

УДК 620.178:621.793(045)

Бабак В. П., Щепетов В. В., Супрун Т. Т., Бильчук Е. Ю.

Институт технической теплофизики НАНУ. Украина, г. Киев

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ ПРИ АННИГИЛЯЦИИ ЭНДОГЕННЫХ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ДЕФЕКТОВ В УСЛОВИЯХ ТРЕНИЯ

Предложен механизм блокировки и последующей аннигиляции эндогенных микротрещин за счёт их внутрискруктурной самокоррекции.

Установлено, что при трибомеханических процессах фрикционного взаимодействия в условиях аддитивного влияния температурных флуктуаций и удельных нагрузок в контактной зоне имеет место одновременное действие всех возможных с точки зрения физико-химии аномальных превращений в твёрдой фазе. Результатом которых является термическое разложение карбидов и образование структурно свободного α -графита.

Результаты, полученные при испытаниях, позволяют предположить, что антифрикционный поверхностный слой, содержащий графит, образуется в режиме приработки и его состав, как и равновесная шероховатость, воспроизводятся и поддерживаются, образуя целостную систему динамически устойчивых износостойких структур, во всём диапазоне нормального износа. [dx.doi.org/10.29010/080.2]

Ключевые слова: детонационное покрытие; износостойкость; поверхностный слой; структурная приспособляемость; легирование.

Введение

Среди проблемных технологических вопросов, связанных с поверхностной прочностью металлических материалов при трении, процессы повреждаемости, как обратная сторона регенерации, занимает особое место. Виды повреждаемости многообразны, а последствия, зачастую, одинаковы. Процесс может быть представлен как результат образования и последующего роста экстремальных дефектов, представляющих собой микрообласти с частично или полностью нарушенными межатомными связями (берега трещин), инициируемых пластической деформацией. Изучение процессов зарождения и развития разрушения, так же как и торможение и регенерация трещин в материалах, является актуальной задачей.

Известны работы [1, 2], в которых представлены результаты изучения закономерностей влияния всестороннего давления и температуры на кинетику процесса залечивания пор и трещин по границам зерен в поликристаллических материалах.

Получены данные [3, 4] исследования трансформации дефектов типа плоских микротрещин в материале тел под воздействием высокоэнергетического импульсного электромагнитного поля, в которых рассматриваются процессы, протекающие в материале при обработке металлических образцов кратковременными импульсами электрического тока большой плотности.

В работах [5, 6] изложены результаты экспериментальных испытаний влияния обработки импульсным магнитным полем образцов с трещиной на их сопротивление разрушению. Отмечено, что обработка приводит к релаксации напряжений вследствие пластического течения в вершине трещины, что приводит, как правило, к ее притуплению.

В работе [7] проанализированы исследования структуры и свойств металлов, деформирование которых происходит при высоких постоянно действующих гидростатических давлениях. При этом, как установлено, чем больше сжимающие напряжения, тем больше пластическую деформацию может претерпеть материал без разрушения.

Оценивая в целом состояние исследований, как в нашей стране, так и за рубежом, можно отметить, что существующие технологии малоэффективны и их реализация представляет определенные сложности в условиях эксплуатации, особенно в нестационарных режимах и не имеет простого и надежного решения для реального производства.

В поверхностных слоях при нагружении трением образуются микротрещины и поры, кинетическое развитие которых определяет ресурс долговечности подвижных сопряжений. Однако, в свою очередь, создание условий их торможения и регенерации может быть одним из перспективных путей повышения износостойкости и долговечности деталей.

Целью работы является исследование пути повышения износостойкости детонационных покрытий за счет внутрискрипционной аннигиляции эндогенных экстремальных дефектов при нагружении трением.

Методика исследований

Детонационное напыление наноразмерных композиционных покрытий осуществляли нанопорошками системы Nb-V-Si [8], полученными методом механохимического синтеза с последующим добавлением по разработанной технологии углеродных каркасных структур в виде нанотрубок, максимальная длина которых составляла около сотни микрон. Так как энергия деформации нанотрубок обратно пропорциональна квадрату радиуса, то использовались нанотрубки с диаметром в десятки микрон.

