



ГАЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ТВЕРДЫЕ СМАЗКИ, ДЛЯ РАБОТЫ В УСЛОВИЯХ СУХОГО ТРЕНИЯ И ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР

А. Ю. ТУНИК, канд. техн. наук (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Представлены результаты исследования композиционных порошков с твердыми смазками систем FeCr–TiC–Mo–C и Cr₂O₃–TiO₂–CaF₂, а также газотермических покрытий триботехнического назначения. Определены условия газотермического напыления, обеспечивающие получение плотных покрытий с высокой адгезионной и когезионной прочностью, при достаточно равномерном распределении твердой смазки по сечению.

Ключевые слова: газотермические покрытия, структура, фазовые превращения, твердые смазки, коэффициент трения, износостойкость, трение без смазки

Более 80 % средств, затрачиваемых на ремонт оборудования, используется для восстановления узлов трения. Долговечность их безремонтной эксплуатации находится в прямой зависимости от выбранного материала и конструктивного исполнения узлов.

Важным направлением в современной технике стало создание антифрикционных материалов, способных работать без смазки, поскольку отказ от нее существенно упрощает конструкции машин, облегчает их обслуживание, особенно в области низких и высоких температур, повышает надежность.

Одним из эффективных способов решения данной проблемы является применение защитных покрытий с антифрикционными свойствами. В этом случае создается комбинированный материал, в котором должны сочетаться необходимые прочностные свойства основы и высокая стойкость внешнего слоя (покрытия) в условиях воздействия внешней среды и контактных нагрузок.

Газотермическое напыление (ГТН) — перспективный способ нанесения защитных покрытий с антифрикционными свойствами, важной особенностью которого является возможность управления составом, структурой и свойствами покрытий путем применения различных порошковых композиций в виде механических смесей или композиционных порошков (КП), в качестве которых могут выступать металлы, сплавы, оксиды, бескислородные тугоплавкие соединения и твердые смазки (графит, нитрид бора, дисульфид молибдена, фтористый кальций и др.) [1–3].

В статье описываются исследования КП, в состав которых входят твердые смазки, а также результаты разработки и изучения многокомпонентных покрытий из этих порошков триботехнического назначения.

При проведении исследований применяли металлографию, микродюрометрию, рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), Оже-спектроскопию. Значения микротвердости являются интег-

ральной характеристикой материала покрытий, поскольку измерить микротвердость отдельных структурных составляющих в ряде случаев не представляется возможным из-за их малых размеров. Сведения о фазовом составе и равномерности распределения твердой смазки по объему покрытия устанавливаются путем сопоставления результатов РСФА и РСМА.

Исследования антифрикционных свойств покрытий выполняли на триботехническом комплексе, аналоге зарубежного «pin-on-disk» по ASTM 99-90. В качестве твердых смазочных материалов были выбраны графит и фтористый кальций. Графит — традиционный материал со слоистой структурой. В условиях ГТН он не плавится, легко сублимирует и выгорает, поэтому может быть введен в объем покрытия только в составе КП [4]. Фтористый кальций — коррозионноустойчивый материал, предназначенный для работы при повышенных температурах [5, 6]. Он является наиболее технологичной твердой смазкой для нанесения способами ГТН, поскольку плавится при 1418 °С без разложения, не подвержен активному окислению с образованием нежелательных продуктов и может быть использован как в составе механических смесей, так и в виде КП.

КП, в состав которых входили твердые смазки, были изготовлены с использованием способа самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В табл. 1 приведены композиции этих материалов и их фазовый состав.

В КП FeCr–TiC–Mo–C, содержащем в качестве твердой смазки графит, роль пластичной составляющей играет FeCr; TiC является тугоплавкой твердой добавкой; молибден вводили для увеличения прочности сцепления. В КП Cr₂O₃–TiO₂–CaF₂, включающем в качестве твердой смазки CaF₂, оксиды хрома и титана играли роль износостойкой матрицы. Кроме того, оксид титана вводили для придания композиции пластичности. Внешний вид и микроструктура частиц КП приведены на рис. 1.

