

УДК 621.793.6:669.35

С. Н. Ткаченко

Запорожский национальный технический университет, г. Запорожье

## ПОВЕРХНОСТНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ДЕТАЛЕЙ ИЗ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АВИАЦИОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЖАРСТОЙКОСТИ

*В данной работе показаны результаты поверхностного легирования деталей из графитовых материалов для авиационной промышленности с целью повышения жаростойкости. Рассмотрено влияние легирующих элементов на улучшение поверхностных свойств используемых материалов.*

**Ключевые слова:** графит, поверхностное легирование, упрочнение, жаростойкость, адгезионная прочность, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, диффузия, микроструктура, поверхностный слой.

### Современное производство деталей из авиационного графита

В течение последних десятилетий интерес к авиационной промышленности постоянно растет [1]. Со второй половины XX века для изготовления торцевых, радиальных и радиально-торцевых уплотнений масляных полостей подшипниковых опор компрессора и турбины ГТД применяются графитовые материалы. Их применение обусловлено невозможностью схватывания графита со сталью и низким значением модуля упругости, что исключает возможность задира поверхности стальных контртел. Следовательно, актуальным является вопрос повышения эксплуатационного срока службы деталей, за счет поверхностного упрочнения [2, 3]. При окружных скоростях 70–150 м/с, имеющих место в ГТД графитовые уплотнения работают в гидродинамическом режиме, то есть поверхности трения разделены масляным клином [1]. Условия работы уплотнений в гидродинамическом режиме накладывают определенные требования к углеграфитовым материалам, заключающиеся в следующем:

1. Высокая прочность
2. Малый размер зерна
3. Низкий процент канальных пор
4. Хорошая механическая обрабатываемость

с использованием универсальных станков и стандартного инструмента.

В данной работе предоставлены результаты работы по увеличению жаростойкости графитовых материалов.

Решение вопросов по повышению эксплуатационных характеристик углеродосодержащих материалов связано с малой плотностью (до 2,2 г/см<sup>3</sup>) и высокой пористостью графита

(20...25%), при этом плотность материала в большей степени оказывает влияние на термостойкость, а пористость — на окисление [2]. Поэтому повышенный интерес к вопросам разработки новых эффективных методов получения многофункциональных защитно-упрочняющих барьерных слоев на основе тугоплавких соединений (карбидов, боридов, силицидов) продиктован непрерывно расширяющимся их использованием для нужд современной техники и, в частности, в авиационной промышленности.

Одним из наиболее эффективных технологических путей повышения надежности работы деталей из высокоуглеродистых материалов, используемых в авиационной промышленности, является нанесение на их рабочую поверхность различных покрытий [2]. Покрытие представляет поверхностный слой детали, целенаправленно создаваемый воздействием окружающей среды на поверхность детали, и характеризующийся конечной толщиной, а также химическим составом и структурно-фазовым состоянием, качественно отличающимися от аналогичных характеристик материала основы [4]. Незначительный расход материала покрытия и высокие характеристики поверхности детали обеспечивают повышенный интерес к разработке новых методов нанесения покрытий целевого назначения и широкое внедрение покрытий в космическую промышленность. На сегодняшний день актуальным является вопрос получения покрытий большей толщины с заданным химическим составом. Одним из методов повышения жаростойкости является химико-термическая обработка (ХТО) в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

**Анализ литературных данных и постановка проблемы**

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) представляет собой высокоинтенсивное экзотермическое взаимодействие химических элементов в конденсированной фазе, способное к самопроизвольному распространению в виде волны горения [5]. Благодаря высоким технологическим и физическим (тепловые свойства, электрические и магнитные характеристики) свойствам графитовых материалов, используемых в качестве материала в авиастроении применяется поверхностное упрочнение кремнием деталей в условиях теплового самовоспламенения, заключающегося в совмещении химических транспортных реакций с процессом теплового самовоспламенения порошковых смесей [4–5].

**Цель и задачи исследования**

Целью настоящей работы является разработка технологии поверхностного упрочнения деталей из графитовых материалов, применяемых в авиационной промышленности в условиях СВС, а также исследование микроструктуры и жаростойкости поверхностного слоя.

