УДК 621.891

doi: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-38-43

И.Р. Асланян¹, Л.Ш. Шустер²

ИЗНАШИВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ NIP ПОКРЫТИЙ ПРИ ФРЕТТИНГЕ

Исследовано влияние субмикронной упрочняющей добавки карбида кремния (SiC) и термической обработки на фреттинг-изнашивание никель-фосфорных (NiP) покрытий, полученных электролитическим осаждением. Испытания проведены при смещениях фрикционного контакта 100 и 500 мкм. Трибологическими испытаниями выявлен абразивно-окислительный характер изнашивания всех исследованных покрытий. Термическая обработка уменьшает интенсивность изнашивания материала покрытий при фреттинге, в то время как повышение концентрации SiC увеличивает интенсивность изнашивания покрытий.

Ключевые слова: покрытия, фреттинг, трение, изнашивание, оксиды.

An influence of a reinforcing submicron additive of SiC and heat treatment on the fretting wear of NiP coatings produced by electrolytic deposition was investigated. All tests were done at 100 and 500 mm frictional contact. Tribological tests revealed the abrasive-oxidative nature of wear of all investigated coatings. Heat treatment decreases the wear intensity of coating during fretting, while increasing the concentration of SiC additives improves the wear intensity of coatings.

Keywords: coatings, fretting, friction, wear, oxides.

²Уфимский государственный авиационный технический университет [Ufa State Aviation Technical University] E-mail: okmim@ugatu.ac.ru

Введение

В местах между плотно прилегающими деталями при колебаниях с малой амплитудой или вибрациях возникает коррозионно-механическое разрушение металлических конструкций. Фреттинг-изнашивание представляет собой сложный процесс, в котором основными факторами, приводящими к разрушению, являются механическая и химическая составляющие изнашивания, т. е. происходят образование и удаление оксидных пленок на контактирующих поверхностях. Этот вид разрушения наблюдается при различных прессовых посадках на вращающихся валах, в местах крепления лопаток турбин, в шлицевых, шпоночных, болтовых и заклепочных соединениях; ему также подвержены металлические канаты и канатные шкивы, контактные поверхности подшипников качения, рессор, пружин, клапанов и толкателей, кулачковых механизмов и т. п.

Фреттинг-изнашивание (согласно ГОСТ 27674–88) – механическое изнашивание соприкасающихся тел при малых колебательных относительных перемещениях. К фреттинг-изнашиванию принято относить процессы, протекающие на воздухе; и химическая составляющая, проявляющаяся в виде окисления поверхностей трения и образования оксидных пленок, хотя и оказывает влияние на процесс разрушения, но не так активно, поскольку скорость атмосферной коррозии находится в значительной зависимости от наличия влаги в зоне контакта. Движение при фреттинге осуществляется в разные стороны. Контртело, достигнув заданного значения амплитуды, останавливается и начинает движение в противоположную сторону. Остановка движения, а также прерывисто-симметричный цикл нагружения оказывают значительное влияние на трибологические характеристики покрытий. Знание о поведении материалов при фреттинг-изнашивании представляет интерес для машиностроительной отрасли. В настоящее время для защиты от фреттингизнашивания широко используют никелевые покрытия [1–8]. Результаты исследований защитных покрытий отражены в работах [9–15].

При исследованиях [16] по изнашиванию электролитических никель-фосфорных покрытий в условиях трения скольжения установлена зависимость интенсивности их изнашивания от наличия SiC и кристаллической фазы Ni₃P, выделившейся в процессе отжига образцов. Содержание субмикронной добавки карбида кремния, внедренного в металлическую матрицу в процессе электроосаждения, определяется параметрами электроосаждения, тогда как кристаллическая фаза Ni₃P является результатом термической обработки и ее количество зависит от количества фосфора, используемого в процессе электроосаждения, а также от параметров термической обработки.

Целью данной работы является исследование изнашивания никель-фосфорных и композиционных покрытий системы NiP–SiC (с упрочняющей добавкой SiC) при фреттинге.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации

[[]Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Материалы и методы

Никель-фосфорные покрытия осаждали на стальную подложку в электролитической ванне. Использовали электролит Уоттса, содержащий также 20 г/л фосфористой кислоты (H₃PO₃) и суспензию карбида кремния в количестве 0,80 и 200 г/л со средним диаметром частиц 600 нм. Часть образцов подвергали отжигу при 420°C в течение 1 ч.

