

УДК 621.793; 669.8; 621.762; 669.018.45; 532.696.1

А.П. УМАНСКИЙ¹, Е.Н. ПОЛЯРУС¹, М.С. УКРАИНЕЦ¹,
А.У. СТЕЛЬМАХ², А.В. КУЩЕВ²

¹Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев

²Национальный авиационный университет, Киев

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ИЗНАШИВАНИЯ ОКСИДОВ ТИТАНА, ХРОМА И ЦИРКОНИЯ ПРИ ТРЕНИИ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

В статье представлены результаты испытаний газотермических покрытий из оксидов Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 в условиях высокотемпературного трения. Покрытия из оксидов наносились методом плазменного напыления. Триботехнические свойства оксидов исследовались по схеме «pin-on-disc» при $T = 500^\circ\text{C}$. Данные исследования показали, что оксид хрома обладает наибольшей износостойкостью благодаря формированию в процессе трения на его поверхности сложного оксидного слоя $(\text{NiCrAl})_x\text{O}_y$, который предотвращает непосредственный контакт покрытия с контр-телом и уменьшает износ в данной паре трения.

Ключевые слова: покрытия, Cr_2O_3 , TiO_2 , YSZ, высокотемпературные трибоиспытания, композиционные материалы, интерметаллид NiAl, дисперсное армирование.

Введение

Одной из важнейших задач конструкторов аэрокосмических аппаратов является создание износостойких материалов для работы в экстремальных условиях, например для использования в паре трения «торец лопатки – корпус двигателя» в ГТД нового поколения [1]. К материалам, предназначенным для использования в вышеприведенных парах трения, выдвигаются ряд требований, таких как высокотемпературная коррозионно-, жаро- и износостойкость.

Интерметаллиды на базе никеля, в частности NiAl, широко используются в аэрокосмической промышленности как материал для жаро- и коррозионностойких покрытий [1-2]. При этом, износостойкость данного материала в узлах трения при высоких температурах низкая из-за разрушения, под действием интенсивных пластических деформаций, образующейся на поверхности NiAl защитной оксидной пленки Al_2O_3 материала в зоне трения [3-6]. Для повышения износостойкости интерметаллидных покрытий в их состав вводятся тугоплавкие добавки [1, 3-5, 7, 8].

Ранее были проведены исследования, которые показали, что введение в состав покрытия на базе исходного интерметаллида тугоплавких боридов существенно повышает износостойкость композиционных покрытий [3-5, 7, 8] за счет, с одной стороны, снижения деформации контактного слоя, а с другой – из-за того, что оксиды образующиеся на поверхности туго-

плавких включений, могут служить твердой смазкой в узлах трения и, тем самым, оказывать положительное влияние на триботехнические характеристики покрытий. Очевидно, что различные оксиды по-разному влияют на процесс трения. Цель данной работы – исследовать особенности механизмов изнашивания плазменных покрытий Cr_2O_3 , TiO_2 и YSZ (стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония) для установления влияния оксидных пленок, образующихся в зоне трения, на закономерности изнашивания композиционных покрытий NiAl-15% CrB_2 (тут и далее масс.%), NiAl-15% ZrB_2 и NiAl-15% TiB_2 .

1. Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов для получения покрытий использовались серийные порошки Cr_2O_3 , TiO_2 и YSZ фракции 60-100 мкм. Стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония использовался вместо диоксида циркония, так как последний отсутствует в виде порошков для напыления.

Плазменные покрытия напылялись на воздухе с помощью установки УПУ-3Д. В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь аргона с водородом, транспортирующего газа – аргон. Толщина покрытий составила ~500 мкм. В качестве подслоя использовался порошок ПТ85Ю15, состав которого примерно соответствует интерметаллиду Ni_3Al .

Трибоиспытания проводились на машине трения, оснащенной высокотемпературным

модулем ($T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$) по схеме «pin-on-disc». Оксиды наносились на торцы цилиндрических образцов ($h = 10 \text{ мм}$, $\varnothing = 5 \text{ мм}$). В качестве контртела использовали стальные диски с покрытием NiAl. Параметры испытаний: нагрузка $P = 2 \text{ МПа}$, скорость вращения $V = 0,02 \text{ м/с}$, путь $S = 1 \text{ км}$. До и после трибоиспытаний фиксировался вес (с точностью до $0,0001 \text{ г}$) каждого из образцов. Весовые потери каждого образца переводились в линейный износ.