**Экспериментальные данные и их обработка**

В качестве исследуемого материала был выбран углерод-углеродистый композиционный материал УУКМ на основе углеродной ткани «Урал НШ-215». В качестве источника тепла для протекания процесса диффузионного насыщения были использованы окислы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Дисперсность порошков составляла 100–350 мкм. Поверхностное упрочнение образцов в условиях СВС осуществляли в реакторе открытого типа. Температуру СВС-смеси контролировали вольфрам-рениевой термопарой ВР-5 в защитном чехле, введенной непосредственно в ее объем. Микроструктура упрочненного слоя исследовалась на световом микроскопе «Neophot-21». Фазовый анализ осуществляли на рентгеноспектральном микроанализаторе MS-46, оснащенный приставкой электронного микроскопа ME 76. Испытание на жаростойкость осуществляли согласно ГОСТ 6130-71. Микротвердость измеряли на приборе «ПМТ-3» при нагрузке на индентор 1Н.

**Результаты и обсуждение проведенных экспериментальных исследований**

В данной работе исследовались защитные силицированные слои на основе гафния. При использовании гафния в качестве легирующего элемента в количестве 1% установлено, что в начале формируется тонкий слой (< 1 мкм) карбида гафния, который является прекрасным барьерным покрытием и предотвращает процесс взаимной диффузии гафния и углерода. Затем, в

процессе нанесения покрытия, формируется многокомпонентный защитный слой, толщиной 100–120 мкм. В качестве активатора процесса был выбран хлористый натрий (NaCl) в количестве 1%. Температура процесса составляла 1200 °С, время выдержки – 80 мин. При выборе гафния в качестве легирующего элемента в защитное покрытие от окисления графитовых изделий, были приняты во внимание следующие его уникальные свойства:

1. Образующийся при окислении гафния диоксид гафния  $\text{HfO}_2$  является наиболее термодинамически стабильным оксидом и имеет очень низкое давление пара при высоких температурах;

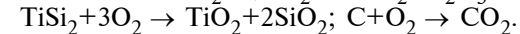
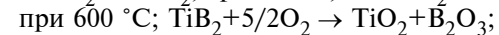
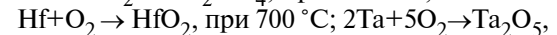
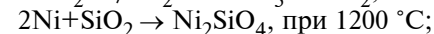
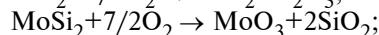
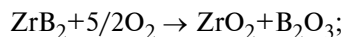
2.  $\text{HfO}_2$  действует как прекрасный термический барьер (температура плавления 2758 °С);

3. Образующийся при окислении промежуточный слой  $\text{HfC}_x\text{O}_y$  является диффузионным барьером от кислорода;

4. Промежуточный слой  $\text{HfC}_x\text{O}_y$  имеет хорошую адгезию как к графиту, так и к наружному слою оксида  $\text{HfO}_2$ .

Однако испытания показали, что покрытия, легированные гафнием, защищают графитовые изделия от окисления в лучшем случае до температуры 1700 °С (рис. 1). Верхний предел температуры определяется тем, что образующийся при окислении  $\text{HfO}_2$  имеет при температуре 1700 °С переход от моноклинной модификации к тетрагональной. В связи с этим в шихту добавляется тантал. Покрытие на основе  $\text{HfC}+\text{TaC}$ , имеет значительно лучшие физико-механические характеристики. Было установлено, что 0,4% масс.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  стабилизирует модификацию  $\text{HfO}_2$  без существенного уменьшения температуры плавления диоксида гафния (рис. 1).

Анализ кинетики окисления материалов проведен по изменению массы  $\Delta m$  (мг/см<sup>2</sup>) за определенный интервал времени термообработки, т. е.  $\Delta m = f(t)$ . Изменение массы обусловлено образованием нелетучих ( $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ) и летучих оксидов ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ) в результате высокотемпературного окисления высокоуглеродистых материалов:



Испытанию на жаростойкость были подвергнуты силицированные образцы высокоуглеродистых материалов с многокомпонентными защитными покрытиями, полученными в условиях СВС. Покрытия легировались бором, хромом, алюминием, оксидом никеля, гафнием, оксидом тантала,

