

УДК 621.891

DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-26-31

И.Р. Асланян¹, Л.Ш. Шустер²**ИЗНАШИВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ NiP ПОКРЫТИЙ ПРИ ФРЕТТИНГ-КОРРОЗИИ**

Исследовано изнашивание электролитических никель-фосфорных покрытий (с упрочняющими добавками SiC) в растворе NaCl при фреттинг-коррозии. Испытания проведены при колебаниях с амплитудой 100 и 500 мкм. При трибологических испытаниях выявлен абразивный характер изнашивания всех исследованных покрытий. Введение карбидов кремния в никель-фосфорные покрытия приводит к увеличению количества питтингов при фреттинг-коррозии. В никель-фосфорных покрытиях питтинги распределены равномерно по поверхности трения и имеют не такой множественный характер. С увеличением нагрузки интенсивность изнашивания никель-фосфорных покрытий при фреттинг-коррозии возрастает.

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

The wear of electrolytic nickel-phosphorus coatings (with reinforcing SiC additions) in NaCl solution during fretting corrosion was investigated. The tests were performed under gross slip (500 mm) and small slip (100 mm) conditions. Abrasive wear was detected for all investigated coatings during tribological tests. Silicon carbides addition to the nickel-phosphorus coatings leads to increasing the quantity of pittings by fretting-corrosion. The pittings are distributed uniformly on the friction surface of the nickel-phosphorus coatings and have not such a multiple character. As the load increases, so the nickel-phosphorus coatings wear intensity increases at fretting corrosion.

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

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

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

Введение

Детали авиадвигателей в процессе эксплуатации подвергаются длительному комплексному воздействию нагрузок, высоких температур и агрессивных сред [1–9]. Случаи, когда наряду с механическим истиранием разрушение соприкасающихся материалов обусловлено также химическими процессами, относят к фреттинг-коррозии. В соответствии с ГОСТ 27674–88 принято различать понятия: фреттинг-изнашивание – механическое изнашивание соприкасающихся тел при малых колебательных относительных перемещениях, а также фреттинг-коррозия – коррозионно-механическое изнашивание соприкасающихся тел при малых колебательных относительных перемещениях в условиях воздействия коррозионной среды.

При фреттинг-коррозии в процессе разрушения активно участвуют механическая и химическая составляющие изнашивания, причем химическая активность связана с тем, что металл, находящийся в контакте с коррозионно-активной средой, стремится перейти в энергетически выгодное состояние с меньшим запасом энергии. Таким образом, первопричиной коррозии является термодинамическая неустойчивость системы, состоящей из металла и компонентов окружающей (коррозионной) среды. Обе составляющие процес-

са изнашивания (механическая и химическая) действуют одновременно и влияют друг на друга. Фреттинг-коррозия часто возникает в болтовых, заклепочных, шпоночных, шлицевых и шарнирных соединениях, преимущественно в конструкциях летательных аппаратов [10–15]. В процессе работы эти соединения совершают повторные относительные перемещения, в результате чего происходит механическое разрушение поверхностных оксидных пленок. Соприкасающиеся поверхности при фреттинге, как правило, длительное время не разъединяются, и, следовательно, продукты изнашивания не имеют выхода из зоны контакта. Это усиливает коррозию и изнашивание деталей машин. Обычно коррозия этого типа сопровождается появлением питтингов на контактирующих поверхностях. Оксиды и продукты истирания металла заполняют питтинги, так что они становятся заметными только после удаления этих продуктов.

Совместное воздействие на материал процессов коррозии и фреттинг-изнашивания приводит к значительному повышению степени износа поверхностей и опасности локальных разрушений. Наиболее опасное последствие этих двух факторов – растрескивание деталей вследствие снижения коррозионно-усталостной прочности.

