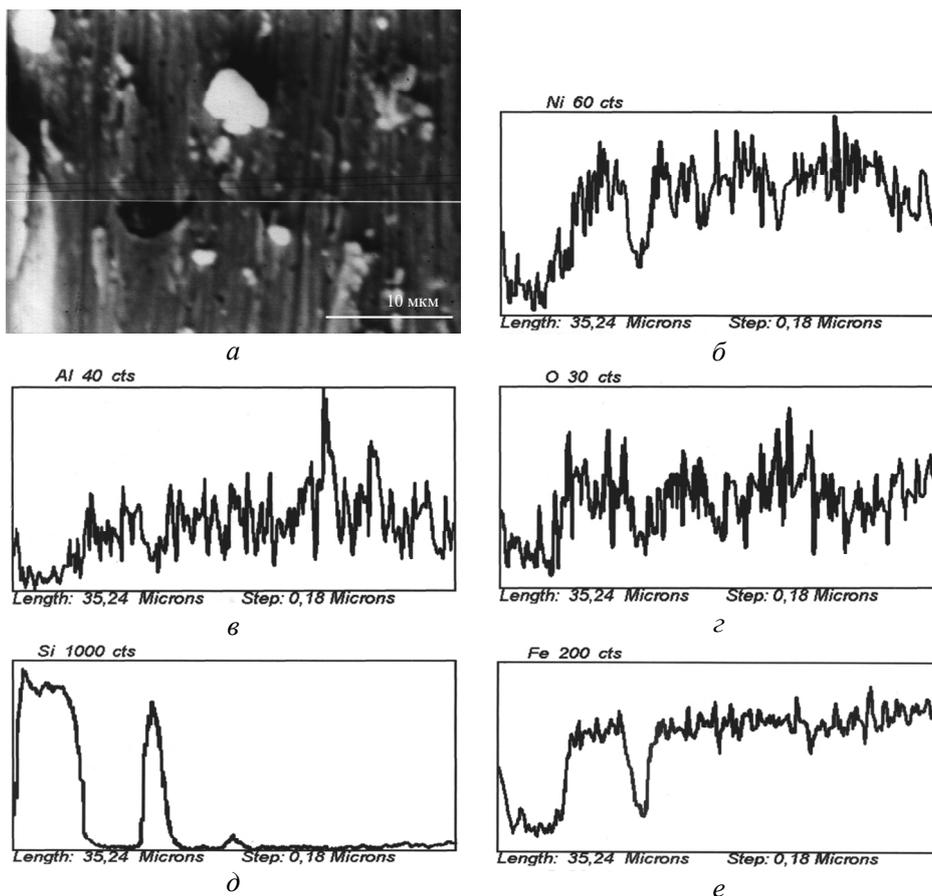


Рис. 6. Микроструктура участка дорожки трения ВВТН-покрытия (*a*, $\times 3000$) и распределение в ней: никеля (*б*), алюминия (*в*), кислорода (*г*), кремния (*д*) и железа (*е*).

Наличие железа в оксидной пленке объясняется тем, что в процессе испытаний из-за возникновения на локальных участках в зоне трения высоких температур происходит окисление железа на поверхности контртела и перенос его на поверхность композиционного покрытия.

Такой механизм изнашивания, описанный в [5], относится к окислительному типу и является благоприятным с точки зрения износостойкости пары трения, поскольку продукты взаимодействия играют роль твердой смазки. Образовавшаяся на поверхности покрытия в процессе трения пленка на основе оксидов железа, алюминия и никеля не имеет существенных повреждений и, очевидно, обладает высокой адгезией к поверхности покрытия (см. рис. 5). Поверхностная пленка, состоящая из оксидов с включениями компонентов керамики, незначительно (на $\sim 0,02$) повышает коэффициент трения по сравнению с неокисленной поверхностью закаленной стали 45.

Роль керамических включений SiC–Al₂O₃ в ВВТН-покрытии при трении в паре со стальным контртелом заключается и в дисперсном упрочнении поверхностных слоев покрытия. Размер керамических включений варьируется в пределах от 3 до 10 мкм, они, с одной стороны, препятствуют процессу повреждаемости оксидной пленки, а с другой, очевидно, способствуют повышению ее адгезии к основе покрытия за счет активного взаимодействия компонентов покрытия с оксидами.