Трибологические испытания проводили по схеме «шар-диск» при нормальном нагружении 10 Н, частоте колебаний 2 Гц и тангенциальном смещении (амплитуде) 100 и 500 мкм. База испытаний для всех образцов составляла 20000 циклов. В качестве контртела использовали корундовые шары (фирма Ceratech, Нидерланды) диаметром 10 мм с шероховатостью поверхности $R_a=0,2$ мкм. Испытания проводили без смазки при температуре воздуха 23°С и относительной влажности 50%. Коэффициент трения при проведении испытаний записывали постоянно. Результаты трибологических испытаний представлены как усредненное значение, полученное по трем измерениям для каждого типа покрытия. В трибологические характеристики покрытий входят: объемные потери материала при изнашивании, коэффициент трения и вид изнашивания.

Морфология поверхности покрытий и поверхностей трения проанализирована с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM-Philips 515. Химический анализ выполнен на установке EDAX при увеличении ускоряющего напряжения с 10 до 20 кВ. Микротвердость измеряли при нагрузке 0,005 кг как на поверхности трения, так и на поперечном шлифе образцов.

Высоту (h_r) изношенного слоя вычисляли по данным изношенного объема и его формы, полученным с помощью оптической трехмерной профилирующей системы Wyko NT Series. Износ покрытий оценивали по величине k (приведенной интенсивности линейного износа), характеризующей износ, приходящийся на одно воздействие (1/2 цикла).

Результаты

По результатам исследования установлено, что на поверхности трения никель-фосфорных и композиционных покрытий системы NiP-SiC после фреттинг-изнашивания имеются глубокие борозды и продукты износа в виде оксидов и спекшихся оксидных пленок (рис. 1, а). При малой амплитуде смещений затрудняется выход продуктов разрушения из зоны контакта при фреттинге. Отделившиеся частицы образуют твердые абразивные оксиды, которые способствуют увеличению изнашивания. На поверхности трения никель-фосфорных покрытий оксидные пленки образовывались даже при малой нагрузке 1 Н. Причем формированию оксидных пленок при фреттинге не препятствовали ни выделение кристаллической фазы Ni₃P в процессе отжига, ни наличие SiC в покрытиях. Химический анализ покрытий (табл. 1) показал наличие кислорода и



200 мкм

 δ





Рис. 1. Микроструктура ($a - \times 100$; б, $b - \times 1000$) поверхности трения композиционных покрытий системы NiP–SiC (80 г/л) в исходном состоянии (a), микротрещины поверхности трения вблизи кромки (b) и кромки поверхности трения (b)

Таблица 1

Химический состав поверхностей трения никель-фосфорных и композиционных покрытий системы NiP-SiC

Покрытие	Состояние и область исследования	Содержание элементов, % (по массе)							
		Ni	Р	Si	С	0	Al		
	Исходное	57,07	7,24	2,53	3,76	27,12	2,29		
NiP–SiC (80 г/л)	Отожженное	80,34	10,46	1,32	4,66	3,22	_		
	Кромка поверхности трения	59,91	8,10	1,05	6,08	22,62	2,25		
	Продукты изнашивания	51,60	6,89	0,99	7,15	30,21	3,16		
NiP–SiC (200 г/л)	Исходное	59,74	7,90	3,86	4,42	21,95	2,13		
	Отожженное	70,52	9,27	4,53	5,63	9,09	0,96		
	Кромка поверхности трения	50,44	6,83	3,59	6,11	30,47	2,56		
	Продукты изнашивания	42,17	5,36	3,69	7,38	37,87	3,52		
NiP	Исходное	80,75	8,84	-	_	9,12	1,30		
	Отожженное	85,17	11,21	_	_	3,62	_		
	Кромка поверхности трения	62,05	8,96	-	_	26,23	2,76		
	Продукты изнашивания	53,73	8,20	_	-	33,23	4,84		

Таблица 2

Приведенная интенсивность ($k \cdot 10^{-5}$) линейного износа никель-фосфорных и композиционных покрытий системы NiP–SiC при фреттинге на воздухе

Покрытие	Нагрузка, Н	Значение свойств покрытий в состоянии							
		исходном		после термообработки					
		Микротвердость	Амплитуда, мкм		Микротвердость	Амплитуда, мкм			
		Ημ	100	500	Ημ	100	500		
NiP	1	580	2,13	1,22	1090	2,06	1,44 2,20		
	10			5,38		-	2,89		
NiP–SiC (80 г/л)		700	4,32 5,59	2,36 6,58 9,86	1150	5,01 5,33	1,85 3,02 3,95		
NiP–SiC (200 г/л)	1 5 10	730	3,65 4,17 -	1,97 3,60 10,84	1450	4,36 4,61 -	1,90 3,01 6,22		

алюминия на поверхностях трения и в продуктах изнашивания, что свидетельствует об их окислении в процессе трения и переносе материала с контртела на покрытия. Химический состав продуктов изнашивания по содержанию кислорода, алюминия, никеля и фосфора примерно одинаков для всех исследованных покрытий (см. табл. 1).