Микроструктуру и химический состав поверхностей трения испытанных покрытий исследовали на микроанализаторе РЭМ-106И.

2. Результаты и обсуждение

Коллективом авторов ранее были проведены исследования с целью разработать композиционный материал системы NiAl-MeB₂ для получения покрытий, имеющих высокий уровень износостойкости при повышенных температурах [3-5, 7, 8].

Для апробации полученных материалов в виде покрытий были проведены их высокотемпературные трибоиспытания ($T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$) по схеме «pin-on-disc». В качестве контр-тел использовались стальные диски, покрытые NiAl. Полученные результаты трибоиспытаний приведены на рис. 1.

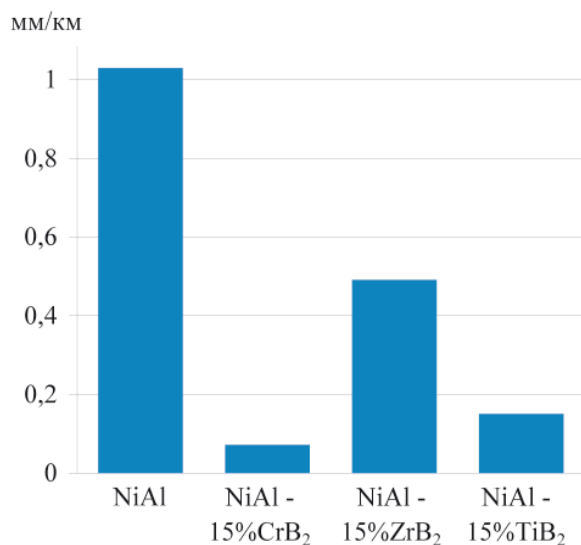


Рис. 1. Интенсивность изнашивания покрытий

Результаты испытаний показали, что дисперсное армирование NiAl приводит к значительному повышению износостойкости покрытий по сравнению с исходным интерметаллидным покрытием. Наибольшую износостойкость продемонстрировало покрытие NiAl-15% CrB₂. При анализе дорожек трения на поверхности покрытий были обнаружены оксидные пленки на базе Al и элементов, составляющих дибориды [3-5, 7, 8].

Более высокую износостойкость покрытия на базе CrB₂ можно объяснить его меньшей теплопроводностью (теплопроводность диборида хрома, циркония и титана равна 31,8, 58, 62,4 Вт/м·К соответственно). Благодаря низкой теплопроводности, образованное в результате трения тепло из зоны контакта отходит менее интенсивно. Это способствует образованию в зоне трения оксидных пленок, которые работают как твердая смазка.

Для изучения влияния оксидов, образующихся в зоне трения, на износостойкость композиционных покрытий проведены высокотемпературные трибоиспытания оксидных покрытий Cr₂O₃, TiO₂ и YSZ. Результаты высокотемпературных трибоиспытаний оксидов приведены на рис. 2.