Поверхность трения стального образца характеризуется значительным количеством участков адгезионного схватывания (рис. 7), на поверхности трения образуются задиры и вырывы поверхностного слоя, но не обнаружены промежуточные оксидные фазы, т. е. реализуются признаки адгезионного механизма изнашивания, который является недопустимым при работе трущихся деталей.

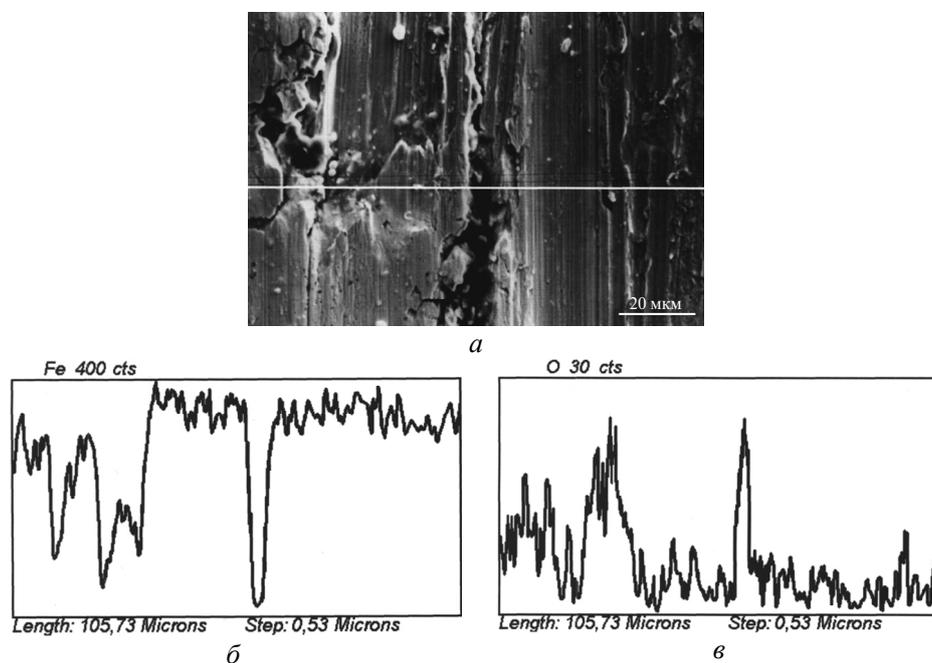


Рис. 7. Микроструктура поверхности трения закаленной стали 45 (а, $\times 1000$) и распределение в ней железа (б) и кислорода (в).

На рис. 8. приведена сравнительная диаграмма триботехнических характеристик покрытий из композиции $(\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{Ni}-\text{Al})$, полученных методом ВВТН, и твердого сплава ВК8², полученного методом высокоскоростного кислородно-топливного напыления (ВКТН) [6], а также образцов из закаленной стали 45 без покрытия.