При фреттинг-изнашивании формирование оксидных пленок на поверхностях трения происходило на всех исследованных покрытиях, в том числе и на композиционных покрытиях системы NiP-SiC. Образованные в процессе трения твердые абразивные оксиды имеют различные форму и ориентацию по отношению к контактирующим поверхностям. Способность абразивных частиц вдавливаться в поверхность трущихся тел зависит не только от их твердости, но и от геометрической формы. Например, острые кромки зерен, оксидов или карбида кремния могут быть внедрены без разрушения в гладкую поверхность достаточно прочного контртела. Это объясняет наблюдаемое изнашивание корундового шара абразивными частицами меньшей твердости при трении никель-фосфорных покрытий без добавки SiC. При фреттинге продукты изнашивания не удаляются мгновенно из зоны контакта, а вдавливаются в поверхность трения под воздействием нагрузки, окисляются и спекаются в пленки. Эти пленки разрушаются в процессе изнашивания и формируются снова. Таким образом, фреттингизнашивание имеет абразивно-окислительный характер для всех исследованных покрытий.

На поверхности трения покрытий заметны также крупные трещины, перпендикулярные направлению движения (см. рис. 1, δ). Такие усталостные трещины, проходящие через поврежденные поверхности перпендикулярно направлению фреттинга, являются характерной особенностью фреттинг-изнашивания. На кромках поверхностей трения также замечено формирование оксидных пленок (см. рис. 1, ϵ). Необходимо отметить, что окисление покрытий в исходном состоянии происходит более интенсивно: количество кислорода на поверхности трения покрытий после отжига значительно меньше, чем у нетермообработанных (см. табл. 1).

Детальное исследование поверхностей трения отожженных покрытий представлено на рис. 2. На поверхности трения после фреттингиспытаний композиционных покрытий системы NiP–SiC имеется небольшой участок тонких оксидных пленок (см. рис. 2, *a*), рассмотрение которого при большем увеличении (см. рис. 2, δ) выявило места вырывов карбидов кремния, а также наличие разветвленной системы мелких трещин (см. рис. 2, *в*).



Рис. 2. Микроструктура поверхности трения композиционных покрытий системы NiP–SiC (80 г/л) после отжига: *a* – общий вид поверхности трения; *б* – светлый участок поверхности трения; *в* – темный участок поверхности трения

Результаты исследования фреттингизнашивания никель-фосфорных и композиционных покрытий системы NiP–SiC в виде приведенной интенсивности линейного износа представлены в табл. 2.

Видно, что на фреттинг-изнашивание исследуемых покрытий оказывают влияние их состав, термообработка и условия фреттинга (нагрузка и амплитуда сдвига). В работе [16] показано, что при отжиге покрытий при температуре 420°С происходит выделение твердой кристаллической фазы Ni₃P, которая существенно (в 1,5–2 раза) повышает микротвердость покрытий. Кроме того, субмикронная упрочняющая добавка SiC также повышает микротвердость покрытий, но не так значительно, как термообработка (см. табл. 2). Причем чем выше концентрация включений SiC, тем выше микротвердость покрытий.

Известно [17], что с повышением микротвердости материалов их изнашивание уменьшается, а износостойкость повышается. Однако по данным табл. 2 видно, что на фреттинг-изнашивание оказывает положительное влияние лишь повышение микротвердости, связанное с термообработкой покрытий. Повышение микротвердости, связанное с появлением твердых добавок и повышением их концентрации, оказывает неоднозначное влияние.

