

Українець М.С.

Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАНУ,
м. Київ, Україна
E-mail: maximukrainets22@gmail.com

**ЗАКОНОМІРНОСТІ НАНЕСЕННЯ
ТА ЗНОШУВАННЯ ЕЛЕКТРОІСКРОВИХ
ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ «NiAl-CrB₂»**

УДК 541.123; 669.058; 629.045

NiAl має значний науковий інтерес як електродний матеріал для отримання жаростійких покриттів методом електроіскрового легування (ЕІЛ). Для підвищення зносостійкості таких покриттів доцільним є введення в об'єм інтерметаліду часток дибориду хрому. За допомогою гарячого пресування було отримано електроди системи «NiAl-CrB₂» із 15-45 мас.% домішок CrB₂. Був встановлений вплив кількості дибориду хрому на технологічні параметри процесу легування. Швидкість зношування отриманих покриттів була визначена при температурі T = 500 °C за схемою «rip-on-disc». Показано, що введення CrB₂ до NiAl призводить до значного зростання зносостійкості інтерметаліду. Було досліджено доріжки тертя та встановлено закономірності зношування отриманих покриттів.

Ключові слова: ЕІЛ, інтерметалід, NiAl, диборид, CrB₂, високотемпературне тертя, зносостійкість.

Вступ

Електроіскрове легування (ЕІЛ) – процес нанесення матеріалу плавкого електроду на електропровідну підкладку за допомогою пульсуючої електричної дуги, яка характеризується короткотривалими імпульсами з великою силою струму [1]. Основним напрямком застосування ЕІЛ є нанесення зносотривалих корозійностійких покриттів [2]. Матеріали на базі Ni та його сполук, в тому числі алюмініду нікелю (NiAl), мають значний науковий інтерес, як електродний матеріал для електроіскрового легування [1 - 3].

Порівняно із жароміцними сплавами на основі Ni (Hastelloy, Inconel, Waspaloy, Rene, ХН65МВ, ЖС26), що призначені для виготовлення деталей газотурбінних двигунів (ГТД), алюмінід нікелю має низьку густину та високу температуру плавлення, окиснювальну та корозійну стійкість, що забезпечило його широке використання в авіапромисловості у якості захисних покриттів для елементів ГТД. Проте, застосування NiAl як високотемпературного зносостійкого матеріалу є обмеженим внаслідок росту його пластичності при підвищених температурах [4, 5]. Наслідком пластичної деформації інтерметаліду є руйнація плівки Al₂O₃, яка утворюється на поверхні алюмініду нікелю в процесі його окиснення під впливом високих температур та запобігає схоплюванню поверхонь компонентів пари тертя [5]. Це призводить до реалізації адгезійного механізму зношування. З метою підвищення зносостійкості інтерметаліду дисперсно армується тугоплавкими сполуками, які забезпечують його міцність і жорсткість при підвищенні температури та виконують роль зносостійкої фази [4 - 9].

Базуючись на результатах попередніх досліджень газотермічних композиційних покриттів систем NiAl-MeB₂ [7 - 9] диборид хрому був обраний у якості армуючої фази електродів для електроіскрових покриттів на базі NiAl. Введення CrB₂ підвищує міцність і жорсткість покриття, запобігаючи руйнації оксидних плівок на поверхні. Завдяки цьому реалізується окиснювальний механізм зношування. Метою даної роботи є дослідження закономірностей процесу нанесення та зношування електроіскрових покриттів на базі NiAl з домішками CrB₂ в концентраційному діапазоні 15 – 45 % (тут і далі вміст надається в масових відсотках).

Таблиця 1

Режими нанесення ЕІЛ покриттів установки «Alier-52»

Режим нанесення	Параметри режиму				
	тривалість імпульсу струму, мкс ± 20 %	амплітуда імпульсу струму, А ± 20 %	енергія імпульсу струму, Дж	частота повторення імпульсу, Гц	частота вібрації тримача електродів, Гц
1	20	200	0,045	100	600
2	40	200	0,09	100	600
3	80	200	0,29	100	600
4	170	200	0,61	100	600
5	350	200	1,26	100	600
6	700	200	2,52	100	600
7	1400	200	5,0	100	600