Покрытия наносили способами детонационного (ДН) и сверхзвукового воздушногазового плазменного напыления (СВГПН), а также плазменного напыления с использованием аргоноводород-

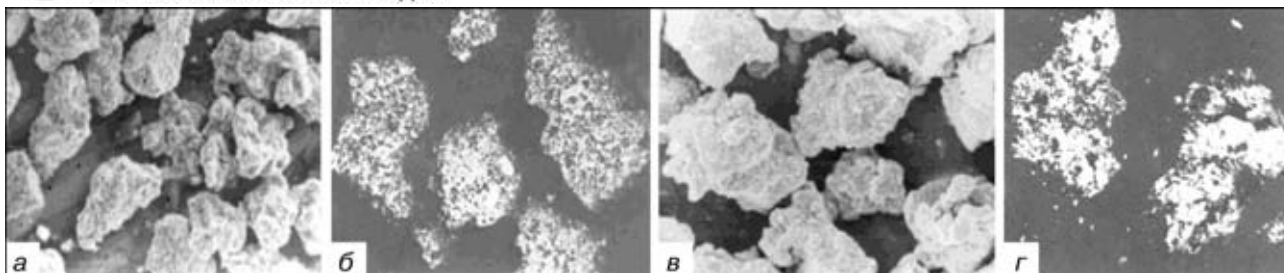


Рис. 1. Внешний вид (а, в), $\times 300$ и микроструктура (б, г), $\times 400$, частиц КП системы FeCr-TiC-Mo-C (а, б), $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaF}_2$ (в, г)

Таблица 1. Фазовый состав КП

Композиция напыляемого материала	Результаты РСФА*
15FeCr-70TiC-3Mo-12C	TiC, FeCr, C, Mo
40Cr ₂ O ₃ -45TiO ₂ -15CaF ₂	TiO ₂ (рутил), Cr ₂ O ₃ , CaF ₂ , Cr (следы), Ti (следы)

* Здесь и в табл. 3, 4 фазы и отдельные элементы расположены в порядке снижения интенсивности отражений рентгеновских лучей.

Таблица 2. Режимы ГТН

Способ нанесения покрытия	Рабочий газ	Расход газа, м ³ /ч	Ток, А	Напряжение, В	Дистанция, мм
ДН	C ₃ H ₈	0,5	—	—	100
	O ₂	2,0			
СВГПН	Воздух, P = 0,4 МПа	12	200...300	300...450	230
ПН-Ar+H ₂	Ar	2,3	450...500	60...65	130
	H ₂	0,1			

ной плазменной струи (ПН-Ar + H₂). Режимы ГТН покрытий приведены в табл. 2.

При исследовании покрытий из КП FeCr-TiC-Mo-C и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaF}_2$, полученных указанными способами, установлено следующее. Детонационные покрытия системы FeCr-TiC-Mo-C плотные, без сколов, хорошо прилегают к основе и имеют слоистую структуру (рис. 2, а), которая состоит из частиц белого (1) и серого (2) цвета, а также включений твердой смазки (3) (черного цвета). Структурная составляющая белого цвета, имеющая форму ламелей и частиц округлой формы, состоит из феррохрома с включениями мелкодисперсных частичек TiC (табл. 3). Вторая структурная составляющая покрытия темного цвета — это оксиды титана, легированные железом, молибденом и хромом. Наличие указанных фаз подтверждают результаты РСФА и РСМА.

Покрытия, нанесенные с использованием СВГПН, отличаются от детонационных более неоднородной и крупнозернистой структурой, однако с достаточно равномерным распределением графитных включений (рис. 2, б). По прочности сцепления первые практически не уступают вторым, однако из-за более высокой степени неоднородности структуры в данном случае зафиксирован разброс значений микротвердости.

И при ДН, и при СВГПН КП FeCr-TiC-Mo-C на воздухе происходит значительное окисление карбида титана с формированием оксидных фаз. Оставшаяся часть карбида титана находится как в виде зерен (размером 5...10 мкм) в металлической (феррохромовой) матрице, так и в виде мелкодисперсных выделений в оксидной фазе.