В работе [18] установлено, что работоспособность контактирующих поверхностей при фреттинге снижают различные неоднородности в приповерхностном слое, являющиеся концентраторами напряжений. В данном случае - это кристаллическая фаза Ni₃P, выделяющаяся при термообработке, и нерастворимые добавки SiC. Таким образом, термообработка и введение добавки SiC, стороны, уменьшают фреттингс одной изнашивание покрытий (как факторы, повышающие твердость изнашивающихся поверхностей), а с другой – повышают фреттинг-изнашивание (как факторы, повышающие неоднородность приповерхностных слоев). Суммарное воздействие этих факторов и объясняет полученные результаты. Из данных табл. 2 видно, что термообработка исследуемых покрытий, несмотря на появление неоднородности в приповерхностных слоях в виде кристаллической фазы Ni₃P, приводит к снижению фреттинг-изнашивания, а введение добавки SiC, несмотря на повышение микротвердости, – в большинстве случаев к повышению фреттингизнашивания. Следовательно, неоднородность в приповерхностных слоях в виде кристаллической фазы Ni₃P оказывает не столь значительное влияние на фреттинг-изнашивание, как неоднородность в виде твердых включений. Поэтому наиболее высокой износостойкостью при фреттингизнашивании обладает термообработанное никель-фосфорное покрытие без добавок.

С увеличением амплитуды колебаний в пределах 100–500 мкм интенсивность фреттингизнашивания уменьшается для всех исследованных покрытий при любых нагрузках, состоянии и составе (за исключением нагрузки 5 Н при составе покрытий в исходном состоянии с добавками 80 и 200 г/л SiC). При нагрузке 10 Н сравнительные данные отсутствуют вследствие образования задира при схватывании в местах контакта пар трения при *A*=100 мкм.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом:

– при увеличении нагрузки происходит, с одной стороны, повышение давления на фрикционном контакте, вследствие чего пропорционально возрастает абразивное изнашивание, с другой – повышение предварительного смещения контакта и, как следствие, уменьшение пути внешнего трения и абразивного фреттинг-изнашивания;

 после термообработки, с одной стороны, увеличивается твердость покрытий, благодаря чему пропорционально уменьшается абразивное изнашивание, а с другой – при появлении твердой кристаллической фазы Ni₃P возрастает структурная неоднородность покрытия, что способствует повышению абразивного фреттинг-изнашивания;

- с уменьшением амплитуды колебаний и увели-

Nº3 2015

чением нагрузки происходит снижение относительного перемещения контактирующих тел и вероятности удаления твердых продуктов изнашивания в виде оксидов из зоны трения, что интенсифицирует абразивное изнашивание.

Таким образом, усиление отрицательного влияния структурных неоднородностей (фазы Ni₃P) после термообработки покрытий (при снижении нагрузки и концентрации SiC) на фреттингизнашивание поверхностей трения можно объяснить уменьшением предварительного смещения и увеличением длины участка пути внешнего трения.

При фреттинг-изнашивании под действием сил трения кристаллическая решетка поверхностных слоев при циклических тангенциальных смещениях расшатывается и разрушается [17]. Процесс разрушения представляет собой диспергирование поверхности без удаления продуктов изнашивания. Оторвавшиеся частицы металла и ювенильные участки поверхности трения подвергаются быстрому окислению кислородом воздуха. Дополнительным источником повреждения поверхностей может стать схватывание, возникающее в местах касания пар трения.

Упрощенная схема процесса фреттингизнашивания в начальной фазе следующая: перемещение и деформация поверхностей под действием переменных касательных напряжений \rightarrow окисление \rightarrow разрушение оксидных пленок \rightarrow обнажение чистого металла и местами схватывание \rightarrow разрушение очагов схватывания и адсорбция кислорода на обнаженных участках.

Образование оксидных пленок на металлической поверхности или продуктов изнашивания в виде оксидов изменяет характер протекания процесса, который начинает определяться не только физико-химическими свойствами материалов пары трения в исходном состоянии, но и природой оксидов и других образовавшихся химических соединений. Окислению металла сопутствует увеличение объема частиц (продуктов изнашивания в виде оксидов), участвующих в контакте, что приводит к местному повышению давления и способствует росту интенсивности изнашивания. Оксиды оказывают абразивное воздействие, которое зависит от прочности сцепления оксидных пленок с основным металлом, твердости оксидов и размеров их частиц в продуктах изнашивания. Твердость оксидов металлов, как правило, больше твердости чистых металлов.

Известно [17], что нагрузка оказывает существенное влияние на предварительное смещение контакта при фреттинге: чем меньше нагрузка, тем меньше предварительное смещение. Чем меньше предварительное смещение, тем больше длина участка пути внешнего трения, на котором происходит удаление продуктов изнашивания из зоны контакта, улучшая условия контактирования. Причем чем больше длина амплитуды колебаний, тем больше путь внешнего трения и лучше условия для удаления продуктов износа из зоны контакта, что уменьшает фреттинг-изнашивание.