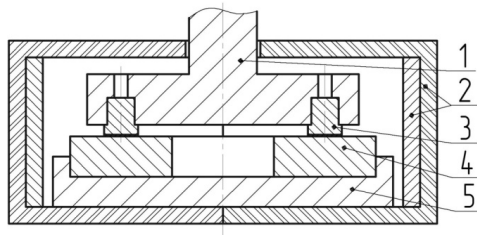


Рис. 1 – Схема установки для високотемпературного триботестування:

- 1 – фіксатор зразків (рухомий);
- 2 – нагрівальний елемент із захисним кожухом;
- 3 – зразок із ЕІЛ покриттям;
- 4 – контр-тіло;
- 5 – фіксатор контр-тіла (нерухомий)

Експериментальна частина

Електродні матеріали були отримані шляхом змішування вихідних порошків NiAl та CrB₂ у кількості 15%, 30% та 45% з подальшим гарячим пресуванням при $T = 1400$ °С. Із спресованих заготовок було вирізано електроди у вигляді паралелепіпедів із розмірами $3 \times 4 \times 36$ мм. У якості підкладок для дослідження кінетики приросту маси катоду у процесі легування використовувалися куби із довжиною сторони 10 мм, виготовлені із сталі 20 [10]. Кінетика приросту маси катоду та ерозії аноду визначалася шляхом зважування підкладки та електроду після кожної хвилини нанесення покриття на аналітичних вагах ВЛР-200.

Для нанесення ЕІЛ покриттів використовувалася установка «Alleg-52». Режими роботи установки приведені в таблиці 1. Основними критеріями вибору режиму нанесення електроіскрових покриттів в даній роботі були рівномірний приріст покриття по всій площі підкладки та висока продуктивність процесу. В результаті досліджень, проведених заздалегідь, було встановлено, що для NiAl оптимальним є 4 режим, а для розроблених композиційних матеріалів – 7.

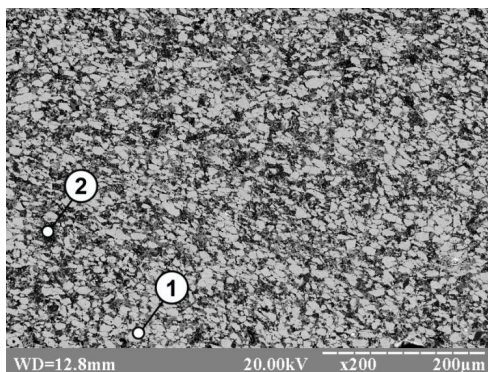


Рис. 2 – Мікροструктура електроду NiAl-30% CrB₂:

- 1 – NiAl;
- 2 – CrB₂

Розроблені покриття були нанесені на стержні $\varnothing 5 \times 15$ мм, виготовлені зі сталі 20, для дослідження їх зносостійкості за схемою «pin-on-disc» (рис. 1). Триботестування проводилося при температурі 500 °С. Інші параметри процесу – тиск в зоні контакту $P = 2$ МПа, швидкість $V = 1,5$ м/с, дистанція тертя $S = 1000$ м. У якості контр-тіл використовувалися диски $\varnothing 40$ мм з покриттям NiAl.

Металографічний та мікрорентгеноспектральний аналіз поверхонь тертя розроблених покриттів проводився на мікроскопі РЕМ-106 И.

Результати та обговорення

Електроди, отримані шляхом гарячого пресування порошків NiAl та CrB₂ мають характерну для дисперсно армованих матеріалів структуру – диборид хрому рівномірно розподілений по всьому об'єму інтерметаліду. На рис. 2 наведена мікροструктура електродного матеріалу NiAl-30% CrB₂.