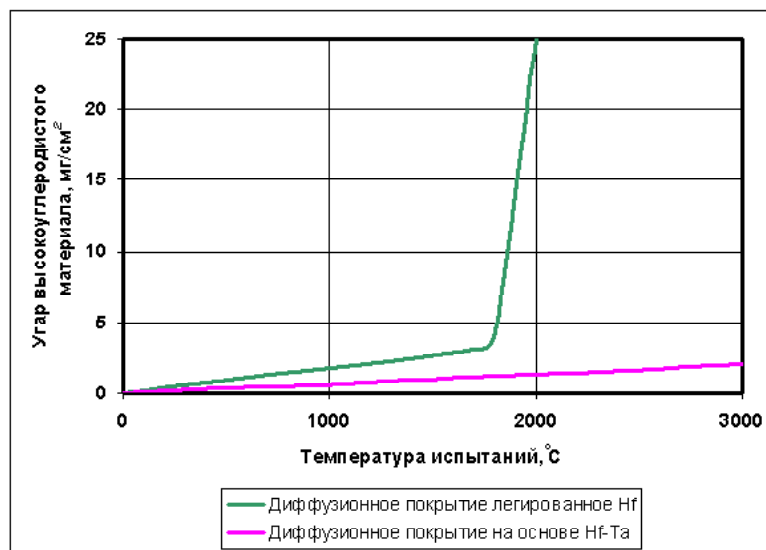


Рис. 1. Изменение массы высокоуглеродистого материала на графитовой основе (УУКМ) в зависимости от элементов, легирующих диффузионное покрытие

титаном и цирконием (рис. 2). Физические свойства материалов образцов определяются исходными свойствами и технологией изготовления. Определяли скорость процесса окисления образцов в среде кислорода методом взвешивания. Использовались весы ВЛАО-200, точность взвешивания — 0,05 мг.

Исследования образцов графита с покрытиями на стойкость к высокотемпературному окислению в атмосфере воздуха заключались в последовательном взвешивании образцов после соответствующей выдержки в печи при температуре 1000 °C через каждые 5 часов вплоть до 25 часов. Исследование материалов покрытия показало, что для всех видов покрытий угар графита значительно сократился относительно эталонного образца. Наиболее стойкое покрытие было получено при формировании композиционного слоя на основе Hf-Ta протяженностью до 120 мкм. Наличие тугоплавкой карбидной фазы (Тпл SiC — 2700...2827 °C) повлияло на жаростойкость графита. Причем после 5 часов испытания угар графита оставался постоянным, что связано с закупориванием пор графита вследствие вторичного окисления кремния до оксида кремния, а также это связано с тем, что при нанесении покрытия снижается пористость графита до 4 раз. Контрольный образец УУКМ без покрытия при 1000 °C интенсивно окисляется и за 10 мин. испытаний за счет образования CO<sub>2</sub> теряет свыше 20% своей массы, т.е. выгорает слой около 1,0 мм материала. Силицированные образцы, полученные с использованием традиционной технологии химико-термической обработки в течение 8 ч. имеют слабоостеклованную, порис-

тую поверхность. Через поры и трещины в покрытии кислород воздуха проникает к УУКМ и окисляет его. Такие покрытия не обладают достаточным защитным действием. Потеря массы может быть связана с недостаточным количеством кремния для образования герметизирующей стекломатрицы на поверхности покрытия, что приводит к интенсивному выгоранию высокоуглеродистого материала.

Использование газотранспортной СВС-технологии, в результате которой покрытие содержит высокие концентрации легирующих элементов (кремний, бор, хром, алюминий, гафний, тантал, никель, титан, цирконий, молибден), позволяет повысить термостабильность покрытий. Благодаря высокой реакционной способности, СВС-технология ускоряет процесс растекания оксидного расплава и формирования газонепроницаемой оксидной пленки. Защитный герметизирующий слой образуется в первые минуты термообработки.

Легирование слоя высокоуглеродистого материала алюминием и оксидом никеля в условиях СВС приводит к образованию интерметаллидных фаз Ni<sub>3</sub>Al, NiAl, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl<sub>3</sub>, что увеличивает его жаростойкость в 3–4 раза (рис. 3–4). Данные интерметаллиды обладают высокой твердостью и высокой химической стойкостью к коррозионным средам при повышенных температурах, также NiAl имеет более высокую температуру плавления, чем исходные металлы (табл. 1). Диффузионный слой состоит в основном из интерметаллидной фазы Ni-Al и промежуточного подслоя. Микротвердость наружного слоя составляла 5500–6500 МПа, а внутреннего — 2500–3000 МПа.