При больших нагрузках предварительное смещение увеличивается и, очевидно, становится сопоставимым по величине с амплитудой колебаний. Условия удаления продуктов износа из зоны контакта ухудшаются и становятся практически одинаковыми, поэтому в этих условиях интенсивность фреттинг-коррозии становится практически независимой от амплитуды колебаний.

По результатам исследования (см. табл. 2) в большинстве рассмотренных случаев при фреттинг-изнашивании химическая составляющая проявлялась в виде образования оксидных пленок на поверхности трения, действие механической составляющей при этом было направлено на срез этих пленок. При малых нагрузках (до 5 H) оксидные пленки оказывали сопротивление износу. При приложении нагрузки 10 H и амплитуде сдвига 500 мкм оксидные пленки разрушались и как абразив интенсифицировали изнашивание. При приложении нагрузки 10 H и амплитуде сдвига 100 мкм происходило заедание (сцепление поверхностей трения) и проведение экспериментов не представлялось возможным.

Обсуждение и заключения

Металлографические исследования и микрохимический анализ поверхностей трения и продуктов изнашивания показали, что при фреттингизнашивании независимо от термической обработки и наличия упрочняющей добавки карбида кремния изнашивание исследованных покрытий имеет абразивно-окислительный характер. Усталостные трещины, проходящие через поврежденные поверхности трения перпендикулярно направлению фреттинга, являются характерной особенностью фреттинг-изнашивания.

Установлено, что неоднородность в приповерхностных слоях никель-фосфорных покрытий в виде кристаллической фазы Ni₃P, выделившейся при отжиге, оказывает не столь значительное влияние на фреттинг-изнашивание, как неоднородность в виде твердой добавки SiC. Поэтому наиболее высокой износостойкостью при фреттинг-изнашивании обладает термообработанное никель-фосфорное покрытие без добавок.

ЛИТЕРАТУРА

- Kablov E.N., Muboyadzhyan S.A. Heat-resistant coatings for the high-pressure turbine blades of promising GTES //Russian metallurgy (Metally). 2012. V. 2012. №1. P. 1–7.
- Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Помелов Я.А. Ионно-плазменные защитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей //Конверсия в машиностроении. 1999. №2. С. 42–47.
- Литые лопатки газотурбинных двигателей. Сплавы, технологии, покрытия. 2-е изд. /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука. 2006. 632 с.
- Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Высокотемпературные жаростойкие покрытия и жаростойкие слои для теплозащитных покрытий //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 17–20.
- Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь //Наука и жизнь. 2012. №11. С. 16–21.
- Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Металлы. 2012. №1. С. 5–13.
- Галоян А.Г., Мубояджян С.А., Егорова Л.П., Булавинцева Е.Е. Коррозионностойкое покрытие для защиты деталей ГТД из высокопрочных конструкционных мартенситостареющих сталей на рабочие температуры до 450°С //Труды ВИАМ. 2014. №6. Ст. 03 (viam-works.ru).
- Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 60–70.
- Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.

- Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Луценко А.Н. Ионно-плазменные защитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей //Металлы. 2007. №5. С. 23–34.
- Мубояджян С.А., Александров Д.А., Горлов Д.С. Нанослойные упрочняющие покрытия для защиты стальных и титановых лопаток компрессора ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 3–8.
- Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Стратегические направления развития конструкционных материалов и технологий их переработки для авиационных двигателей настоящего и будущего //Автоматическая сварка. 2013. №10. С. 23–32.
- Мубояджян С.А., Галоян А.Г. Комплексные термодиффузионные жаростойкие покрытия для безуглеродистых жаропрочных сплавов на никелевой основе //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 25–30.
- Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Луценко А.Н. Наноструктурные ионно-плазменные защитные и упрочняющие покрытия для лопаток газотурбинных двигателей //Вопросы материаловедения. 2008. №2 (54). С. 175–187.
- Каблов Е.Н. Современные материалы основа инновационной модернизации России //Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
- Асланян И.Р., Селис Ж.П., Шустер Л.Ш. Влияние добавок карбидов кремния SiC на изнашивание электролитических NiP покрытий //Трение и износ. 2010. Т. 31. №5. С. 353–361.
- 17. Гаркунов Д.Н. Триботехника (конструирование, изготовление и эксплуатация машин). М.: МСХА. 2002. 629 с.
- Эшби М., Джонс Д. Конструкционные материалы. Долгопрудный: Интеллект. 2010. 672 с.