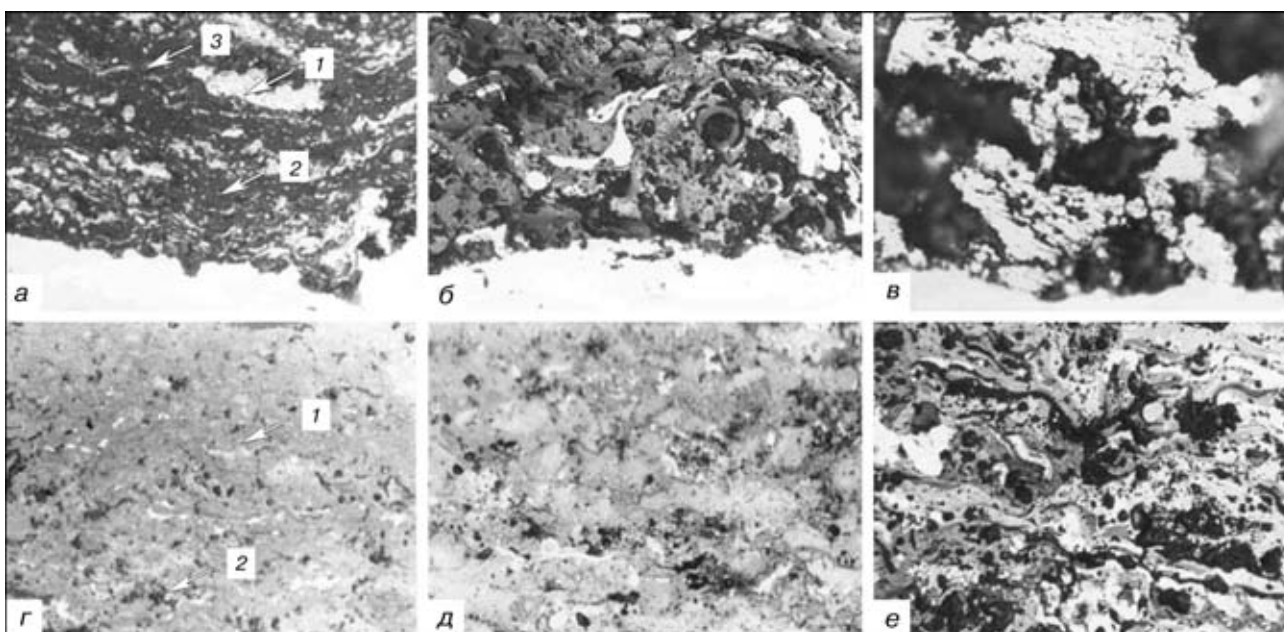


Рис. 2. Влияние способов напыления на структуру покрытий из КП системы FeCr-TiC-Mo-C (а-б); $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaF}_2$ (в-д); а, в — ДН; б, д — СВГПН; в, е — ПН-Ar+H₂; ($\times 400$)



Таблица 3. Характеристика покрытий, нанесенных различными способами ГТН

Композиция напыляемого материала	Способ нанесения покрытия	$\sigma_{сц}$, МПа	HV , ГПа	Фазовый состав покрытий (по результатам РСФА и РСМА)
15FeCr-70TiC-3Mo-12C	ДН	42,4...45,5	5,71...6,16	TiC, FeCr, TiO ₂ , Ti ₃ O ₅ , комплексные оксиды системы Ti-Cr-Fe-O, C, Mo (следы)
	СВГПН	36,5...39,5	2,21...7,07	TiC, Ti ₃ O ₅ , FeCr, комплексные оксиды системы Ti-Cr-Fe-O, C, Cr
	ПН-Ar+H ₂	<12,0	2,87...3,60	TiC, FeCr, C, Ti ₃ O ₅ (следы)
	ДН	39,5...42,5	2,94...4,90	Cr ₂ O ₃ , Ti ₂ Cr ₂ O ₇ , комплексные оксиды системы Ti-Cr-Ca-O, TiO ₂ , CaF ₂ , Cr, TiN
40Cr ₂ O ₃ -45TiO ₂ -15CaF ₂	СВГПН	35,0...39,0	2,86...4,73	Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , TiCrO ₃ , Ti ₂ Cr ₂ O ₇ , TiO, комплексные оксиды системы Ti-Cr-Ca-O, CaF ₂
	ПН-Ar+H ₂	20,0...29,5	4,82...7,42	Cr ₂ O ₃ , TiCrO ₃ , Ti ₂ Cr ₂ O ₇ , TiO, комплексные оксиды: Ti-Cr-Ca-O, CaF ₂ , Cr

Таблица 4. Фазовый состав поверхности покрытий после трибо-технических испытаний при 400 °С

Композиция напыляемого материала	Результат РСФА
15FeCr-70TiC-3Mo-12C	TiO ₂ , TiC, FeCr, C, Mo (следы), Ti ₃ O ₅ (следы)
40Cr ₂ O ₃ -45TiO ₂ -15CaF ₂	Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , Ti ₂ Cr ₂ O ₇ , CaF ₂ , Ca ₉ Cr ₆ O ₂₄ , TiN (следы)

При напылении данной композиции с использованием аргоноводородной плазменной струи образование новых фаз не происходит, если не считать появление следов оксида титана. Покрытие отличается высокой степенью пористости и неоднородности (рис. 2, в). По твердости и прочности сцепления с основой оно уступает покрытиям, нанесенным способами СВГПН и ДН. Согласно результатам металлографических исследований, количество твердой смазки в покрытиях составляет около 17 об. % по сравнению с 25 об. % (12 мас. %) в исходном порошке. При исследовании излома детонационных покрытий методом Оже-спектроскопии установлено, что около 30 ат. % углерода связано в карбид титана, а остальное приходится на долю свободного графита. Металлографический анализ и Оже-спектроскопия свидетельствуют о том, что при напылении КП FeCr-TiC-Mo-C происходит потеря углерода. Для ДН она составляет в среднем 30...32 %.