Одним из способов борьбы с фреттинг-коррозией является нанесение защитных покрытий. В ранее выполненных исследованиях [16, 17] по фреттинг-изнашиванию электролитических никель-фосфорных покрытий на воздухе, установлена зависимость интенсивности их изнашивания от наличия карбидов кремния и кристаллической фазы Ni_3P , выделившейся в процессе отжига образцов. Карбид кремния увеличивает твердость композиционных покрытий системы $NiP-SiC$, однако неоднородность в приповерхностных слоях приводит к повышению интенсивности фреттинг-изнашивания. Выделение кристаллической фазы Ni_3P в результате термической обработки приводит к увеличению твердости покрытий и снижению интенсивности их изнашивания.

Движение при фреттинг-коррозии, также как и при фреттинге, осуществляется в разные стороны, и контртело, пройдя заданную амплитуду сдвига, останавливается и начинает движение в противоположную сторону. Остановка движения, а также прерывисто-симметричный цикл нагружения оказывают значительное влияние на трибологические характеристики покрытий.

Целью данной работы является исследование изнашивания электролитических никель-фосфорных покрытий (с упрочняющими добавками SiC) в растворе $NaCl$ при фреттинг-коррозии.

Материалы и методы

Никель-фосфорные покрытия осаждали на стальную подложку в электролитической ванне. Использовали электролит Уотса, содержащий также 20 г/л фосфористой кислоты (H_3PO_3) и суспензию карбида кремния в количестве 0,80 и 200 г/л со средним диаметром частиц 600 нм. Часть образцов подвергали отжигу при $420^\circ C$ в течение 1 ч.

Трибологические испытания проводили по схеме «шар-диск» при нормальном нагружении 1,5 и 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 в растворе $NaCl$ ($pH=5,5$) при $22^\circ C$. Коэффициент трения при проведении испытаний записывали постоянно. Результаты трибологических испытаний представлены как усредненное значение, полученное по трем измерениям для каждого типа покрытия.

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 от 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

Структура никель-фосфорных и композиционных покрытий системы $NiP-SiC$ представлена в работе [16]. Микроструктура никель-фосфорных покрытий имеет сглаженную поверхность с характерным металлическим блеском. Микроструктура композиционных покрытий системы $NiP-SiC$ представляет собой однородную глобулярную структуру серого цвета с внедренными карбидами кремния (SiC) в виде светлых включений.

Типичная поверхность трения покрытий после фреттинг-коррозии в растворе $NaCl$ представлена на рис. 1. Во всех случаях на поверхностях трения покрытий замечены борозды, параллельные направлению движения при фреттинг-коррозии, но они менее выражены и их количество по сравнению с фреттингом на воздухе значительно меньше. Такие борозды характерны для абразивного изнашивания. При фреттинг-коррозии абразивный характер износа замечен на всех исследованных покрытиях. При этом края поверхностей трения имели ровные, четко выраженные границы, тогда как при фреттинг-изнашивании на воздухе границы поверхностей трения исследованных покрытий покрыты оксидными пленками [17]. Продукты износа расположены в некотором удалении от поверхности трения. При фреттинг-коррозии они вымываются из зоны трения, оседают в растворах и не оказывают заметного влияния на процесс изнашивания.

Микроструктура поверхностей трения покрытий после фреттинг-коррозии представлена на рис. 2 и 3. Видно, что основное отличие поверхности трения никель-фосфорных покрытий при фреттинг-коррозии от фреттинг-изнашивания заключается в наличии темных точек – питтингов на поверхности трения покрытий. Питтинговая коррозия представляет собой разрушение, начинающееся от полостей или язв, расположенных на поверхности трения. Такое разрушение поверхности типично для фреттинг-коррозии пассивных металлов при наличии в коррозионной среде ионов-активаторов процесса, в данном случае – хлора и растворенного в воде кислорода. Зарождение питтингов происходит в местах дефектов пассивной пленки (царапины, разрывы) или в ее слабых местах (дефекты строения, границы зерен, неоднородность сплавов и т. п.). Активирующие анионы воздействуют на активные центры пассивирующего слоя. При фреттинг-коррозии такие центры периодически выходят на пассивную по-