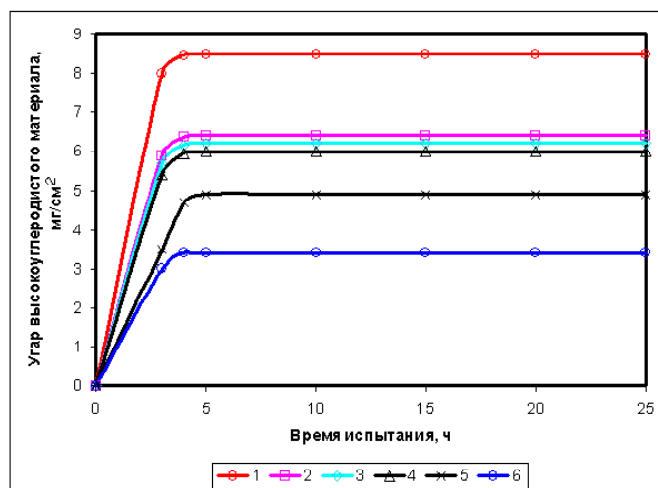


Рис. 2. Изменение массы материала УУКМ с силицированными покрытиями в процессе термообработки с различными легирующими компонентами при 1400 °С:

1 – Hf-Ta; 2 – Ni-Al; 3 – Cr-Si; 4 – Cr-B; 5 – Ti-B; 6 – Zr-B

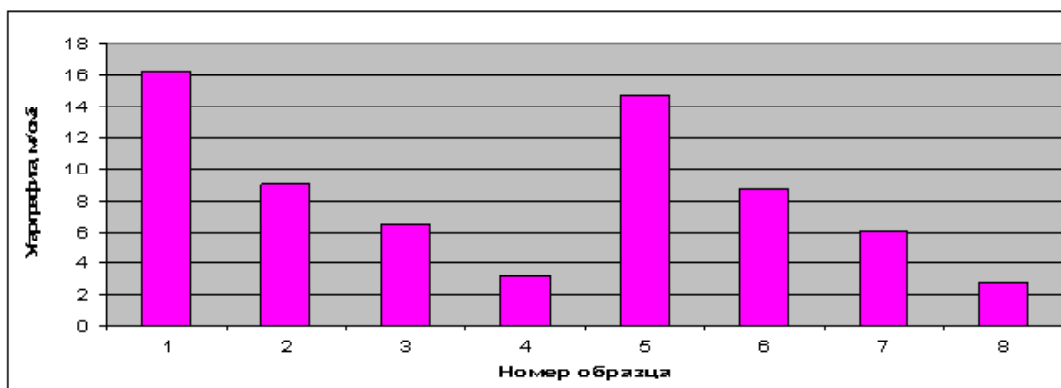


Рис. 3. Изменение массы графитовых материалов в зависимости от состава покрытия:

1 – УУКМ; 2 – УУКМ (Cr-B); 3 – УУКМ (Cr-Si); 4 – УУКМ (Ni-Al); 5 – ЭГ; 6 – ЭГ (Cr-B); 7 – ЭГ (Cr-Si); 8 – ЭГ (Ni-Al)

Внешний слой представлял собой фазу  $Ni_3Al$ , а под ним располагалась небольшая зона твердого раствора алюминия в никеле. Образующийся при насыщении высоколегированный диффузионный слой, с одной стороны, ограничивает, диффузионное перераспределение элементов в поверхностных и приповерхностных зонах сплава, а, с другой стороны вследствие барьерного эффекта слоя, тормозит движение дислокаций к поверхности. Это приводит к уменьшению скорости окисления и увеличению жаропрочности сплава. На поверхности подложки сосредоточены фазы, с большим количеством никеля, возле подложки – сосредоточен алюминий. Благодаря этому, фаза  $NiAl_3$ , имеющая относительно небольшую температуру плавления, защищена от расплавления. Вследствие химической реакции между  $AlCl_3$  и алюминием вырабатывались низшие хлориды  $AlCl_2$  или  $AlCl$ , способные выделять атомы алюминия на поверхности никеля, т. е. низшие хло-

риды алюминия опять переходили в высшие, которые снова реагировали с алюминием. В результате таких транспортных реакций диспропорционирования происходит перенос алюминия к никелю. На различных образцах высокоуглеродистых материалов был проведен рентгеноспектральный анализ на выявление Ni и Al, с указанием линии исследования распределения данных элементов (рис. 4, а), а также был исследован характер качественного распределения Ni и Al по глубине диффузионных слоев (рис. 4, б).