При ДН покрытий из КП на основе оксидов титана и хрома с фтористым кальцием формируются плотные покрытия с наиболее высокой прочностью сцепления с основой по сравнению с другими способами, в которых обнаружены сложный оксид титана хрома Ti₂Cr₂O₇ (1), комплексные оксиды Ti-Cr-Ca-O (2) и TiN, свидетельствующие о протекании процессов межфазного взаимодействия как в самих частицах, так и между компо-

нентами напыляемого материала и кислородом окружающего воздуха (рис. 2, г; табл. 3).

При СВГПН порошков Cr₂O₃-TiO₂-CaF₂ также формируются покрытия, представляющие собой оксидную матрицу, в которой находятся включения твердой смазки черного цвета (рис. 2, д).

Как и при ДН, помимо исходных фаз Cr₂O₃, TiO₂ и CaF₂, в покрытии обнаружены Ti₂Cr₂O₇, комплексные оксиды Ti-Cr-Ca-O, а также новый оксид TiCrO₃ (табл. 3). Покрытие уступает по качеству детонационному, поскольку в нем обнаружены поры и выкрашивание, свидетельствующие о снижении его когезионной прочности.

При плазменном напылении того же КП с использованием Ar + H₂ в качестве плазмообразующего газа формируются покрытия с более высокой твердостью (табл. 3). Структура покрытия плотная, ламелярная, причем внутренняя структура ламелей также характеризуется гетерогенностью (рис. 2, е). Кроме других оксидов, в покрытии обнаружен оксид титана TiO. Хлопьевидные включения твердой смазки (черного цвета) распределены по сечению покрытия достаточно равномерно.

В результате проведения комплексных исследований покрытий определены режимы ГТН, обеспечивающие получение плотных покрытий с высокой адгезионной и когезионной прочностью при достаточно равномерном распределении твердой смазки по сечению. С точки зрения качества покрытия (плотности, однородности структуры и максимальной прочности сцепления с основой) для дальнейших триботехнических испытаний в условиях сухого трения были выбраны покрытия, полученные способом ДН из порошков системы FeCr-TiC-Mo-C и Cr₂O₃-TiO₂-CaF₂.

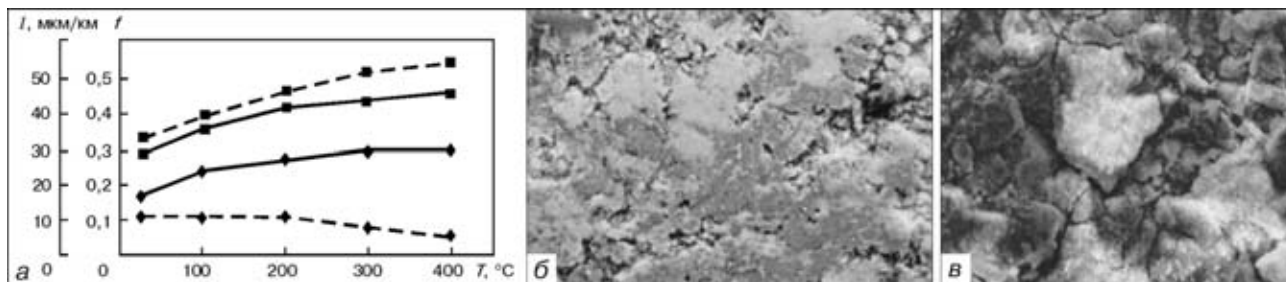


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения f (сплошная кривая) и износа I (штриховая кривая) от температуры (а); внешний вид дорожек трения покрытий из КП системы Cr₂O₃-TiO₂-CaF₂ (■, б) и FeCr-TiC-Mo-C (◆, в), X750



Исследования антифрикционных свойств покрытий проводили при следующих параметрах: $T = 20 \dots 400$ °С, $P = 30$ МПа, $v = 0,5$ м/с, путь трения 1000 м, контакт по Герцу.