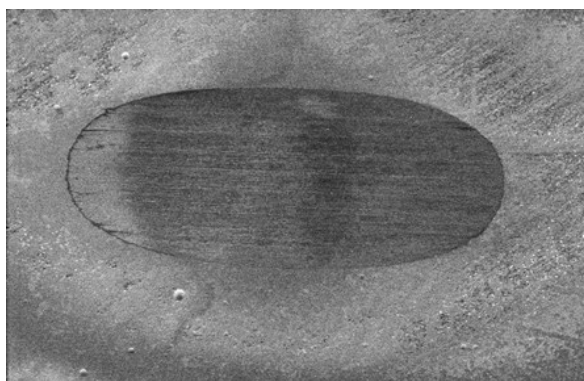


Рис. 1. Поверхность трения покрытий после фреттинг-коррозии

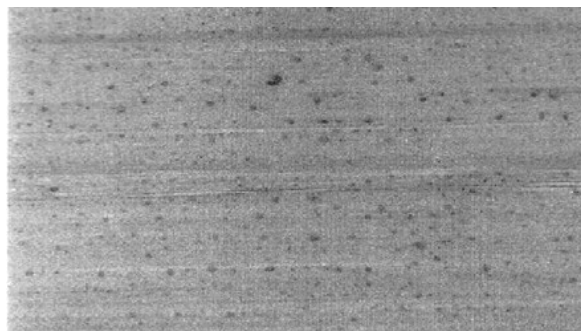


Рис. 2. Микроструктура ($\times 1000$) поверхности трения никель-фосфорных покрытий после термообработки (отжиг)

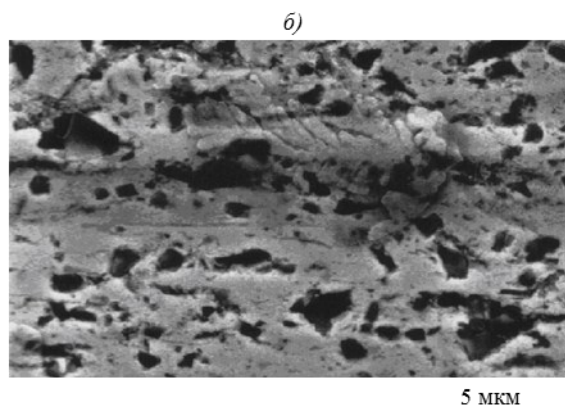
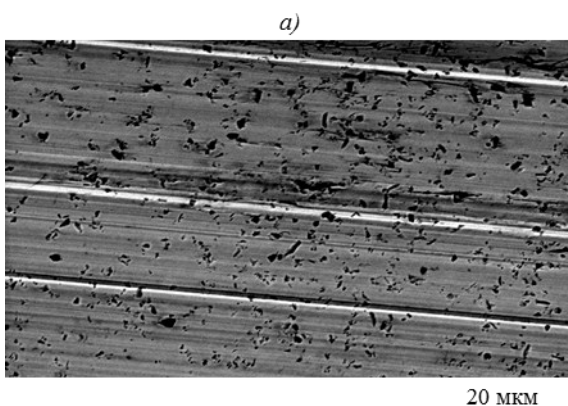


Рис. 3. Микроструктура (а – $\times 1000$; б – $\times 5000$) поверхности трения композиционных покрытий системы NiP–SiC после термообработки (отжиг)

верхность по мере ее растворения, образуя участки с кратковременно повышенной локальной скоростью растворения, которые и могут стать зародышами питтингов. В композиционных покрытиях системы NiP–SiC распространение коррозии начинается также вокруг частиц карбида кремния, внедренных в матрицу (см. рис. 3, а). Причем в местах скопления карбида кремния (при его повышенном (200 г/л) содержании в покрытиях) размеры питтинговой коррозии могут достигать 4 мкм в диаметре (см. рис. 3, б). Детальное исследование изношенных поверхностей термообработанных композиционных покрытий системы NiP–SiC показало, что часть SiC присутствует в зоне трения, а также имеется разветвленная система мелких трещин. Кроме того, видно распространение коррозии в виде питтингов вокруг карбидов кремния, внедренных в матрицу NiP.