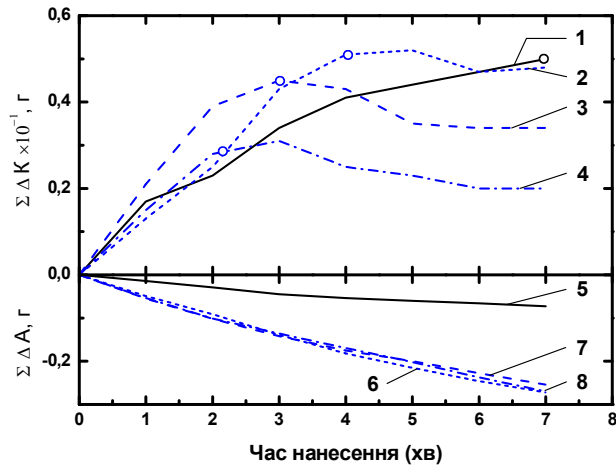


Рис. 3 – Кінетика трансферу матеріалу під час легування:
 - приріст маси катоду ($\Sigma\Delta C$):
 1 – NiAl; 2 – NiAl-15% CrB₂; 3 – NiAl-30% CrB₂; 4 – NiAl-45% CrB₂;
 - ерозія аноду ($\Sigma\Delta A$):
 5 – NiAl; 6 – NiAl-15% CrB₂; 7 – NiAl-30% CrB₂; 8 – NiAl-45% CrB₂.

При легуванні сталевго зразку електродом на базі NiAl спостерігається плавне збільшення його маси протягом 7 хвилин (рис. 3, крива 1). Під час нанесення покриття NiAl-15% CrB₂ приріст катоду ($\Sigma\Delta K$) зростає до значення 0,52 г (рис. 3, крива 2), після чого плавно зменшується протягом 2 хвилин і стабілізується. Із збільшенням кількості дихориду хрому до 30 % та 45 % спад росту маси катоду спостерігається на 3 та 2 хвилини відповідно (рис. 3, криві 3 і 4).

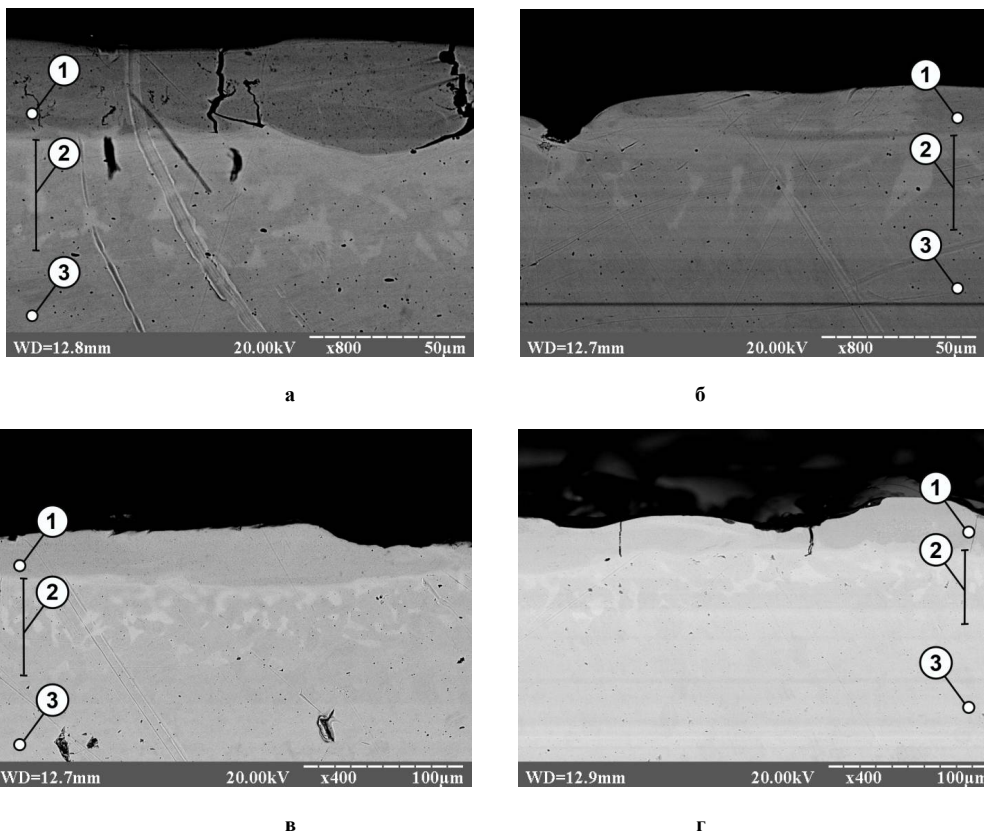


Рис. 4 – Мікроструктура електроіскрових покриттів:
 1 – покриття;
 2 – перехідна зона;
 3 – підкладка;
 а – NiAl; б – NiAl-15% CrB₂;
 в – NiAl-30% CrB₂; г – NiAl-45% CrB₂