Отработку методики испытаний осуществляли на образцах при комнатной температуре. Установлено, что время приработки поверхностей трения не превышало 3 мин после начала испытания. Результаты триботехнических испытаний покрытий, нанесенных ГТН из порошков $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaF}_2$ и FeCr-TiC-Mo-C при повышенных температурах, представлены на рис. 3 а. После испытаний изучали фазовый состав (табл. 4) и поверхность трения покрытий (рис. 3, б, в).

С повышением температуры от 20 до 200 °С у покрытия FeCr-TiC-Mo-C обнаружено увеличение коэффициента трения при стабилизации износа. При дальнейшем повышении температуры до 400 °С коэффициент трения принимает постоянное значение, не превышающее 0,30, а износ стабилизируется и несколько уменьшается.

Для снимков поверхностей трения, сделанных с помощью оптического микроскопа и приведенных на рис. 3, характерны такие процессы: выглаживание поверхности (наиболее заметное по краям пор), сопровождаемое разрушением гребней шероховатости; заполнение микропор частицами износа, отделившимися от покрытия и контртела. Разрушение микровыступов происходит до установления равновесной шероховатости, при которой процесс трения характеризуется оптимальными для данных условий работы параметрами. После исследования способом РСМА поверхности дорожки трения было зафиксировано образование оксидов титана TiO_2 , Ti_3O_5 и графитной пленки, защищающей основной металл от внешних воздействий, а также существенное повышение значений антифрикционных характеристик трибопары.

Для покрытия $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaF}_2$ происходит значительное увеличение коэффициента трения (до 0,45) и износа (до 55 мкм) во всем температурном интервале, связанное с тем, что при повышении температуры образуются сложные оксиды $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_9\text{Cr}_6\text{O}_{24}$, снижается когезионная прочность, а это приводит к выкрашиванию материала покрытия и образованию сетки трещин (рис. 3, в). В то же время в системе FeCr-TiC-Mo-C , содержащей

пластичный компонент FeCr , такого явления не зафиксировано.

Выводы

1. Установлено, что качество антифрикционных покрытий, их структура, фазовый состав, твердость и триботехнические свойства зависят от способа и режимов ГТН, а также состава и структуры исходного порошка, размера частиц.

2. При газотермическом напылении КП развиваются процессы межфазного взаимодействия частиц напыляемого порошка с окружающей средой и внутри самих частиц между составляющими его компонентами. В КП FeCr-TiC-Mo-C зафиксировано окисление TiC и FeCr , частичное выгорание твердой смазки. В порошке $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaF}_2$ происходит образование сложных оксидов также внутри самих частиц.

3. Триботехнические свойства ГТН с твердыми смазками определяются их фазовым составом и структурой. Наиболее высокими показателями антифрикционных свойств как при нормальной, так и при высоких температурах отличаются покрытия из порошка FeCr-TiC-Mo-C , поскольку они представляют собой достаточно пластичную матрицу, состоящую из оксида титана и феррохрома, упрочненную твердыми включениями карбида титана с равномерно распределенным по сечению графитом в качестве твердой смазки. Указанным покрытиям уступают покрытия из порошка $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaF}_2$, состоящие лишь из износостойких оксидных фаз с включениями CaF_2 , которые характеризуются более низкой когезионной прочностью.

1. Федорченко И. М., Пугина Л. И. Композиционные спеченные антифрикционные материалы. — Киев: Наук. думка, 1980. — 404 с.
2. Энциклопедия неорганических материалов: В 2 т. — Киев: Укр. сов. энцикл. — 1997. — Т. 1. — С. 88–94.
3. Брейтуэйт Е. Р. Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия. — М.: Химия, 1967. — 320 с.
4. Вайштейн В. Э., Трояновская Г. И. Сухие смазки и самосмазывающиеся материалы. — М.: Машиностроение, 1968. — 180 с.
5. Влияние фторида кальция на формирование антизадириного слоя в порошковых антифрикционных материалах / И. М. Федорченко, В. Т. Бондарь, Ю. Д. Шевчук и др. // Трение и износ. — 1989. — 10, № 1. — С. 97–103.
6. Порошковая металлургия сталей и сплавов / Д. И. Дзеньладзе, Р. П. Щегалева, Л. С. Голубева и др. — М.: Металлургия, 1978. — 264 с.

The paper presents the results of investigation of composite powders with FeCr-TiC-Mo-C and $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaF}_2$ greases, as well as thermal coatings for tribotechnical purposes. Conditions of thermal spraying were determined providing dense coatings with a high adhesion and cohesion strength at a uniform enough distribution of the grease over the section.

Поступила в редакцию 18.10.2001,
в окончательном варианте 28.11.2001