

М. О. Тепленко

Структурування композиційних градієнтних покриттів з підвищеною зносо - та корозійною стійкістю при електроіскровому масопереносі кераміки системи Al-Ti(Zr)-N-B

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Кржижанівського, 3, м. Київ, 03142, Україна*

Встановлені особливості структурування та фазових перетворень при електроіскровому масопереносі зазначених матеріалів обумовлені різною змочуваністю легуючих компонентів матеріалом підкладки і полягають у формуванні градієнтної по металу основи структури керамічних глобул на основі Al_2O_3 , які армують модифіковану міжглобульну поверхню на основі металевго ступу підкладки. Вивчено стійкість ЕІЛ-покриттів до високотемпературної та електролітичної корозії в 3% розчині NaCl. Уперше проведені системні дослідження особливостей трибологічної поведінки ЕІЛ-покриттів в умовах сухого тертя ковзанням у залежності від складу електрода, матеріалу підкладки, режимів тертя і частоти імпульсів струму іскрового розряду. Результати обговорені в рамках концепції формування вторинних структур у процесі трибооксидації. Встановлено, що розроблені ЕІЛ-покриття в умовах сухого тертя при підвищених навантажувально-швидкісних параметрах перевершують своїх найближчих аналогів, представлених ЕІЛ-покриттями на основі TiB_2 , TiN, ZrN, TiC з металевою зв'язкою (Mo, Fe, CrNi): коефіцієнт тертя знижується від 0,21-0,38 до 0,15-0,17, зношування – у 3-4 рази.

Ключові слова: покриття, композиційна кераміка, електроіскрове легування, трибологічні параметри, корозійна стійкість, фазовий склад і структура.

М.А. Teplenko

Structure-formation of composite gradient coatings with higher wear- and corrosion-resistance under electric-spark masstransfer of Al-Ti(Zr)-N-B ceramics

*The Institute for Problems in Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine,
3, Krzyzhanivsky Str., Kyiv, 03142, Ukraine*

The peculiarities of structure formation and phase transformations under electric-spark masstransfer of the materials pointed out were established at first. They were conditioned by different wetting of alloying components with substrate material. The ceramic Al_2O_3 -based globules with the gradient structure (on the base metal) are formed on the modified interglobule surface based on a substrate metallic alloy. The resistance of ESA-coatings to high-temperature and electrolytical corrosion in 3% solution of NaCl was studied. The systematic reserches of the peculiarities of ESA-coatings tribological behaviour under dry friction depending on electrode composition, substrate material, friction regimes and impulses frequency of spark discharge were carried out at first. The results obtained were discussed in the frame of conception of secondary structures formation during tribooxidation. It was established that the ESA-coatings developed under dry friction at higher load-velocity parameters exceeded the nearest analogues such as ESA-coatings based on TiB_2 , TiN, ZrN, TiC with a metallic binder (Mo, Fe, CrNi): friction coefficient decreased from 0.21-0.38 till 0.15-0.17, wear intensity – by 3-4 times.

Keywords: coatings, composition ceramics, electric-spark alloying, tribological parameters, corrosion resistance.

Стаття поступила до редакції 4.03.2008; прийнята до друку 24.10.2008.

Вступ

Під сучасну пору у вітчизняній і світовій практиці дослідницький і комерційний інтерес спрямований на розробку зносостійких композиційних матеріалів і покриттів з них для роботи в екстремальних умовах експлуатації (підвищені навантажувально-швидкісні параметри, температура, агресивне середовище). У ряді актуальних напрямків розвитку зміцнювальних технологій метод електроіскрового легування (ЕІЛ) відрізняється низькою енергоємністю, екологічною чистотою, простотою технологічної операції, можливістю локального нанесення матеріалу без нагрівання всього зразка і застосовується переважно в дрібносерійному виробництві для зміцнення ріжучих кромek інструментів великих розмірів - деревообробних і гільйотинних ножів, агрегатів сільгоспмашин, штампового обладнання, а також різних вузлів тертя ковзання, що використовуються у машинобудуванні, у тому числі в умовах кавітації. Актуальним питанням матеріалознавчого аспекту ЕІЛ-покриттів є вибір матеріалу легуючого електрода з метою підвищення їх зносо- та корозійної стійкості. До початку досліджень в якості легуючих електродів застосовували матеріали системи "тугоплавка металева сполука – металева зв'язка", у якій зв'язка забезпечувала адгезійну взаємодію з основою і тугоплавкою фазою. У роботі уперше використане нове покоління електродних матеріалів на основі композиційної кераміки без металевої зв'язки систем $\text{AlN-Ti}(\text{Zr})\text{B}_2$ і AlN-TiN з різною змочуваністю компонентів металом основи. Враховуючи конвективне перемішування матеріалів електродів у мікророзплаву на оброблюваній поверхні, роль металевої зв'язки може виконувати металевий сплав підкладки за рахунок його масопереносу в покриття з утворенням градієнтної структури з контрольованою зміною концентрації металу по товщині шару, що досягається варіюванням технологічних параметрів ЕІЛ (вибір матеріалів, енергія і частота імпульсів струму). Максимальна концентрація металу на межі з основою забезпечить надійну адгезію і демпфуючі властивості у процесі навантаження, а її мінімальна концентрація на поверхні (практично до нуля) – досягнення максимальної твердості, зносо- та корозійної стійкості, властиві кераміці без металевої зв'язки. Вибір зазначених матеріалів, як об'єктів дослідження, обумовлений не тільки вимогою їх електропровідності в сполученні з високими фізико-механічними властивостями, але і можливістю утворення в матеріалі покриття безпосередньо у високотемпературних процесах його формування (у присутності кисню робочого середовища) і в умовах трибоокислення таких сполук, як β -тіталіт

(Al_2TiO_5) та муліт (Al_2SiO_5), що можуть відігравати роль твердого мастила при сухому терті ковзанням. Системне вивчення трибологічної поведінки ЕІЛ-покриттів відсутнє. Крім того, в узагальненій моделі ЕІЛ, запропонованій Б.Р. Лазаренко, Б.М. Золотих, А.Д. Верхотуровим, не розглядається можливість створення керамічних покриттів, що вимагає подальшого розвитку фізико-хімічних уявлень про формування легованого шару.

Метою роботи є створення керамічних покриттів з підвищеною зносо- та корозійною стійкістю на металевих сплавах за рахунок формування градієнтної структури шляхом встановлення закономірностей структуроутворення, фазових перетворень і вивчення властивостей легованого шару при електроіскровому масопереносі електродних матеріалів нового покоління на основі AlN без металевої зв'язки.

I. Експериментальна частина

В роботі використано комплекс сучасних методів дослідження: X-променева дифрактометрія, електронна мікроскопія, металографія, мікро-X-променевий аналіз, термогравіметрія. Дослідження тертя і зносу, вивчення потенціодинамічним методом електролітичної поведінки зразків. Для статистичної обробки результатів використовували метод Стьюдента.