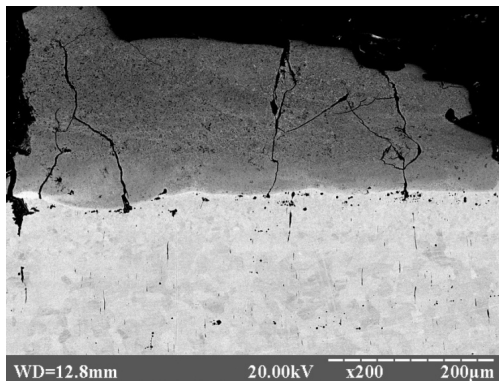


Рис. 5 – Мікроструктура покриття NiAl-30% CrB₂ після 7 хвилин нанесення

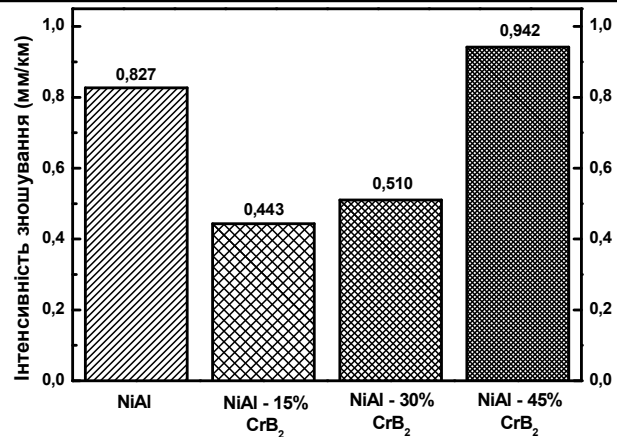


Рис. 6 – Інтенсивність зношування електроіскрових покриттів

Базуючись на результатах аналізу кінетики масоперенесення отримано електроіскрові покриття. Час нанесення NiAl та композиційних матеріалів із 15 %, 30 % та 45 % CrB₂ становив 7, 4, 3 та 2 хвилини відповідно. Отримані електроіскрові покриття характеризуються щільністю в діапазоні 70 – 80 % та присутністю перехідної зони глибиною близько 30 мкм, що являє собою сталь, леговану Ni, Al та Cr (рис. 4, а - г, ділянка 2).

Покриття NiAl характеризується численними тріщинами, що зароджуються в перехідній зоні і прямують в напрямку приросту покриття (рис. 4, а). Основною причиною утворення тріщин, очевидно, є залишкові напруження, як наслідок великої різниці коефіцієнтів термічного розширення NiAl ($18 \dots 22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [4] та сталі ($12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [10]. Введення до складу NiAl дибориду хрому у кількості 15 % та 30 % запобігає утворенню тріщин шляхом релаксації вищезгаданих напружень (рис. 4, б, в). Збільшення вмісту CrB₂ до 45 % зменшує міцність зв'язку інтерметалічної матриці з тугоплавкою сполукою, що негативно впливає на запобігання утворенню тріщин (рис. 4, г).

З метою дослідження явища зменшення приросту маси катоду при збільшенні часу нанесення покриття проведено мікроаналіз покриття NiAl – 30% CrB₂, отриманого після 7 хвилин електроіскрового легування сталеві заготовки (рис. 5).

Покриття характеризується високою товщиною (150 – 200 мкм), низькою суцільністю та великою кількістю тріщин, які, зароджуються в перехідній зоні. Причиною їх утворення, очевидно, є залишкові напруження, що накопичуються протягом процесу нанесення. Після 3-ї хвилини легування тріщини розвиваються і скупчуються, утворюючи межі розділу, по яким відбувається поділ покриття на фрагменти з подальшою його руйнацією. Інтенсивність руйнування зростає з 3 хвилини нанесення і досягає максимуму на 5 хвилині, коли маса електродного матеріалу, що переноситься дорівнює масі покриття, яке руйнується одночасно протягом того ж періоду. Таким чином, для проведення трибодосліджень були виготовлені зразки шляхом легування торців сталевих стержнів електродами на базі NiAl та композиційних матеріалів із 15%, 30% та 45% CrB₂ протягом 7, 4, 3 та 2 хвилин відповідно.