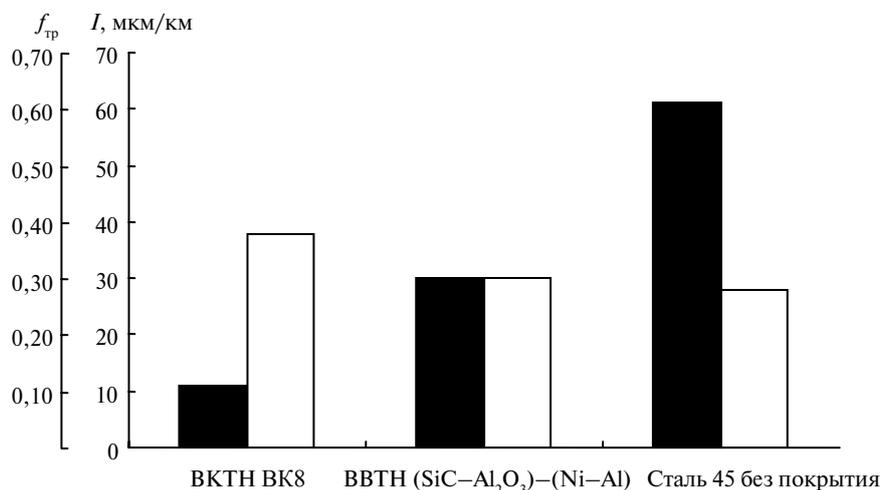


Рис. 8. Интенсивность изнашивания (■) и коэффициенты трения (□) ВКТН-покрытий из твердого сплава ВК8, ВВТН-покрытий системы $(\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{Ni}-\text{Al})$ и закаленной стали 45 без покрытия при скорости скольжения 7 м/с и давлении 6 МПа.

Покрытие из композиционного материала системы $(\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{Ni}-\text{Al})$ незначительно уступает по износостойкости покрытиям из твердого сплава ВК8, но в своем составе содержит меньше дорогостоящих компонентов. Этот композит может быть рекомендован для использования в качестве ВВТН-покрытий рабочих поверхностей торцевых уплотнений центробежных насосов.

ВЫВОДЫ

Получены новые композиционные металлокерамические ВВТН-покрытия системы $(\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{Ni}-\text{Al})$ на стали толщиной в пределах 100–150 мкм. Структура этих покрытий представляет собой металлокерамическую матрицу, в которой равномерно распределены 12–15 % тугоплавких соединений $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Исследованы триботехнические характеристики ВВТН-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 30 мкм/км, что в 2 раза превышает износостойкость стали.

Установлены механизмы изнашивания ВВТН-покрытий и стали при трении без смазочных материалов в паре со стальным контртелом. Показано, что высокие значения триботехнических характеристик ВВТН-покрытий объясняются образованием в процессе трения сложных пленок на основе оксидов

² Испытания покрытий из твердого сплава ВК8 проводили при скорости 10 м/с и нагрузке 2 МПа.

железа, никеля и алюминия, т. е. реализуется окислительный механизм изнашивания.

Досліджено структуру покриттів з композиційного матеріалу, що містить зносостійку складову $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$ і металеву зв'язку Ni-Al , одержаних методом високошвидкісного повітряно-паливного нанесення на середньовуглецевих сталях. Вивчено триботехнічні характеристики отриманих покриттів в умовах тертя без мастильних матеріалів на повітрі, визначено особливості і закономірності механізмів їх зношування.

Ключові слова: покриття, кераміка, змочування, високошвидкісне повітряно-паливне напылення, зносостійкість.

The structure of coatings from composition material that contains the $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$ wearproof component and Ni-Al metallic binder, deposited by the method of high velocity air fuel deposition (HVAF) on medium-carbon steels has been researched. Tribotechnical descriptions of the deposited coatings in the conditions of friction without lubricating materials in the air environment have been studied and features and regularities of their wear mechanisms have been determined.

Keywords: coating, ceramics, wetting, high velocity air fuel spraying, wearproof.

1. Уманский А. П., Довгаль А. Г., Костенко А. Д. Влияние состава и структуры карбидокремниевых композитов на износостойкость и механизмы их изнашивания при трении в паре с керамическим контртелом // Пробл. трибології. – 2011. – № 3. – С. 81–88.
2. 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.
3. Кисель В. М., Евдокименко Ю. Е., 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.
4. Мамикін С. Т., Ковпак М. К, Юга А. І. та ін. Комплекс машин і методики визначення антифрикційних властивостей матеріалів при терті-ковзанні // Порошк. металургія. – 1973. – № 1. – С. 67–72..
5. Костецкий Б. И., Носовский И. Г., Караулов А. К. Поверхностная прочность материалов при трении. – Киев: Техніка, 1976. – 296 с.
6. Подчерняева И. А., Панасюк А. Д., Евдокименко Ю. И. и др. Износо- и окислостойкие покрытия на основе TiCN // Порошк. металургія. – 2001. – № 5/6. – С. 57–68.

Ин-т проблем материаловедения

Поступила 15.09.11

им. И. Н. Францевича НАН Украины

Аэрокосмический ин-т Национального авиационного ун-та