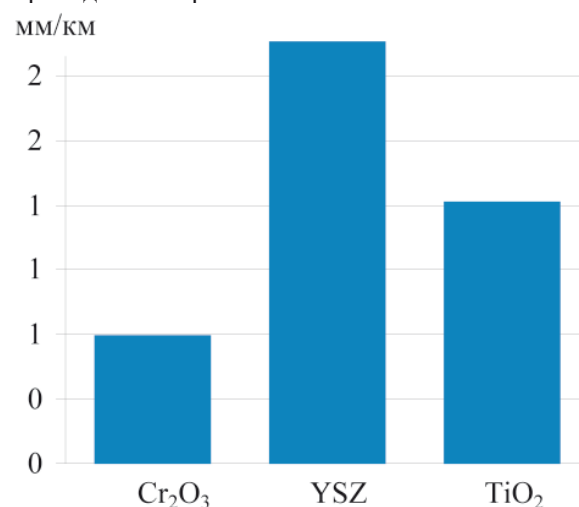


Рис. 2. Интенсивность изнашивания оксидных покрытий

При сравнении графиков (рис. 1 и рис. 2) интенсивности износа покрытий NiAl-15% CrB₂, NiAl-15% ZrB₂, NiAl-15% TiB₂ с графиками Cr₂O₃, YSZ, TiO₂ отмечается их корреляция. Как и в случае с композиционными покрытиями, наибольшую износостойкость показал оксид хрома (0,596 мм/км), в то время как оксид циркония имеет наименьшую износостойкость (1,958 мм/км). Интенсивность износа диоксида титана составила 1,202 мм/км.

Основываясь на результатах трибоиспытаний можно сделать вывод, что износостойкость композиционных покрытий зависит от износостойкости соответствующих оксидных пленок, образующихся в зоне трения.

Для установления характера износа оксидных покрытий были проанализированы их поверхности трения (рис. 3-5).

Дорожки трения покрытия YSZ характеризуются небольшим количеством внешних дефектов. Полученная поверхность трения состоит содержанием Ni (80 %) и Al (18 %) (рис. 3, а, фаза 2).

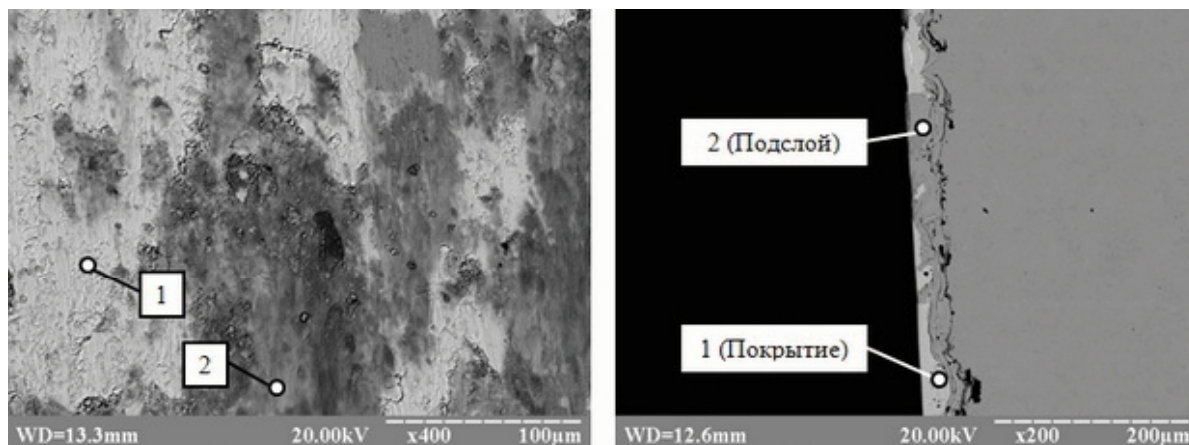


Рис. 3. Поверхности трения YSZ:
а – дорожка трения, б – поперечное сечение

Первая фаза, очевидно, является исходным покрытием YSZ. Вторая, согласно результатам микроанализа поперечного сечения дорожки трения (рис. 3, б), является подслоем (ПТ85Ю15), что свидетельствует о высокой изнашиваемости покрытия YSZ.

Поверхность трения TiO₂ (рис. 4, а) является однофазной, состоящей, преимущественно из титана (30%) и кислорода (60%), что соответствует исходному покрытию диоксида титана. Данный факт указывает на отсутствие интенсивного трансфера материала контр-тела на поверхность стержня. Дорожка трения характеризуется наличием большого количества трещин, которые, как показал микроанализ поперечного сечения дорожки (рис. 4, б), распространены по всему объему покрытия. Причинами появления этих трещин, очевидно, являются напряжения, возникающие в результате действия высоких температур и нагрузок в зоне контакта стержня с контр-телом. Данные трещины отделяют фрагменты покрытия, которые отслаиваются и выносятся в зону трения. Такой механизм износа является основным для покрытия TiO₂.