Результаты химического анализа поверхностей трения исследованных покрытий при фреттинг-коррозии в растворе NaCl представлены в табл. 1. Химический анализ поверхностей трения никель-фосфорных покрытий не выявил существенных различий между термообработанным и нетермообработанным состоянием. Кислород в незначи-

тельном количестве (1–2% (по массе)) обнаружен лишь в продуктах износа и темных зонах изнашиваемых поверхностей покрытий. У нетермообработанных покрытий в темных зонах кислород присутствовал в количестве ~ 7 –10%, у термообработанных композиционных покрытий системы NiP–SiC кислород обнаружен только в продуктах изнашивания. Продукты износа в процессе фреттинг-коррозии вымывались из зоны трения и крупные частицы оседали в растворе и располагались на некотором удалении от поверхности трения.

Результаты исследования фреттинг-коррозии никель-фосфорных и композиционных покрытий системы NiP–SiC в виде линейной интенсивности изнашивания на одно касание представлены в табл. 2. Видно, что на фреттинг-коррозию исследуемых покрытий в растворе NaCl оказывают влияние их состав и термообработка, а также нагрузка и амплитуда сдвига при фреттинге. Для анализа полученных результатов рассмотрены механические и химические факторы изнашивания при фреттинг-коррозии.

Повышение микротвердости покрытий при термической обработке в результате выделения твердой кристаллической фазы Ni₃P и нано добав-

Таблица 1

Химический состав поверхностей трения никель-фосфорных и композиционных покрытий системы NiP-SiC при фреттинг-коррозии (амплитуда 500 мкм; нагрузка 10 Н; 20000 циклов)

Покрытие	Состояние и область исследования	Содержание элементов, % (по массе)					
		Ni	P	Si	C	O	Al
NiP	Исходное	90,11	9,89	–	–	–	–
	Термообработанное	89,85	10,15	–	–	–	–
	Продукты износа	87,02	10,61	–	–	1,05	1,32
NiP-SiC (80 г/л)	Исходное	80,68	9,53	4,55	3,35	1,90	–
	Темная зона	64,22	11,82	6,41	4,46	10,30	2,80
	Термообработанное	79,46	10,71	3,30	6,52	–	–
NiP-SiC (200 г/л)	Исходное	81,31	8,30	5,16	3,24	1,99	–
	Темная зона	33,23	8,90	33,41	17,95	6,50	–
	Термообработанное	75,88	9,48	5,80	8,85	–	–
NiP-SiC (200 г/л)	Продукты износа	42,58	10,72	22,46	21,03	1,98	1,14

Таблица 2

Приведенная интенсивность ($k \cdot 10^{-5}$) линейного износа покрытий при фреттинг-коррозии

Покрытие	Нагрузка, Н	Значения свойств покрытий					
		в исходном состоянии			после термообработки		
		микротвердость H_{μ}	амплитуда, мкм		микротвердость H_{μ}	амплитуда, мкм	
100	500		100	500			
NiP	1	580	2,80	2,68	1090	2,73	2,30
	5		4,85	6,50		4,45	5,50
	10		–	10,20		–	7,03
NiP-SiC (80 г/л)	1	700	4,83	3,75	1150	6,25	3,68
	5		5,25	6,75		8,50	5,68
	10		–	7,70		–	9,40
NiP-SiC (200 г/л)	1	730	5,35	3,75	1450	5,40	3,70
	5		6,50	5,90		7,25	7,13
	10		–	9,18		–	9,50

ки карбида кремния способствует снижению интенсивности изнашивания при фреттинг-коррозии. Известно также [18], что термообработка никель-фосфорных покрытий повышает их структурную неоднородность, вызванную выделением кристаллической фазы Ni_3P . Повышает структурную неоднородность покрытий и введение нано добавок карбида кремния. Указанные факторы способствуют повышению изнашивания при фреттинг-коррозии. В результате термообработка при идентичных условиях нагружения практически не влияет на фреттинг-коррозию.