Отримані покриття було апробовано шляхом визначення їх зносостійкості при температурі 500 °C за схемою «pin-on-disc». Згідно з результатами (рис. 6), введення до складу інтерметаліду 15 % та 30 % дибориду хрому підвищує зносостійкість покриттів на базі NiAl до двох разів у порівнянні з вихідним інтерметалідом.

При терті покриття NiAl реалізується адгезійний механізм зношування. Під впливом високої температури та навантажень у зоні тертя захисна оксидна плівка Al₂O₃, яка утворюється на поверхні алюмініду нікелю, руйнується, що призводить до схоплювання матеріалу контр-тіла з покриттям (рис. 7, а, фаза 1). Внаслідок цього переважна частина поверхні доріжки тертя покрита матеріалом, перенесеним з контр-тіла (рис. 7, а, фаза 2). Введення до складу інтерметаліду дибориду хрому в кількості 15 % та 30 % підвищує міцність та жорсткість покриття, що позитивно впливає на збереження та формування захисних оксидних плівок на його поверхні. В даному випадку відбувається трансформація адгезійного механізму зношування на окиснювальний. Доріжка тертя являє собою початкове покриття (Рис. 7, б, в, фаза 1) із одиничними зонами переносу продуктів тертя (рис. 7, б, в, фаза 2).

Основним механізмом зношування матеріалу NiAl-45% CrB₂ являється руйнація покриття (Рис. 7, г, фаза 1) внаслідок розвитку тріщин, що мають вихід на поверхню. В даних тріщинах накопичуються продукти тертя (Рис. 7, г, фаза 2), які працюють як клин, що сприяє поширенню тріщин в об'ємі покриття з подальшим відколюванням його частин.