У табл. 1 представлено склад порошоків і умови їх спікання (електроди синтезовані у відділі 30 ІПМ НАНУ). За даними мікро-X-променевого аналізу (МРСА) легуючі електроди мали тонкодисперсну структуру з рівномірним розподілом фаз.

ЕІЛ здійснювали на установці "Елітрон-21" у режимі: струм короткого замикання 0,9 А, частота імпульсів струму 1200 і 1600 Гц, енергія в імпульсі 0,08 Дж, питомий час обробки 1-8 хв./ cm^2 . Для газопорошкового лазерного напівпровідника використовували CO_2 -лазер ВО "Більшовик" потужністю 3 кВт із Гауссовим розподілом потужності в плямі нагрівання. Щільність потужності складала 25 кВт/ cm^2 , швидкість переміщення променя лазера – 0,5 м/хв. Магнетронні покриття наносили на підкладки оксиду алюмінію Al_2O_3 (110) й арсеніду галію GaAs (100) методом радіочастотного магнетронного розпилення в середовищі очищеного Ag на установці Держпідприємства "Оріон".

Для аналізу складу і структури робочих поверхонь застосовували металографічний, X-порміневофазовий (РФА), МРСА аналізи, просвічуючу і скануючу електронну мікроскопію (ПЕМ і СЕМ) з використанням приладів ПМТ-3,

ДРОН-3М (у CuK_α -випромінюванні), Camebax SX-50, ПЕМ-У і СЕМ фірми "Трасор" із приставкою для МРСА. Електролітична поведінка легованих зразків досліджувалась за температури 22°C в 3%-розчині NaCl потенціодинамічним методом при використанні потенціостата П5848. Стійкість зразків до високотемпературного окиснення досліджували методом безупинного зважування з автоматичною реєстрацією зміни маси на стенді тривалих корозійних досліджень (до 500 год.) Інституту матеріалів для енергосистем (м. Юлих, Німеччина) та вивчали термогравіметричним методом на приладі Q-1500 у неізотермічному режимі. Мікромеханічні характеристики зміцненого шару визначали методом мікровдавлення (кінетичної мікротвердості) та оцінювали за показником пластичності – відновленої мікротвердості H_v . Вивчення адгезії металевих сплавів до

композиційної кераміки проводили за відомим методом "лежачої" краплі з наступним аналізом складу зони взаємодії. Трибологічні характеристики (момент тертя f і інтенсивність зношування I , $\mu\text{м}/\text{км}$) досліджували на машині тертя МТ-68 ІПМ НАНУ за схемою вал-вкладка при коефіцієнті взаємного перекриття, малому у режимі сухого тертя в контакт з термообробленою крицею 65Г (HRC 58...62) у діапазоні швидкостей ковзання 5-15 м/с і питомих навантажень 2-2,56 МПа. Кінетику масопереносу при ЕІЛ вивчали гравіметричним методом з точністю 10^{-4} м, вимірюючи питомий (Δk) та сумарний ($\sum \Delta k$) приріст ваги катода і питому (Δa) та сумарну ерозію ($\sum \Delta a$) анода через шохвилинну обробку 1 см^2 поверхні.

Таблиця 1

Склад композиційних порошків, матеріалів електродів і режими їх одержання

Склад вихідних порошків, мас.%	Фазовий склад електродів за даними РФА	Середній розмір зерен, $\mu\text{м}$	Температура горячого пресування, $^\circ\text{C}$	Час спікання, хв.
50AlN+50TiB ₂	AlN, TiB ₂	1-3	1860-1880	25-45
50Al+45Zr ₂ +5ZrSi ₂	Al, Zr ₂ , твердий розчин ZrSi ₂ у Zr ₂	1-3	1820-1860	25-45
75TiN+25AlN	AlN, TiN	<2	1850	25-45
50TiN+50AlN		<2	1820-1850	25-45
25TiN+75AlN		<2	1780-1820	25-45

II. Результати та обговорення

Досліджено склад, структуру і трибологічні властивості ЕІЛ-покриттів, отриманих із використанням композиційної кераміки AlN-TiB₂ (1:1). Проведено якісний термодинамічний аналіз хімічних процесів при ЕІЛ Ni-Cr сплаву матеріалом AlN-TiB₂ (1:1) до температур 1800 К з використанням програми АСТРА, який в цілому узгоджується з результатами РФА. Результати аналізу складу парогазової фази привели до висновку, що фазові перетворення протікають не в плазмовому струмені, а переважно на робочій поверхні електродів.

Вивчено мікроструктуру ЕІЛ-покриттів на жароміцному нікелевому сплаві ЭП-202 та сталі 45. Участь рідкої фази призводить в обох випадках до утворення на поверхні глобул майже сферичної форми розміром до декількох десятків $\mu\text{м}$ (рис. 1). Глобули представляють ділянки тонкодисперсного спеченого шару часток із продуктів електроерозії електрода, що займає ~35% площі поверхні. Розмір часток у глобулі $\leq 1-2 \mu\text{м}$. Відповідно до даних РФА та МРСА, у

процесі ЕІЛ Ni-Cr ступу і криці 45 матеріалом AlN-TiB₂ нітрид алюмінію частково окиснюється з утворенням Al_2O_3 , який локалізується переважно в глобулах (рис.1). Диборид титану здебільшого розподілений на міжглобульній поверхні в диспергованому стані. Причиною такого розходження в розподілі AlN і TiB₂ на поверхні може бути низький контактний кут змочування диборида титану металами Fe і Ni ($\theta=39^\circ$ і 24° , відповідно) і відсутність змочування ними AlN. Це зумовлює значно інтенсивніший конвективний масопереніс TiB₂ у розтоп, при якому процес його окиснювання на поверхні не встигає завершитися, на відміну від AlN. Розподіл елементів у структурних складових спеченого шару глобули відрізняється від такого матеріалу електрода високим вмістом кисню і накладенням концентраційних максимумів Ti, Al і O за рахунок міжфазної взаємодії і високотемпературного окиснення в процесі ЕІЛ (рис. 2).