Известно [19], что нагрузка увеличивает абразивное изнашивание подвижного фрикционного контакта. С возрастанием нагрузки увеличиваются плотность контакта и предварительное смещение при фреттинге [20], что снижает вероятность попадания химически активной среды в зону контакта и величину химической составляющей фреттинг-коррозии. Очевидно, что первый фактор является преобладающим (см. табл. 2).

Амплитуда сдвига (A) фрикционного контакта оказывает неоднозначное влияние на фреттинг-коррозию. Если величина амплитуды сопоставима с предварительным смещением, то, с одной стороны, уменьшается вероятность попадания химиче-

ски активной среды в зону трения, что снижает величину химической составляющей фреттинг-коррозии, с другой стороны – заблокированные в зоне трения твердые продукты изнашивания увеличивают механическую составляющую фреттинг-коррозии.

Если величина амплитуды больше величины предварительного смещения, то улучшаются условия для попадания химически активной среды в зону трения, способствующие увеличению химической составляющей изнашивания. При этом улучшаются условия для удаления (вымывания раствором) продуктов изнашивания из зоны трения, что уменьшает механическую составляющую фреттинг-коррозии.

Вышеуказанные факторы, очевидно, оказывают также и совместное влияние на интенсивность фреттинг-изнашивания. Например, при различных составах никель-фосфорных покрытий и величине амплитуды колебаний (в сопоставимых условиях нагружения) фреттинг-коррозия практически не зависит от термической обработки (за исключением покрытий системы NiP-SiC (80 г/л) при $A=100$ мкм).

Добавка SiC (независимо от концентрации в исследованном диапазоне) увеличивает интенсивность изнашивания композиционных электроли-

тических покрытий при фреттинг-коррозии приблизительно в 1,5 раза только при малых нагрузках. При больших нагрузках наличие и концентрация SiC не оказывают заметного влияния на фреттинг-коррозию никель-фосфорных покрытий.

Степень влияния амплитуды колебаний на фреттинг-коррозию покрытий зависит, в основном, от величины нагрузки: при малой нагрузке с увеличением амплитуды (независимо от состава покрытия и термообработки) интенсивность фреттинг-коррозии уменьшается; при более высоких нагрузках интенсивность фреттинг-коррозии практически не зависит от амплитуды колебаний.

При фреттинг-коррозии, как и при фреттинг-изнашивании, под действием сил трения кристаллическая решетка поверхностных слоев при циклических тангенциальных смещениях расшатывается и разрушается [19]. Процесс разрушения представляет собой диспергирование поверхности без удаления продуктов изнашивания. Оторвавшиеся частицы металла и ювенильные участки поверхности трения подвергаются быстрому окислению.

Упрощенная схема процесса фреттинг-коррозии в начальной фазе такова: перемещение и деформация поверхностей под действием переменных касательных напряжений → разрушение пассивирующей пленки → коррозия → обнажение чистого металла и возникновение питтингов → разрушение.

При фреттинг-коррозии разрушение поверхностей трения покрытий происходило следующим образом: химическая составляющая изнашивания (коррозия) проявлялась в виде питтингов или разъедания поверхности вокруг карбидов кремния, т. е. процесс разрушения был направлен вглубь покрытия, а механическая составляющая изнашивания заключалась в послойном срезе разрушенных слоев покрытия. 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 Н) оксидные пленки оказывали сопротивление износу. При приложении нагрузки 10 Н оксидные пленки разрушались и как абразив интенсифицировали изнашивание.