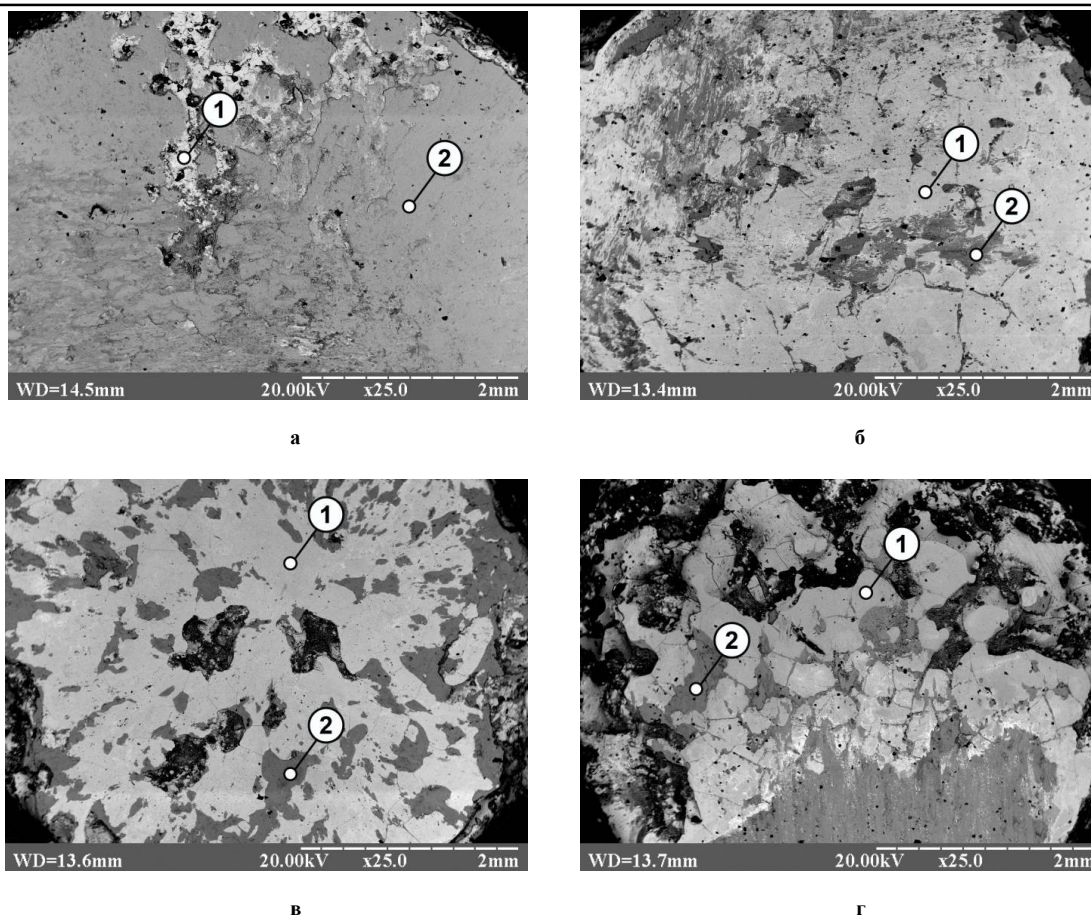
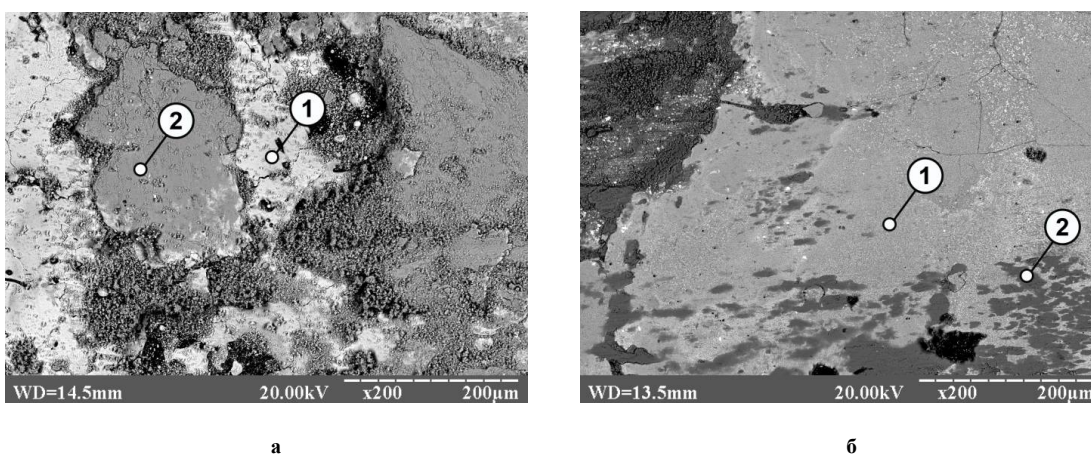


Рис. 7 – Мікроструктура поверхонь тертя електроіскрових покриттів, $\times 25$,
 1 – покриття; 2 – продукти тертя:
 а – NiAl; б – NiAl-15% CrB₂;
 в – NiAl-30% CrB₂; г – NiAl-45% CrB₂

Мікроструктура доріжки тертя NiAl складається з двох основних фаз – конгломерованих та дрібних продуктів тертя (рис. 8, а, фаза 2), що приєдналися до власне самого покриття (рис. 8, а, фаза 1). Продукти тертя утворені, в основному, дрібними частками інтерметаліду, який, в даному випадку, є матеріалом покриття та контр-тіла, а також фрагментами зруйнованих оксидних плівок на базі Ni та Al.

В процесі тертя NiAl-15(30)% CrB₂ продукти тертя утворюють на поверхні композиційного покриття (рис. 8, б, в, фаза 1) плівкоподібні нашарування (рис. 8, б, в, фаза 2). В даному випадку мікроаналізатор, окрім вищезгаданих складових продуктів трибосинтезу, реєструє наявність оксидних плівок на базі Cr та B.

Для покриття NiAl-45% CrB₂ характерним є накопичення часток продуктів тертя у поверхневих дефектах (рис. 8, г, фаза 2).