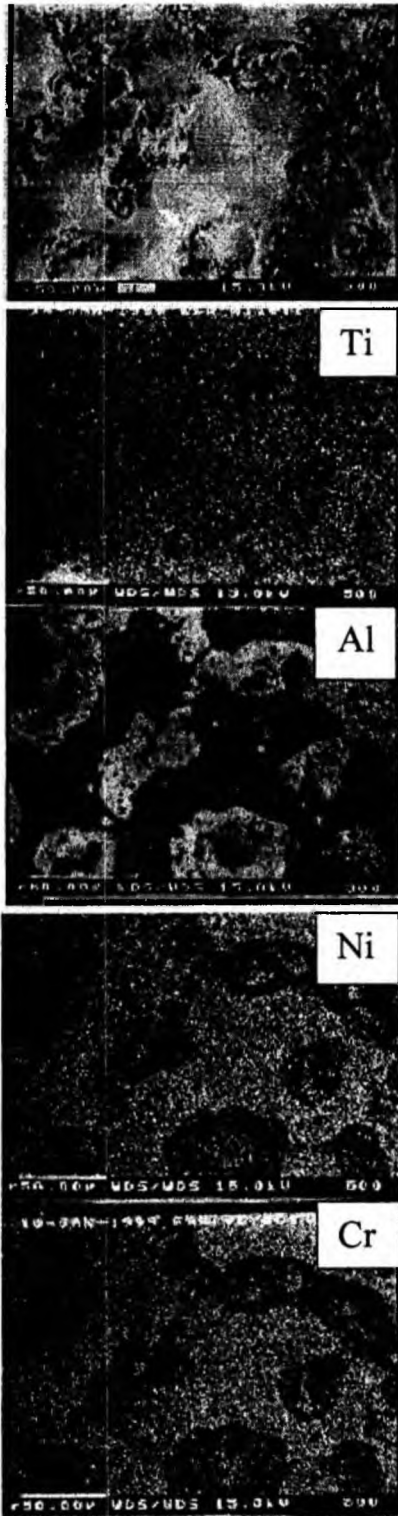


Рис.1. Мікроструктура ЕІЛ-покриття на нікелевому сплаві у вторинних електронах (а) та у Х-проміневому випромінненні: Ті (б), АІ (в), Ні (г), Сг (д) (електрод- AlN-TiB_2).

Це підтверджує участь кисню у формуванні покриття та вказує на можливість існування обмежених твердих розчинів $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ та β -тіталіту Al_2TiO_5 . При цьому кисень у легованому

шарі знаходиться переважно у складі глобули. Масоперенос матеріалу підкладки в глобули з утворенням у них Ni-Cr (рис. 2в) та Fe-Ti - стопів при ЕІЛ сплаву ЭП202 і криці 45, відповідно, свідчить про те, що, при відсутності металевої зв'язки в матеріалі електрода, її роль може відіграти метал підкладки за рахунок його масопереносу в глобулу в результаті мікрометалургійних процесів у мікріванні розтопу. Для порівняння вивчена структура покриттів, одержаних при лазерній газопорошкової наплавці матеріалу AlN-Ti_2 на поверхню криці 40Х в середовищі Аг. Встановлено, що формування легованого шару товщиною до 1 мм, армованого твердофазними вкоріненнями майже сферичної форми у вигляді глобул розміром до декількох десятків мкм. Спільність у структурі електроіскрових і лазерних покриттів, що виявляється у виникненні глобул з тонкодисперсного спеченого композиту, пояснюється участю рідкої фази у формуванні покриттів і мікропроцесами спікання в умовах термомеханічного впливу концентрованих потоків енергії.

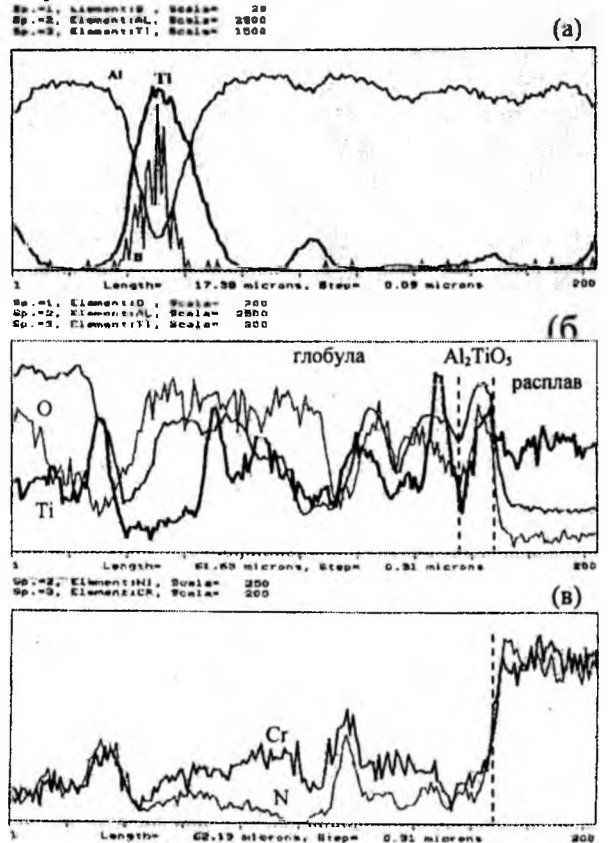


Рис.2. Розподіл елементів на поверхні вихідного електрода AlN-TiB_2 (а) і ЕІЛ-покриття (б, в) на Ni-Cr сплаві.

За даними МРСА, розподіл елементів у глобулі лазерного покриття, а також її мікротвердість практично збігаються з такими вихідного електрода через відсутність окиснення.

Показано, що ЕІЛ конструкційних стопів (криці Р18, 45, стоп WC-6%Co) матеріалом AlN-TiB₂ приводить до істотного підвищення рівня їх трибологічних характеристик в умовах сухого тертя, що наближається до такого керамічного електроду: значення коефіцієнта тертя $f \pm 0,02$ і інтенсивності зношування $I \pm 0,5$ мкм/км становлять для електроду, відповідно, 0,24 і 7, для криці 45 з покриттям – 0,15 і 13,1 (у режимі тертя $v=14$ м/с і $P=2$ МПа). У рамках концепції утворення вторинних структур у процесі трибоокиснення цей результат пояснюється формуванням екрануючих вторинних плівок, які містять тверді розчини Al₂O₃-TiO₂, що адгезійно міцно зв'язані з матеріалом електроду/покриття і практично не взаємодіють зі контр тілом із криці. Тверді розчини оксидів утворюються безпосередньо в процесі ЕІЛ (переважно в глобулах) та відіграють роль твердого мастила в умовах тертя ковзання. Найбільший ефект у зниженні величин коефіцієнта тертя та зносу отримано при ЕІЛ криці 45, що особливо важливо для проблеми заміни складнолегованих криць більш дешевими. Наявність в усіх випадках ефекту зменшення коефіцієнта тертя з ростом швидкості ковзання (при незначному підвищенні зношування) підтверджує утворення вторинних плівок. Показано, що введення металевої зв'язки на основі Ni-Cr у матеріал електроду AlN-TiB₂ приводить, при великих швидкостях ковзання, до зниження величини коефіцієнта тертя електроду на 60%, тоді як цей коефіцієнт покриття при ЕІЛ електродами зі зв'язкою і без неї практично однаковий. Це служить додатковим підтвердженням участі металевого сплаву підкладки у формуванні вторинних плівок у процесі трибоокиснення. Проведено зіставлення зносостійкості розробленого покриття AlN-TiB₂ з аналогом TiB₂-FeCr. Покриття-аналог при підвищених швидкостях ковзання (≥ 10 м/с) зазнає катастрофічного зносу і є практично неприцездатним.