Металлографические исследования зоны трения покрытия из оксида хрома показали, что этот материал наименее подвержен интенсивному растрескиванию и разрушению, и как следствие, изнашиванию (рис. 5, а-в).

Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа поперечного сечения (рис. 5, в, г), поверхность трения Cr₂O₃ равномерно покрыта слоем материала, перенесенного из поверхности контр-тела, который состоит, преимущественно, из Ni, Al и O. Толщина данного слоя находится в пределах 4-12 мкм. Основные дефекты дорожки трения Cr₂O₃ (рис. 5, в) – полосы скольжения, образованные продуктами трения в пластичном слое перенесенного материала контр-тела. Также встречаются участки вырывания данного слоя в результате его схватывания с поверхностью контр-тела. Очевидно, в начале процесса трения основным механизмом износа Cr₂O₃ было механическое истирание покрытия. С повышением температуры в зоне контакта интерметаллидное покрытие контр-тела становится пластичным и трансфер материала контр-тела на поверхность образца интенсифицируется.

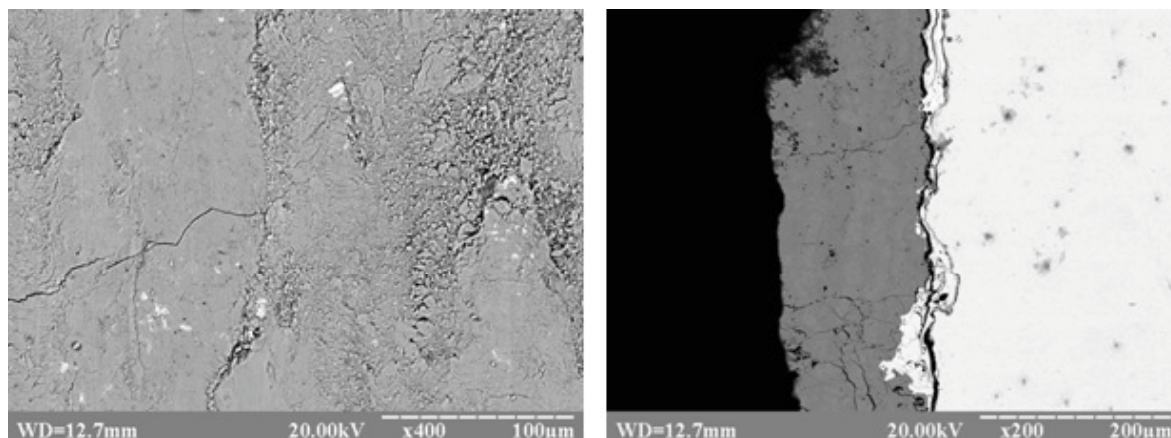


Рис. 4. Поверхности трения TiO₂:
а – дорожка трения, б – поперечное сечение

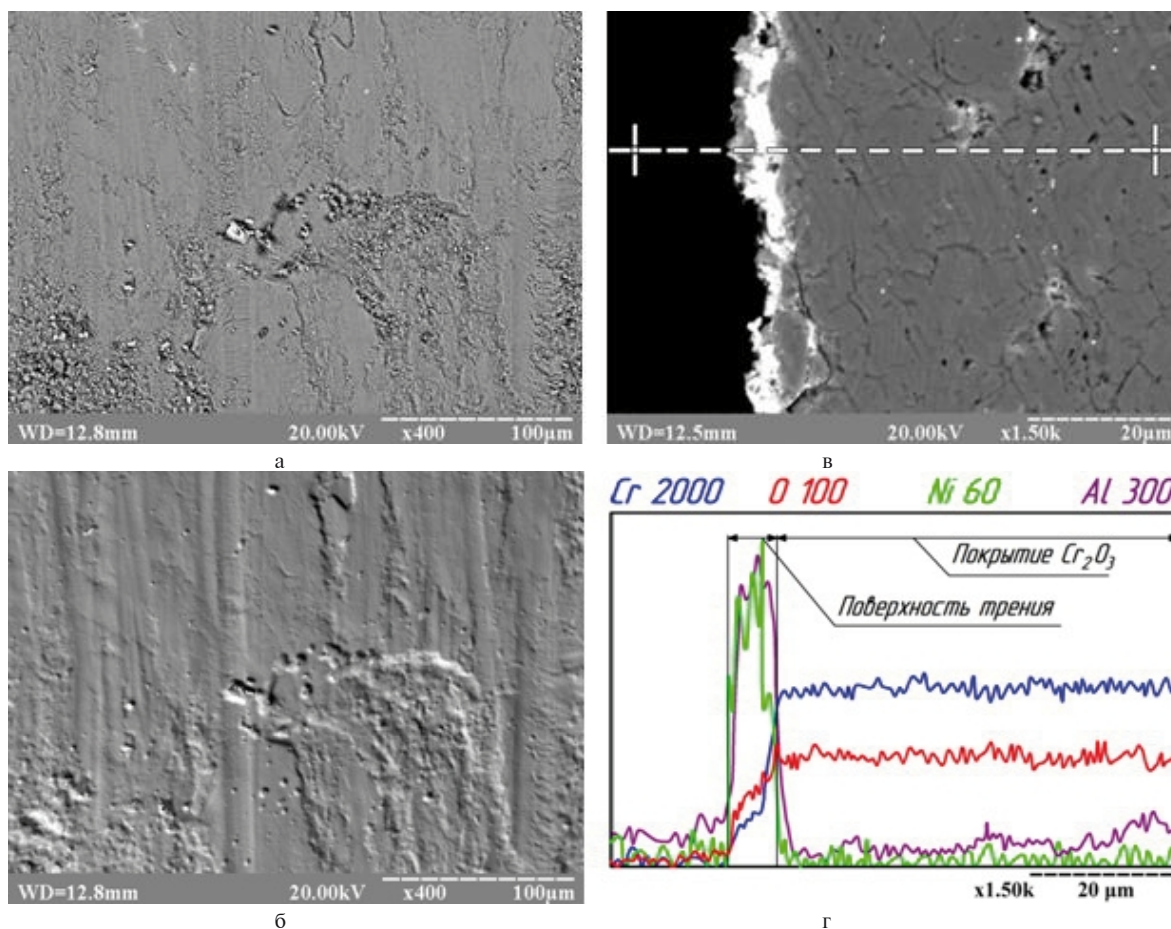


Рис. 5. Поверхности трения Cr₂O₃:
 а – дорожка трения (SE-излучение), б – топография дорожки трения,
 в – поперечное сечение, г – МРСА поперечного сечения