Сопrotивление износу исследуемых покрытий оценивали трением модельных образцов по торцевой схеме контакта при распределенной нагрузке и в отсутствие смазки. Испытания осуществляли в режиме непрерывного скольжения при нагрузке 10,0 МПа. Толщина покрытий после финальной обработки составляла 0,20–0,30 мм при шероховатости Ra = 0,63–0,32. При этом по единым программам были испытаны покрытия того же состава, но не содержащие углеродные нанотрубки, а также традиционно используемые покрытия как из вольфрамсодержащих порошков типа ВК15, так и легированных на основе никеля.

Металлографическое изучение образцов, исследуемых покрытий, осуществляли с учетом специфики решаемых задач корректными методами комплексного физико-химического анализа.

Результаты исследований и обсуждение результатов

Основными факторами, определяющими развитие механо-химических процессов трения, от которых зависит степень и градиенты упругопластической деформации, температурные воздействия,

структурно-фазовые превращения и, в конечном результате, ведущий вид изнашивания, являются скорости относительного перемещения, нагрузка, температура, окружающая среда. При этом существует прямая связь триботехнических параметров с процессами пластической деформации [9].

Результаты испытаний исследуемых покрытий представлены на рис. 1. зависимостями интенсивности изнашивания от значений скоростей скольжения при постоянной нагрузке, равной 10 МПа.

Как видно, наноразмерные покрытия системы Nb-V-Si, имеющие в составе углеродные каркасные структуры нанотрубок, отличаются наименьшими значениями как длительности приработки и интенсивности изнашивания, так и коэффициента трения (рис. 1, кривые 1 и 1'). При чем, следует отметить, что характер изменения коэффициентов трения согласуется с профилем кривой интенсивности изнашивания, а его стабильность во времени при монотонном увеличении скорости скольжения свидетельствует о высокой работоспособности материала покрытия, для которого ведущим является механо-химический износ.

Результаты микрорентгеноспектрального и рентгенофазного физико-химических исследований наноразмерных покрытий системы Nb-V-Si, содержащих углеродные нанотрубки, позволили однозначно классифицировать их как тонкодифференцированную фазовую смесь со средним размером зерен 35–60 нм и практически равномерным распределением по сечению. Однако, также зафиксированы и фрагменты отпечатков, полученных в поглощенных электронах и рентгеновских лучах, которые соответствуют отдельным сгусткам с локальной неоднородностью, ультрадисперсная структура которых отличается от зернистой и близка к тонкопластинчатому образованию. На наш взгляд, они обусловлены как наноразмерным фактором, так и тем, что при рентгеновских исследованиях такти основной вклад в интерференционную функцию вносят атомы металлов, так как атомный фактор рассеяния для них значительно больше, чем для металлоидов. Кроме того, их и содержание больше.

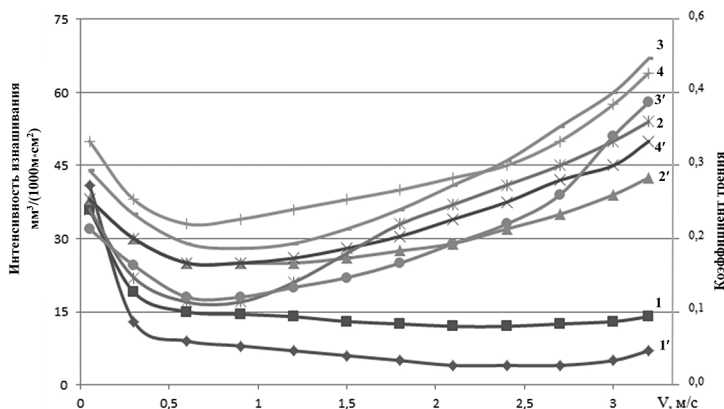


Рис. 1. Зависимость интенсивности изнашивания (1, 2, 3, 4) и коэффициентов трения (1', 2', 3', 4') от скорости скольжения покрытий: 1, 1' – наноразмерная система Nb-V-Si, содержащая углеродные нанотрубки; 2, 2' – типа ВК15 (WC-Co); 3, 3' – наноразмерный состав Nb-V-Si; 4, 4' – на основе никеля (Ni-Cr-Al-B)