Полученные результаты исследований указывают на то, что механические факторы при фреттинг-коррозии оказывают преобладающее влияние на процесс изнашивания по сравнению с влиянием химических факторов. На это указывает и идентичный характер влияния различных параметров трения – нагрузки, амплитуды сдвига, термообработки и состава покрытий – на интенсив-

ность изнашивания как при фреттинг-изнашивании, так и при фреттинг-коррозии. Например, если при концентрации SiC 80 г/л интенсивность фреттинг-изнашивания покрытия максимальна [17], то при этой же концентрации максимальна и фреттинг-коррозия покрытия.

Исключительное влияние добавок SiC (концентрацией 80 г/л) при амплитуде колебаний 100 мкм, повышающих фреттинг-коррозию термообработанного никель-фосфорного покрытия, можно объяснить неблагоприятным сочетанием состава покрытия и условий трения, увеличивающих механическую составляющую изнашивания при фреттинг-коррозии.

Практическую независимость фреттинг-коррозии от термообработки можно объяснить существенным влиянием химической составляющей изнашивания, которая, очевидно, не зависит от термообработки покрытия и определяется исключительно составом основы покрытия.

Этим же можно объяснить отсутствие заметного влияния при больших нагрузках добавки SiC и ее концентрации на интенсивность фреттинг-коррозии никель-фосфорных покрытий. При малых нагрузках наличие при фрикционном контакте твердых добавок SiC улучшает условия проникновения коррозионной среды в зону трения, что увеличивает химическую составляющую изнашивания и интенсивность фреттинг-коррозии.

Обсуждение и заключения

Металлографические исследования и микрохимический анализ поверхностей трения и продуктов изнашивания показали, что при фреттинг-коррозии в среде NaCl образование оксидов никеля весьма затруднено (они обнаружены лишь фрагментарно в темных зонах).

Наличие небольших борозд и питтингов на поверхностях трения покрытий свидетельствует об абразивно-химическом характере процесса фреттинг-коррозии. Увеличивают абразивную составляющую изнашивания твердые добавки SiC, высвобождающиеся из покрытия при образовании питтингов. Термическая обработка покрытий практически не изменяет интенсивности фреттинг-коррозии.

Многие факторы процесса трения (термообработка покрытий, концентрация твердых добавок, давление на контакте, амплитуда сдвига) оказывают самостоятельное и совместное влияние на интенсивность изнашивания покрытий при фреттинг-коррозии. Наименьшую интенсивность изнашивания при фреттинг-коррозии в среде хлористого натрия обеспечивает термообработанное никель-фосфорное покрытие без добавки SiC.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь //Наука и жизнь. 2012. №11. С. 16–21.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №8. С. 7–17.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России //Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
8. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Металлы. 2012. №1. С. 5–13.
9. 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°C //Труды ВИАМ. 2014. №6. Ст. 03 (viam-works.ru).
10. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №8. С. 60–70.
11. Литые лопатки газотурбинных двигателей. Сплавы, технологии, покрытия. 2-е изд. /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука. 2006. 632 с.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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. Асланян И.Р., Селис Ж.П., Шустер Л.Ш. Влияние добавок карбидов кремния SiC на фреттинг-изнашивание электролитических NiP покрытий //Трение и износ. 2011. Т. 32. №2. С. 30–35.
18. Эшби М., Джонс Д. Конструкционные материалы. Долгопрудный: Интеллект. 2010. 672 с.
19. Мышкин Н.К., Петроковец М.И. Трение, смазка, износ. Физические основы и технические приложения трибологии. М.: Физматлит. 2007. 368 с.
20. Максак В.И. Предварительное смещение и жесткость механического контакта. М.: Наука. 1975. 60 с.