Досліджено ЕІЛ титанового стопу і криць (45, 40X) композиційним матеріалом AlN-ZrB₂-ZrSi₂, вивчена кінетика масопереносу, склад, структура, трибологічні, корозійні властивості покриттів і запропонована модель формування керамічного покриття.

Отримано дані по змочуванню криці 45 електродного матеріалу AlN-ZrB₂-ZrSi₂. Показано наявність інтенсивної адгезійної взаємодії заліза з дисиліцидом цирконію, що знаходиться в складі твердого розчину ZrB₂-ZrSi₂, яка підтверджує конвективний масоперенос переважно боридної компоненти в розтоп при ЕІЛ. Розподіл первнів у поперечному розрізі глобули на сплаві ВТ6 (рис. 3) свідчить, що Ti знаходиться у внутрішньому шарі, який примикає до підкладки, тоді як зовнішній шар являє собою кераміку на основі

Al₂O₃ і твердого розчину ZrB₂-ZrSi₂. Градієнтна структура глобули підтверджується зменшенням мікротвердості по глибині керамічного шару від 22 ГПа до ~5 ГПа в напрямку до основи. Аналіз спектрів МРСА поверхні глобули і її поперечного розрізу вказує на можливість існування твердих розчинів Al₂O₃-SiO₂, Al₂O₃-TiO₂, Al₂O₃-Fe₂O₃ і відповідних сполук муліту, β-тіаліту й алюмінату заліза.

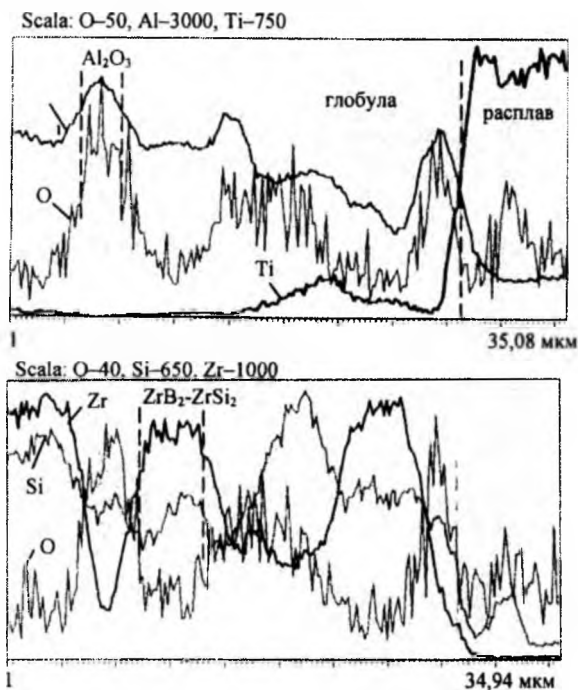


Рис.3. Розподіл первнів у поперечному розрізі глобули при ЕІЛ сплаву ВТ6 матеріалом AlN-ZrB₂-ZrSi₂.

На основі результатів досліджень (розділи 3 і 4) запропонована модель формування керамічного ЕІЛ-покриття (рис. 4). Найбільш активна фізико-хімічна взаємодія має місце в мікротвердому розтопу. Тому, ведуча роль у формуванні покриття належить змочуванню продуктів електроерозії електроду матеріалом підкладки. Боридна компонента Ti(Zr)B₂, адгезійно-активно взаємодіючи з металом основи, захоплюється конвективними потоками, не встигаючи цілком окиснитися, і в основному модифікує поверхню металевого стопу. За формування керамічної глобули відповідальний нітридний компонента AlN, що не змочується матеріалом підкладки, тому слабо втягується у конвективні потоки розплаву, проходячи стадію часткового окиснення. Таким чином, ЕІЛ-покриття має дискретну структуру, у якій глобули тонкодисперсної кераміки на основі Al₂O₃ із градієнтною структурою армують поверхню, модифіковану переважно боридною компонентою.

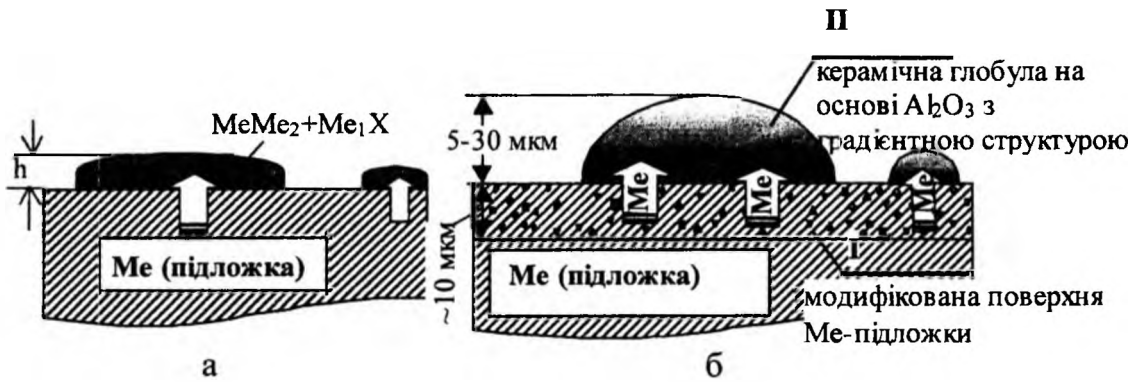


Рис. 4. Схема структури легованого шару: а–традиційний підхід (Me, Me₂ – метал основи та зв'язки; Me₁ – перехідний метал, X – C, B, N), б–запропонована модель.