Благодаря этому оксид хрома покрывается сложной оксидной пленкой (NiCrAl)_xO_y, которая предотвращает его износ (рис. 5, г). В процессе трения данные продукты трансфера накапливаются и отслаиваются. Более мелкие отслоения задерживаются на участках вырывания и играют роль микро-абразива. Крупные отслоения уносятся из зоны контакта, оставляя характерные полосы на поверхности дорожки трения, покрытой слоем материала контр-тела (рис. 5, б)

Выводы

В результате высокотемпературных трибоиспытаний покрытий Cr₂O₃, YSZ, TiO₂ установлено, что оксид хрома обладает наибольшей износостойкостью. Причиной этого является формирование на поверхности Cr₂O₃ сложного оксидного слоя (NiCrAl)_xO_y, который предотвращает непосредственный контакт покрытия с контр-телом и уменьшает износ в данной паре трения.

Основным механизмом износа TiO₂ является хрупкое разрушение покрытия, в результате накопления напряжений, возникающих при высоких температурах и нагрузках в зоне трения.

Покрытие YSZ (стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония), обладая наименьшей износостойкостью, в результате механического износа истерлось до подложки.

Полученные данные полностью коррелируют с результатами изнашивания композиционных покрытий систем NiAl-MeB₂. Таким образом, можно сделать вывод о том, что на интенсивность изнашивания композиционных покрытий оказывают существенное влияние оксиды, образующиеся на поверхности соответствующих боридов.