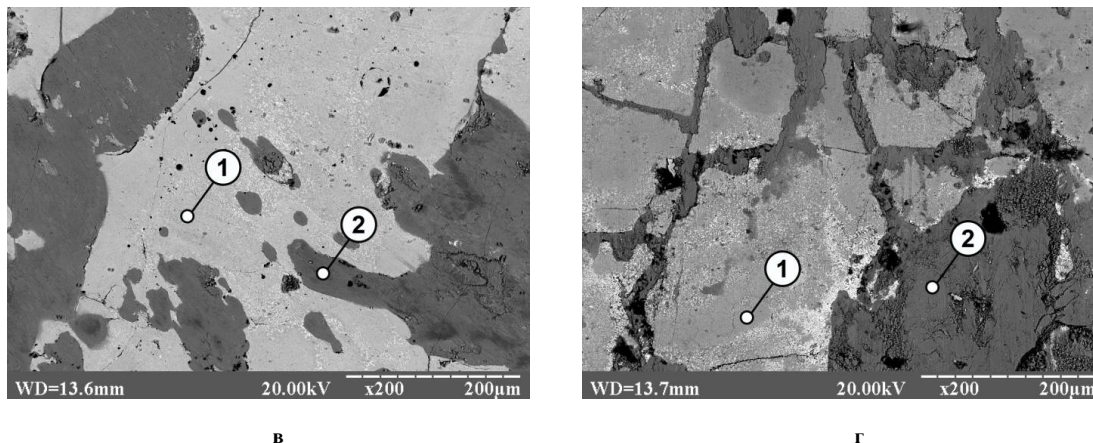


Рис. 8 – Мікроструктура поверхонь тертя електроіскрових покриттів, $\times 200$,
 1 – покриття; 2 – продукти тертя:
 а – NiAl; б – NiAl-15% CrB₂;
 в – NiAl-30% CrB₂; г – NiAl-45% CrB₂

Висновки

Базуючись на результатах проведеного дослідження можна зробити наступні висновки:

1. Введення армуючої фази до складу інтерметаліду підвищує його міцність та жорсткість, трансформуючи адгезійний механізм зношування покриття NiAl на окиснювальний для NiAl-15(30)% CrB₂, що робить даний інтерметалід придатним для використання у високотемпературних вузлах тертя.
2. Додавання CrB₂ у кількості 15 % та 30 % до складу електродного матеріалу запобігає утворенню та розповсюдженню тріщин в отриманих покриттях і підвищує їх зносостійкість.
3. Введення 45% дибориду хрому до складу NiAl погіршує кінетику приросту маси катоду у процесі легування та знижує опір отриманого покриття до зародження і розповсюдження тріщин, які негативно впливають на його цілісність та зносостійкість.

Література

1. Xie, Y.J. Epitaxial MCrAlY coating on a Ni-base superalloy produced by electrospark deposition / Y.J. Xie, M.C. Wang // Surf. Coatings Technol. – 2006. – № 201. – С. 3564–3570.
2. Xie, Y.J. Isothermal oxidation behavior of electrospark deposited MCrAlX-type coatings on a Ni-based superalloy / Y.J. Xie, M.C. Wang // J. Alloys Compd. – 2009. – № 480. – С. 454–461.
3. Liang, J. Hot corrosion resistance of electrospark-deposited Al and Ni Cr coatings containing dispersed Y₂O₃ particles / J. Liang, W. Gao, Z. Li, Y. He // Mater. Lett. – 2004. – № 58. – С. 3280–3284.
4. Miracle, D.B. NiAl and its Alloys / D.B. Miracle, R. Darolia // Structural Applications of Intermetallic Compounds. – New York: John Wiley & Sons, 2000. – С. 55 – 74.
5. Guo, J. Wear properties of NiAl based materials / J. Guo, Z. Wang, L. Sheng, L. Zhou, C. Yuan, Z. Chen, L. Song // Prog. Nat. Sci. Mater. Int. – 2012. – № 22. – С. 414–425.
6. Hawk, J.A. Abrasive wear behavior of NiAl and NiAl-TiB₂ composites / J.A. Hawk, D.E. Alman // Wear. – 1999. – № 225-229. – С. 544–556.
7. Umanskyi, O. Physical-Chemical Interaction in NiAl-MeB₂ Systems Intended for Tribological Applications / O. Umanskyi, O. Poliarus, M. Ukrainets, M. Antonov // Welding Journal. – 2015. – 94. – С. 225–230.
8. Уманский, А.П. Влияние добавок тугоплавких боридов на механизмы изнашивания плазменных покрытий на основе интерметаллида NiAl / А.П. Уманский, Е.Н. Полярус, М.С. Украинец, А.Д. Костенко // Проблеми трибології. – 2014. – № 1. – С. 46–52.
9. Umanskyi, O. Effect of ZrB₂, CrB₂ and TiB₂ Additives on the Tribological Characteristics of NiAl-Based Gas-Thermal Coatings / O. Umanskyi, O. Poliarus, M. Ukrainets, I. Martsenyuk // Key Eng. Mater. – 2014. – № 604. – С. 20–23.
10. Зубченко, А.С., Колосков, М.М., Каширский, Ю.В. и др. Марочник сталей и сплавов – М.: Машиностроение, 2003. – 784 с.