Показано вплив матеріалу підкладки на параметри масопереносу і трибологічні характеристики ЕІЛ-покриттів. Коефіцієнт масопереносу (К) і суцільність покриттів (С) зростають, а тертя і зношування зменшуються (рис. 5) у ряді підкладок криця 45-криця 40Х-стоп ВТ6, що пояснюється збільшенням у цьому напрямку змочуваності металевим стопом підкладки легуючого композита. Трибологічна поведінка покриттів пояснюється з погляду екрануючих вторинних плівок твердих розчинів оксидів Al₂O₃-SiO₂, Fe₂O₃-Al₂O₃, Al₂O₃-TiO₂, що утворюються в процесі як формування покриття, так і трибоокиснення. На прикладі ЕІЛ криці 45 та композиційного електролітичного покриття КЕП (Ni-B)/криця 45 уперше показана можливість підвищення зносостійкості поверхні шляхом пошарового ЕІЛ з використанням на одному з етапів ЕІЛ інтерметаліду TiAl, відповідального за утворення на поверхні твердих розчинів Al₂O₃-TiO₂. При пошаровому ЕІЛ у поперечному шарі КЕП (Ni-B) формується градієнтна структура, у якій основу зовнішнього шару (товщиною h≈10 мкм) складають, очевидно, борид/оксид цирконію

і циркон з домішкою TiAl, внутрішній шар (h≈7-10 мкм) представляє суміш фаз TiAl і Ni (рис.6). Туготопкі фази обумовлюють високу твердість поверхні ≈22 ГПа, а інтерметалід TiAl приводить до утворення в процесі трибоокиснення β-тіаліту, що пояснює підвищення зносостійкості. Мікротвердість по глибині перехідної зони монотонно знижується, забезпечуючи адгезійну міцність легованого шару.

Встановлено механізми підвищення стійкості криці 40Х до високотемпературної корозії на повітрі за 700°C та анодного окиснення в 3% – розчині NaCl при ЕІЛ. На підставі кількісного МРСА, металографічного і електронно-мікроскопічного вивчення поверхні до і після окиснення показано, що головним фактором, який сповільнює корозійний процес, є утворення в циндрі на міжглобульній поверхні твердого розчину Fe₂O₃-Al₂O₃-Cr₂O₃. Для вихідної криці 40Х відшарування циндрі спостерігається через 100 год. відпалу при 600°C, тоді як зразок з покриттям за цієї температури має значно менший приріст маси без ознак відшарування (рис.7).

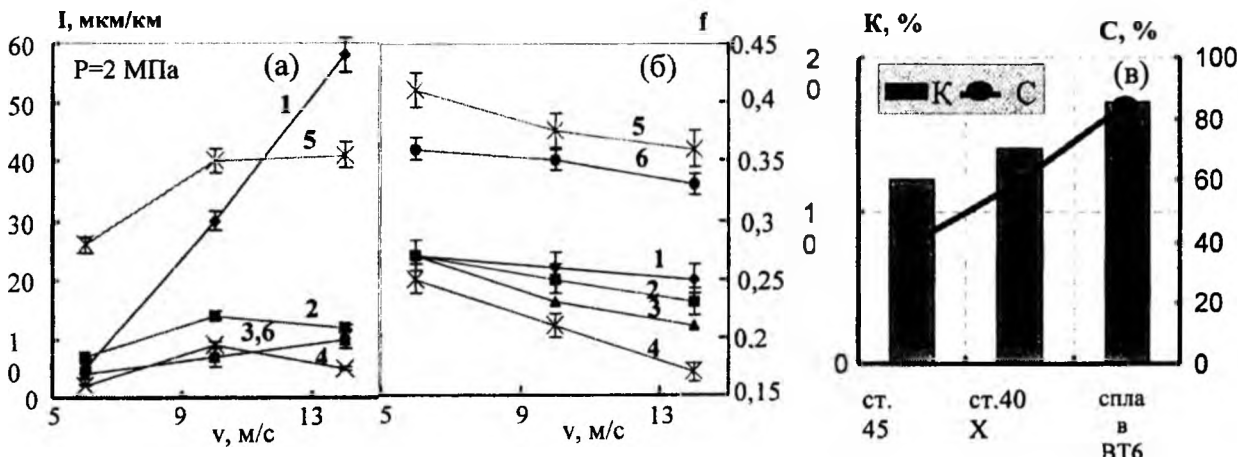


Рис. 5. Вплив матеріалу підкладки на параметри тертя (а, б) та масопереносу (в) при ЕІЛ матеріалом AlN-ZrB₂-ZrSi₂: 1–криця 45; 2–криця 40Х; 3–стоп ВТ6; 4–стоп ВТ6 (P=2,56 МПа); 5–стоп ВТ6 (без покриття); 6–електрод

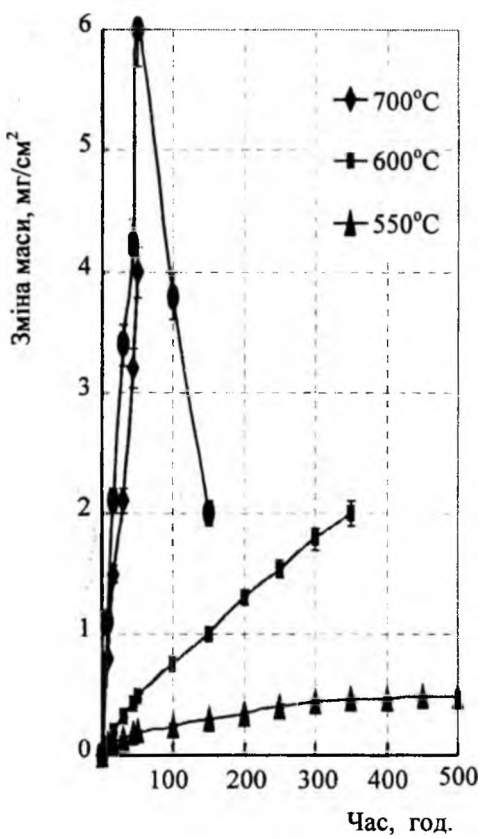
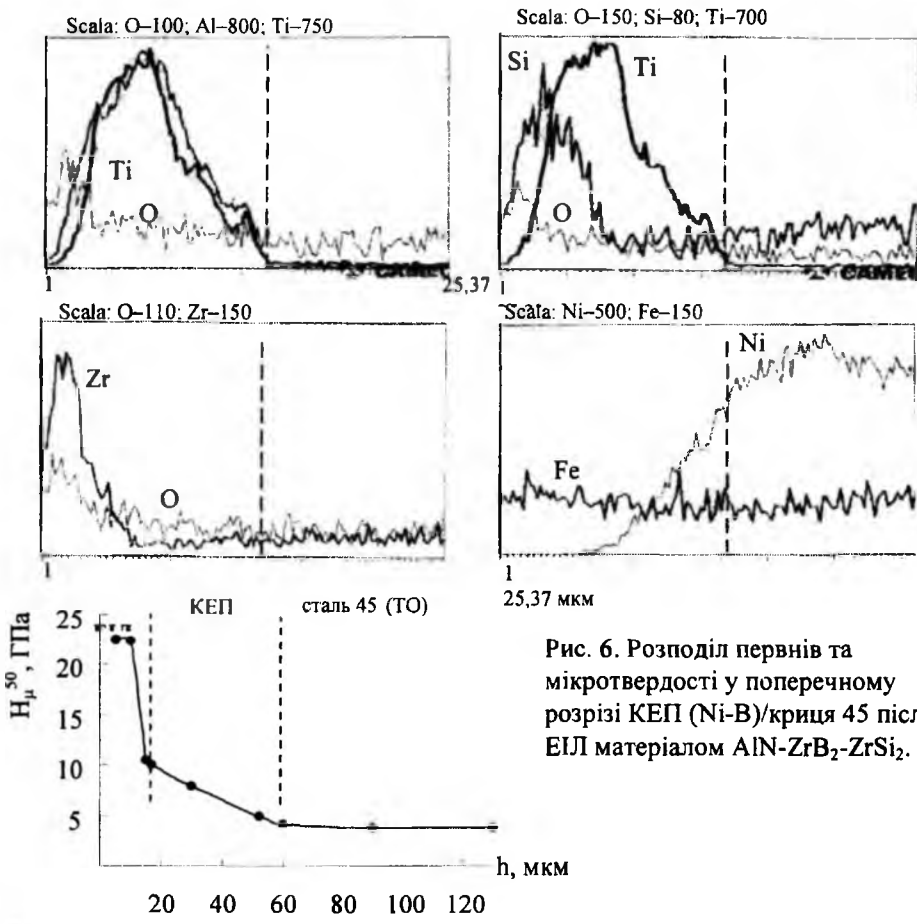