Литература

1. Уплотнительные материалы для проточного тракта ГТД/ В. П. Мигунов, Д. П. Фарафонов, М. Л. Деговец, Т. И. Ступина // *Авиационные материалы и технологии*. – 2012. – С. 9.
2. NiAl and its Alloys/ D. B. Miracle, R. Darolia // *Structural Applications of Intermetallic Compounds* – 2000. – С. 55-74.
3. Исследование структуры и свойств композиционных материалов и покрытий из них на основе системы NiAl-TiB₂/ А. П. Уманский,

Е. Н. Полярус, М.С. Украинец, А. Г. Довгаль, Л.М.Капитанчук, В.И.Субботин // Авиационно-космическая техника и технология. – 2013. – №10 (107). – С.20-24.

4. Effect of ZrB_2 , CrB_2 and TiB_2 Additives on the Tribological Characteristics of NiAl-Based Gas-thermal Coatings/ О. Umanskyi, О. Poliarus, М. Ukrainets, I. Martsenyuk // Key Engineering Materials. – 2014. – Vol. 604 – P. 20-23.

5. Влияние добавок тугоплавких боридов на механизмы изнашивания плазменных покрытий на основе интерметаллида NiAl / А.П.Уманский, Е.Н.Полярус, А.Д.Костенко, М.С.Украинец // Проблемы трибологии (Problems of Tribology). – 2014. – №1. – С.46-52.

6. Влияние состава покрытий на основе интерметаллидов никеля на механизмы их из-

нашивания в условиях высокотемпературных трибоиспытаний/ А.П.Уманский, Е.Н.Полярус, А. Д. Костенко, А. Е. Терентьев // Проблемы трибологии. – 2012. – № 3. – С.123-127.

7. Вплив температури випробувань на триботехнічні характеристики композиційних покриттів системи NiAl-CrB₂/ М.С.Українець, О.П. Уманський, О.М. Полярус, О.В. Кушев, О.У.Стельмах// Луцьк: Наукові нотатки. – 2013. – №41 ч.2. – С.206-212.

8. Influence of CrB_2 additives into NiAl intermetallics on tribological properties of thermal spray coatings at high temperature friction/ О. Umanskyi, О. Poliarus, М. Ukrainets, О. Kostenko, О. Terentyev // Conference MET-2013: Materials, Environment, Technology – Latvia, Riga, June 19-20, 2013. – P.37-43.

Поступала в редакцію 10.06.2014

О.П. Уманський, О.М. Полярус, М.С. Українець, О.У. Стельмах, О.В. Кушев.
Дослідження механізмів зношування оксидів титану, хрому та цирконію при терті в умовах високих температур

В статті представлені результати випробувань газотермічних покриттів із оксидів Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 в умовах високотемпературного тертя. Покриття з оксидів наносилися методом плазмового напилювання. Трибологічні властивості оксидів досліджувалися за схемою «pin-on-disc» при $T = 500$ °С. Дані дослідження показали, що оксид хрому володіє найвищою зносостійкістю завдяки формуванню в процесі тертя на його поверхні складного оксидного шару $(NiCrAl)_xO_y$, який запобігає безпосередньому контактові покриття з контр-тілом і знижує знос в даній парі тертя.

Ключові слова: покриття, Cr_2O_3 , TiO_2 , YSZ, високотемпературні трибодослідження, композиційні матеріали, інтерметалід NiAl, дисперсне армування.

O.P. Umanskyi, O.M. Poliarus, M.S. Ukrainets, O.U. Stelmah, O.V. Kushchev.
Investigation of titania, chromia and zirconia wear mechanisms under high temperature friction

Results of high temperature friction tests of Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 gas-thermal oxide coatings was presented in this work. Coatings was obtained by plasma spraying method. Tribotechnical properties of oxides was investigated by «pin-on-disc» scheme under $T = 500$ °С. These investigations showed that chromium oxide possess the highest wear resistance due to formation of complex $(NiCrAl)_xO_y$ oxide film on Cr_2O_3 surface during friction process, that prevent immediate contact of coating and counter-body and decrease wear in this friction couple.

Key words: coating, Cr_2O_3 , TiO_2 , YSZ, high temperature tribotests, composite materials, NiAl intermetallic, dispersive reinforcing.