Таблица 1 – Температура плавления образующихся интерметаллидных фаз в защитных диффузионных покрытиях

Фаза	Температура плавления, °С
$Ni_3Al$	1380
NiAl	1638
$Ni_2Al_3$	1132
$NiAl_3$	854

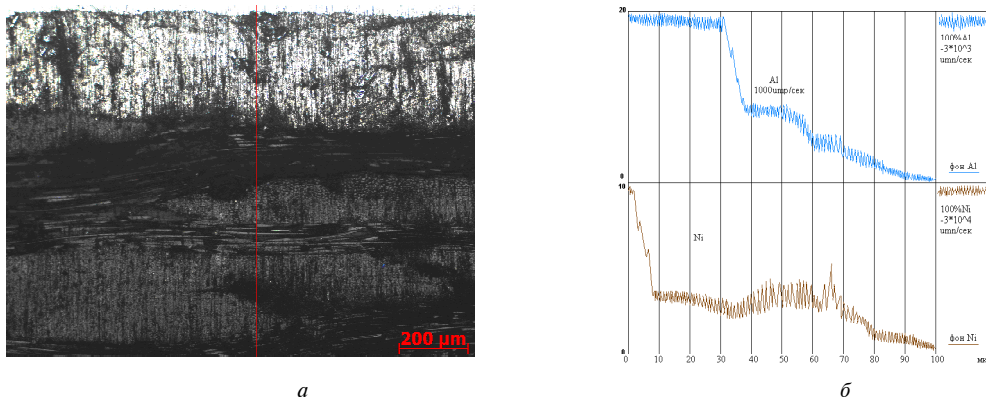


Рис. 4. Микроструктура углерод-углеродистого композиционного материала с указанием линии исследования распределения Ni и Al,  $\times 500$  (а) и Характер качественного распределения легирующих элементов Ni и Al по толщине силикобированного слоя (б)

### Выводы

В результате установлено, что легирование слоя высокоуглеродистого материала алюминием и оксидом никеля в условиях СВС приводит к образованию интерметаллидных фаз  $Ni_3Al$ ,  $NiAl$ ,  $Ni_2Al_3$ ,  $NiAl_3$ , что увеличивает его жаростойкость в 3–4 раза, а добавление в шихту 1% Hf и 0,4%  $Ta_2O_5$  приводит к увеличению жаростойкости в 4–5 раз.

### Список литературы

1. <http://sonbi.ru/salut-science/Production/Grafit/index.htm>
2. Космос и технологии : учебник / Санин Ф., Джур Е., Санин А., Хуторный В. В. – Д. : АРТ-ПРЕСС, 1977. – 456 с.
3. Удовицкий В. И. Антифрикционное пористое силицирование углеродистых сталей : учебник / В. И. Удовицкий. – М. : Машиностроение, 1977. – 191 с.
4. Ворошнин Л. Антифрикционные диффузионные покрытия : учебник / Л. Волошин. – Минск : Наука и техника, 1981. – 295 с.
5. Мержанов А. Процессы горения и синтеза материалов : учебник / Мержанов А. – Черноголовка : ИСМАН, 1998. – 512 с.

Поступила в редакцию 04.09.2013

### Ткаченко С.М. Поверхневе легування деталей з вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів для авіаційної промисловості з метою підвищення жаростійкості

У даній роботі показані результати поверхневого легування деталей з графітових матеріалів для авіаційної промисловості з метою підвищення жаростійкості. Розглянуто вплив легуючих елементів на поліпшення поверхневих властивостей використовуваних матеріалів.

**Ключові слова:** графіт, поверхневе легування, зміцнення, жаростійкість, адгезійна міцність, саморозповсюджувальний високотемпературний синтез, дифузія, мікроструктура, поверхневий шар, мікротвердість.

### Tkachenko S. Superficial alloying of details from graphite materials for aviation industry with the purpose of increase of heat-tolerance

In this work results are retined superficial alloying details from graphite materials for aviation industry with the purpose of increase of heat-tolerance. Influence of alloying elements is considered on the improvement of superficial properties of in-use materials.

**Key words:** graphite, superficial alloying, work-hardening, heat-tolerance, adhesion strength, self-propagating high temperature synthesis, diffusion, microstructure, superficial layer.