Рис.7. Ізотерми окиснення криці 40Х (●) при $T_{\text{вкл}}=600^{\circ}\text{C}$ та зразків з ЕІЛ-покриттям.

Встановлені закономірності масопереносу, склад, структура, трибологічні і корозійні властивості ЕІЛ-покриттів систем Ti-Al і TiN-AlN з різним співвідношенням компонентів (на крицях і стоп ВТ6), а також вплив на ці параметри частоти імпульсів струму.

Залежності коефіцієнта масопереносу K від співвідношення компонентів у матеріалі електрода і від матеріалу підкладки узгоджені з результатами РФА і МРСА з погляду змочуваності металевим стоп підкладки легуючих компонентів. При ЕІЛ стоп ВТ6 композитами TiN-AlN максимальна величина K відповідає складу з найбільшим вмістом TiN унаслідок його високої змочуваності титаном. Основою покриття на криці 45 є фаза FeAl_2O_4 . У цьому випадку максимальній величині K відповідає склад електрода з найбільшим вмістом AlN, відповідального за утворення в покритті алюмінату заліза.

Встановлено, що структурою керамічного покриття і його властивостями можна керувати зміною такого параметра термомеханічного впливу іскрового розряду як частота імпульсів струму ν . На прикладі ЕІЛ криці 40Х матеріалами системи Ti-Al-N показано (табл.2), що навіть у вузькому діапазоні частот $\nu=1200-1600$ Гц із ростом ν поверхня збагачується інтерметалідними фазами на основі Fe з одночасним зменшенням коефіцієнта масопереносу, шорсткості поверхні і

розміру зерна. Тенденція зниження мікромеханічних характеристик покриття може бути пов'язана із збільшенням як співвідношення Ti/Al у покритті за рахунок селективності електроерозії, так і вмісту Fe унаслідок його масопереносу з основи.

У "нітридному" та "інтерметалідному" покриттях із ростом вмісту Al-вмісної фази в матеріалі електрода збільшується коефіцієнт масопереносу, а також кількість зносостійкої фази Al_2O_3 і твердих розчинів на її основі. Це приводить до зниження зносу в "нітридних" покриттях, тоді як у "інтерметалідних" превалює негативний вплив адгезійноактивного Al, відповідального за збільшення зносу в цьому ж напрямку (рис. 8). Найкращими трибологічними параметрами відзначаються електродні матеріали TiN-AlN через відсутність на їх поверхні адгезійно-активних ділянок металевого сплаву, як це має місце в EIL-покриттях і електродах-інтерметалідах Ti-Al.

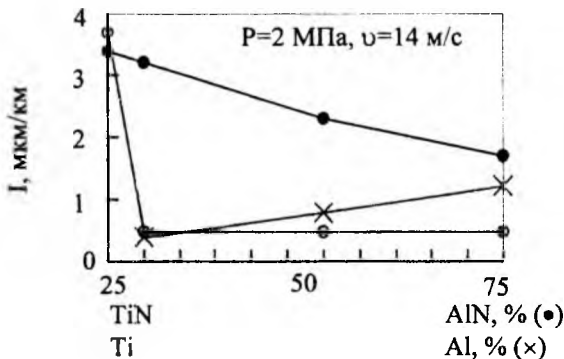


Рис. 8. Концентраційні залежності зносу EIL-покриттів на сталі 45 (●, ×) та електрода TiN-AlN (○) від вмісту AlN і Al у матеріалі електродів

Головною причиною близькості трибологічних параметрів "нітридного" та "інтерметалідного" покриттів при різних значеннях v , є їх близький фазовий склад (табл. 2), що визначає склад вторинних шарів, що формуються на поверхні в процесі трибоокислення. Наявність у складі обох покриттів інтерметалідів та алюмінату заліза, а також існування на їх поверхні твердих розчинів Al_2O_3 - TiO_2 , Fe_2O_3 - Al_2O_3 (рис. 9) дає підставу припустити, що вторинні плівки для обох покриттів при великих навантажувально-швидкісних параметрах будуть близькі за складом. Цікавими є подальші дослідження в більш широкому діапазоні зміни v , метою яких є встановлення можливості використання частотного фактору, як інструменту, що контролює властивості EIL-покриттів.

В табл. 2 дані практичні рекомендації із застосування розроблених покриттів.

Показана можливість підвищення в 7,5 разів

величини відносного рівномірного подовження $E_{од}$ (при температурі 1150°C) молибденового стоп ЦМ-10, який використовується для обшивання вузлів апаратів аерокосмічної техніки. Ефект досягається при пошаровому EIL із застосуванням нових електродів на основі AlN та дисиліциду $MoSi_2$ (на другому етапі EIL). Причиною є утворення боридів і боросиліцидів MeB_2 , $(Me, Mo)B_2$, $(Me, Si)B_2$ (Me – Ti, Zr) у глобулах легованого шару, що мають градієнтну структуру і твердість ~26 ГПа.

Показана можливість використання EIL-покриттів в умовах вакууму. Утворення твердих розчинів оксидів як в об'ємі, так і на поверхні покриттів у процесі їхнього формування важливо з трибологічної точки зору для експлуатації в умовах, де відсутнє трибоокиснення.

Представлені результати випробувань мікромеханічних властивостей магнетронних покриттів, одержуваних розпиленням мішеней $AlN+50TiCrB_2$, що були проведені разом з Державним підприємством НДІ "Оріон". На основі вивчення мікроструктури, складу, твердості і тріщиностійкості магнетронних покриттів на сапфірі й арсеніді галію і впливу на них відпалу на повітрі до 1000°C було показано, що покриття є ультрадисперсними, надтвердими ($H_{\mu}=30$ ГПа), термостабільними до температур $\leq 900^\circ C$, мають досить високий коефіцієнт тріщиностійкості ($K_{I3}=3,3-4,7$ МН/м^{3/2}) і можуть бути рекомендовані для зміцнення ріжучого інструменту.