Поступила в редакцію 11.05.2016

Ukrainets M. Regularities of Deposition and Wear of Electrospark Deposited Coatings of NiAl-CrB₂ System.

NiAl has considerable scientific interest as an electrode material for heat-resistant coatings obtaining using electrospark alloying. Chromium diboride reinforcing additive introducing into intermetallic in order to improve the wear resistance of such coatings is reasonable. The electrodes of the NiAl-CrB₂ system with 15-45 wt.% of chromium diboride additives were obtained by hot pressing. The influence of the CrB₂ additive amount on the technological parameters of the alloying process was studied. The wear rate of the obtained coatings was determined by «pin-on-disc» scheme at T = 500° C. It was shown that the CrB₂ introduction into NiAl leads to a significant increase of intermetallic wear resistance. Worn surfaces were studied and the regularities of obtained coating wear were determined.

Keywords: ESA, intermetallic, NiAl, diboride, CrB₂, high-temperature sliding, wear resistance.

References

1. Xie, Y.J., Wang, M.C. Epitaxial MCrAlY coating on a Ni-base superalloy produced by electrospark deposition, *Surf. Coatings Technol.*, 2006, No 201, pp. 3564–3570.
2. Xie, Y.J., Wang, M.C. Isothermal oxidation behavior of electrospark deposited MCrAlX-type coatings on a Ni-based superalloy, *J. Alloys Compd.*, 2009, No 480, pp. 454–461.
3. Liang, J., Gao, W., Li, Z., He, Y. Hot corrosion resistance of electrospark-deposited Al and Ni Cr coatings containing dispersed Y₂O₃ particles, *Mater. Lett.*, 2004, No 58, pp. 3280–3284.
4. Miracle, D.B., Darolia, R. NiAl and its Alloys, *Structural Applications of Intermetallic Compounds*, New York: John Wiley & Sons, 2000, pp. 55 – 74.
5. Guo, J., Wang, Z., Sheng, L., Zhou, L., Yuan, C., Chen, Z., Song, L. Wear properties of NiAl based materials, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 2012, No 22, pp. 414–425.
6. Hawk, J.A., Alman, D.E. Abrasive wear behavior of NiAl and NiAl–TiB₂ composites, *Wear*, 1999, No 225-229, pp. 544–556.
7. Umanskyi, O., Poliarus, O., Ukrainets, M., Antonov, M. Physical-Chemical Interaction in NiAl-MeB₂ Systems Intended for Tribological Applications, *Welding Journal*, 2015, No 94, pp. 225–230.
8. Umanskyi, A.P., Poliarus, E.N., Ukrainets, M.S., Kostenko, A.D. Vliyanie dobavok tugoplavkih boridov na mehanizmy iznashivaniya plazmennih pokrytij na osnove intermetallida NiAl, *Problems of Tribology*, 2014, No 1, pp. 46–52.
9. Umanskyi, O., Poliarus, O., Ukrainets, M., Martsenyuk, I. Effect of ZrB₂, CrB₂ and TiB₂ Additives on the Tribological Characteristics of NiAl-Based Gas-Thermal Coatings, *Key Eng. Mater.*, 2014, No 604, pp. 20–23.
10. Zubchenko, A.S., Koloskov, M.M., Kashirskij, Ju.V. i dr. *Marochnik stalej i splavov*. Moskva: Mashinostroenie, 2003. 784 p.