На заводі 410 ГА пройшли випробування детонаційні покриття на сталі 30ХГСНА, отримані з використанням композиційного порошку $AlN-TiB_2$ (1:1). Показано можливість підвищення зносостійкості криці вдвічі в порівнянні з покриттям WC-15%Co. На заводі "Херсонські комбайни" випробувано токарні різці з твердого стопу BK8-K30 з EIL-покриттями з матеріалу $AlN-TiB_2$. Ресурс роботи різців збільшується на 20%.

На підставі вищих результатів досліджень розроблені покриття можуть бути рекомендовані для нанесення на деталі із криці 40Х для підвищення їх службових характеристик.

Scale: O-60, Al-900, Ti-1500

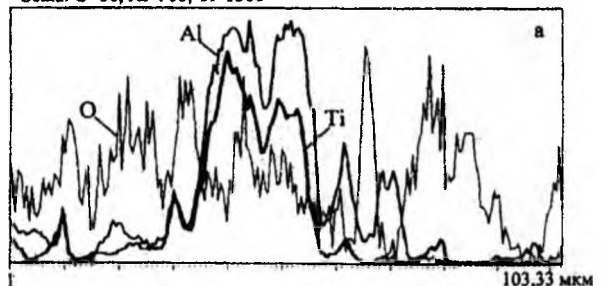


Рис. 9. Розподіл первнів на поверхні глобули при EIL криці 45 інтерметалідом TiAl ($v=1200$ Гц).

Вплив частоти імпульсів струму ν на властивості ЕІЛ-покриттів на криці 40X

Властивості	ν , Гц	Матеріал електрода	
		TiN+50AlN	TiAl
Основні фази в покритті	1200	TiN, Al ₃ Fe, FeAl ₂ O ₄	Al ₃ Fe, FeAl ₂ O ₄ , TiO _x
	1600	TiN, FeTi, AlTi, FeAl ₂ O ₄ , Fe ₃ Al	Fe ₃ Al, Al ₂ O ₃ •Fe ₂ O ₃ , Ti _{2-x}
Ерозія електрода $\Sigma \Delta a \cdot 10^{-4}$, см ³ $\pm 1,5 \cdot 10^{-4}$	1200	11,2	5,3
	1600	15,0	11,5
Коефіцієнт масопереносу $K = \Delta k / \Delta a$, $\pm 0,05$	1200	0,36	0,36
	1600	0,23	0,26
Відношення Ti/Al у покритті (за даними МРСА)	1200	0,4	0,7
	1600	1	1
Шорсткість R_z , мкм	1200	15-30	6
	1600	10-20	5
Розмір зерна r , мкм	1200	0,4-0,8	0,12
	1600	–	0,03
Модуль Юнга E , МПа ± 45	1200	–	445,7
	1600	–	409,1
Мікротвердість H_v , ГПа $\pm 0,5$	1200	–	10,51
	1600	–	9,67
Коефіцієнт тертя f ($\pm 0,02$) і інтенсивність зношування I , мкм/км ($\pm 0,5$)	1200	$f=0,24/0,14^*$ $I=8,3/5,6^*$	$f=0,29/0,17^*$ $I=6,1/>300^*$
	1600	$f=0,26$ $I=5,4$	$f=0,28$ $I=5,9$

* - для електрода

Висновки

1. Уперше створені керамічні покриття на металевих сплавах з підвищеною зносо- та корозійною стійкістю за рахунок формування градієнтної структури при електроіскровому масопереносі електродних матеріалів нового покоління на основі AlN без металевої зв'язки.

2. Розроблено склад композиційних електродних матеріалів системи AlN-Ti(Zr)B₂ і встановлені особливості структуроутворення, фазових перетворень при електроіскровому масопереносі цих матеріалів на металеві сплави, обумовлені різною змочуваністю легуючих компонентів матеріалом підкладки, які полягають у формуванні градієнтної структури керамічних глобул на основі Al₂O₃ (за рахунок цілеспрямованого зменшення концентрації металу підкладки до поверхні глобули) і міжглобульного модифікованого шару на основі металевого сплаву підкладки.

3. На підставі комплексу досліджень структури і фазового складу (металографія, РФА, МРСА, методи ПЕМ і СЕМ) уперше встановлені наступні особливості формування ЕІЛ-покриття:

1) відмінність фазового складу і структури покриття легуючого матеріалу електрода, зумовлена високотемпературним окисненням компонентів у процесі нанесення, утворенням

багаторівневої дискретної структури за рахунок різної змочуваності продуктів електроерозії електрода металевим стопом підкладки;

2) формування градієнтної структури спеченого шару глобул, що полягає в масопереносі металевого стопу підкладки в глобулу з цілеспрямованим зменшенням концентрації металу від межі розділу до поверхні покриття;

3) утворення в спеченому шарі глобули безпосередньо в процесі формування покриття твердих розчинів Al₂O₃-TiO₂, Al₂O₃-SiO₂, Fe₂O₃-Al₂O₃ і відповідних корозійностійких сполук (β -тіталіту, муліту, алюмінату заліза), що можуть відігравати роль твердого мастила, роблячи позитивний вплив на трибологічні параметри при сухому терті, а також на стійкість до високотемпературного окиснення;

4) формування у міжглобульному просторі модифікованого шару матеріалу підкладки, що полягає в захопленні конвективними потоками розтопу компоненти продуктів електроерозії електрода, яка адгезійно-активно взаємодіє з матеріалом підкладки не встигаючи повністю окиснитися;

5) вплив матеріалу підкладки на рівень дискретності керамічних покриттів: у ряді підкладок криця 45 – криця 40X – стоп ВТ6 суцільність покриття збільшується;

6) подібність у структурі ЕІЛ- і лазерних покриттів, що виявляється у формуванні глобул тонкодисперсного спеченого матеріалу за рахунок участі рідкої фази та мікропроцесів спікання при впливі концентрованого потоку енергії.

4. Встановлено закономірності високотемпературного окиснення й електролітичної корозії в 3% розчині NaCl дискретних керамічних композиційних покриттів на криці 40X, які полягають у тім, що корозія визначається міжглобульною поверхнею за рахунок утворення в складі її циндрі твердих розчинів $Fe_2O_3-Al_2O_3-Cr_2O_3$.

5. На основі трибологічних випробувань на машині тертя МТ-68 розроблених керамічних покриттів на сталях і титановому сплаві ВТ6 в умовах сухого тертя на повітрі при швидкостях ковзання 5-16 м/с і навантаженнях 2-3 МПа в парі з загартованою крицею 65Г (HRC 58...62) встановлено наступні особливості трибологічної поведінки покриттів:

1) для всіх досліджених покриттів коефіцієнт тертя зменшується із зростанням швидкості ковзання і збільшенням навантаження, що свідчить про ефективне формування вторинних структур у процесі трибоокиснення;

2) трибологічні параметри покриттів залежать від матеріалу підкладки. Інтенсивність зношування покриття $AlN-ZrB_2-ZrSi_2$ на стопі ВТ6 у 6 разів менша, ніж на криці 45, яка корелює із зростанням змочуваності металевим стопом підкладки і відповідно – суцільності покриттів;

3) встановлено вплив такого технологічного параметру нанесення покриттів, як частота імпульсів струму, і показано, що у діапазоні $\nu=1200-1600$ Гц спостерігається зниження інтенсивності зношування покриттів на величину $\leq 35\%$ і мікромеханічних характеристик з ростом ν при одночасному зменшенні коефіцієнту масопереносу, шорсткості і розміру зерна в покритті, що дозволяє розглядати величину ν як інструмент для регулювання властивостями покриттів;

4) пошарове ЕІЛ з використанням електродів TiAl та $AlN-ZrB_2-ZrSi_2$ зменшує інтенсивність зношування ЕІЛ-покриттів на криці 45 у 6 разів і на КЕП(Ni-B)/ст. 45 - удвічі, що в рамках концепції утворення вторинних структур у процесі трибоокиснення пояснюється

формуванням у зоні трибоконтакту вторинних плівок обмежених твердих розчинів $Al_2O_3-TiO_2$.

6. Уперше на базі технології одностадійного ЕІЛ з використанням керамічних електродних матеріалів нового покоління без металевої зв'язки систем $AlN-TiB_2$, $AlN-ZrB_2-ZrSi_2$, $AlN-TiN$ отримані композиційні градієнтні керамічні покриття, що володіють ефективним поєднанням високої твердості, зносо- і корозійної стійкості в жорстких умовах експлуатації. В умовах сухого тертя при підвищених навантажувально-швидкісних параметрах розроблені покриття перевершують за рівнем трибологічних параметрів своїх найближчих аналогів, представлених ЕІЛ-покриттями на основі TiB_2 , TiN , ZrN , TiC з металевою зв'язкою (Mo, Fe, CrNi). Інтенсивність зношування (I) і коефіцієнт тертя (f) розроблених покриттів складають 8-13 мкм/км і 0,15-0,17, відповідно, тоді як для зазначених аналогів ці величини рівні 25-54 мкм/км і 0,21-0,38 при невеликих швидкостях ковзання, а при підвищених швидкостях ($\nu \geq 10$ м/с) вони непрацездатні. Більш висока зносостійкість розроблених покриттів у порівнянні з покриттям-аналогом зумовлена формуванням у першому випадку градієнтної структури матеріалу глобули, у зовнішньому шарі якої концентрація металевого сплаву підкладки мінімальна чи дорівнює нулю.

Дано практичні рекомендації із застосування розроблених покриттів: для електроіскрового зміцнення деталей із криці 40X (вали автомобілів, елементи вальниць, зубчасті колеса) і твердосплавних пластин, зокрема, для деревообробного інструменту; у парах тертя ковзання "ЕІЛ-покриття/криця" для роботи у вакуумі; для підвищення до 7 разів величини відносного однорідного подовження у вакуумі при температурі $1150^\circ C$ сплаву молібдену ЦМ-10 (при пошаровому ЕІЛ), що використовується для обшивання вузлів апаратів аерокосмічної техніки;

Електродні матеріали на основі AlN можуть бути використані також як у вигляді мішеней для одержання магнетронних покриттів високої твердості (30 ГПа) і термостійкості (до $900^\circ C$), так і порошків для нанесення зносостійких детонаційних покриттів.

Література

1. Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Тепленко М.А., Подольский В.И. Защитные покрытия на жаропрочных никелевых сплавах (обзор)// Порошковая металлургия. –2000.-№ 9/10.-С. 12-27.
2. Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Каташинский В.П., Тепленко М.А. Формирование, структура и свойства покрытий на основе TiB_2-AlN , полученных электроискровым и лазерным методами// Порошковая металлургия. – 2000. - №11/12.- С. 39-46.
3. Подчерняева И.А., Лавренко В.А., Тепленко М.А., Швец В.А., Фролов А.А. Формирование коррозионностойкого слоя на низколегированной стали при светотермической обработке

- композиционным материалом на основе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Порошковая металлургия. – 2001. - №1/2. - С. 58-64.
4. Тепленко М.А. Массоперенос при электроискровом легировании (ЭИЛ) конструкционных сплавов композитом AlN-ZrB_2 // Электрические контакты и электроды. Сб. науч. трудов. – Киев: ИПМ НАНУ. – 2001. - С. 137-143.
 5. Panasyuk A.D., Podchernyaeva I.A., Andrievsky R.A., Teplenko M.A., Katashinsky V.P., Timofeeva I.I. Structure and properties of electric-spark, laser and magnetron coatings using $\text{AlN-TiB}_2/\text{ZrB}_2$ composite materials// Functional materials. - v.8.-1.-2001. - P. 129-134.
 6. Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Лавренко В.А., Андриевский Р.А., Тепленко М.А. Структура и свойства композиционных электроискровых, лазерных и магнетронных покрытий из материала AlN-TiB_2 // Порошковая металлургия.–2001. - №9/10. - С. 69-78.
 7. Panasyuk A.D., Podchernyaeva I.A., Andrievsky R.A., Teplenko M.A., Kalinnikov G.V., Isaeva L.P. Formation of fine-dispersion structures by electric-spark, laser and magnetron coating with $\text{AlN-TiB}_2/\text{ZrB}_2$ composite materials// Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology. – 2001. - P. 111-118.
 8. Podchernyaeva I.A., Panasyuk A.D., Teplenko M.A. Formation of fine-dispersion structures of wear- and corrosion-resistant coatings using $\text{AlN-TiB}_2/\text{ZrB}_2$ composites// Key Engineering Materials. – 2002. - Vols. 206-213. - P. 499-502.
 9. Тепленко М.А., Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Каташинский В.П., Юга А.И. Структура и износостойкость покрытий на титановом сплаве и сталях, полученных при электроискровом легировании материалом AlN-ZrB_2 // Порошковая металлургия. – 2002. - №3/4. - С. 48-57
 10. Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Тепленко М.А., Мосина Т.В., Костенко А.Д., Смирнов В.П. Трибологические свойства тонкодисперсных покрытий при электроискровом легировании материалами системы Ti-Al-N // Порошковая металлургия. - 2002. - №11-12. - С.49-60.

Тепленко М.О. – кандидат технічних наук, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.