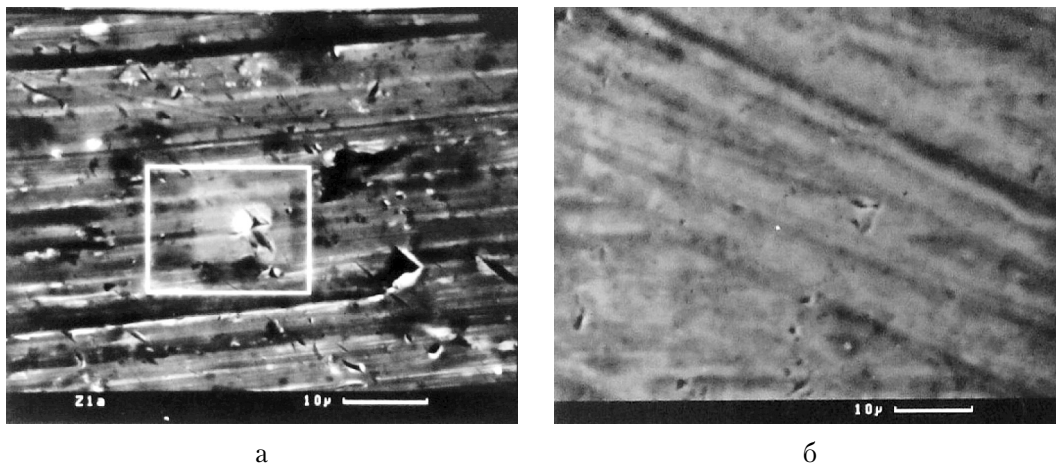


Рис. 2. Поверхности трения при $V = 2,7$ м/с и $P = 10,0$ МПа:
а – покрытия Nb-V-Si; б – покрытие Nb-V-Si, содержащее углеродные трубки

Для оценки свойств наноразмерных композиционных покрытий и их поведения в условиях эксплуатации были установлены закономерности взаимодействия компонентов, входящих в их состав.

Установлено, что конгломерат ультрадисперсных составляющих покрытия представляют собой, прежде всего, химические соединения и механические смеси различного состава, величины и формы.

Идентифицировано наличие матричной фазы в виде твердых растворов Nb с V и Si, также тройных твердых растворов с включениями химических соединений типа VSi. Следует отметить, что присутствие V и Si способствует повышению температуры рекристаллизации Nb. Определены отличающиеся размерами, но с равным распределением по сечению, упрочняющие фазы сицилидов ниобия и ванадия (Nb_5Si_3 , $NbSi_2$, $_5Si_3$, VSi_2 и пр.) и интерметаллиды ниобия и ванадия. Также установлено наличие распределенных по всему объему покрытия карбидов ниобия, ванадия, кремния (NbC , VC , V_2C , SiC) и сложных карбидных соединений типа $Me'_m Me''_m C$ (Si_2V_2C , Si_2Nb_2C).

Принципиальная особенность введения в состав наноразмерных покрытий углеродных каркасных образований в виде нанотрубок обусловлена эволюцией их атомов углерода в условиях активации. В процессе формирования гомогенной порошковой смеси в условиях механо-химического синтеза, атомы углерода концевых слоев нанотрубок активируются и в результате избирательного термодиффузионного взаимодействия образуют устойчивые химические соединения. Кроме того, в результате детонационно-газового напыления в условиях структурно-термической активации, атомы углерода инициируют связи с атомами металлов поверхностного слоя, способствуя формированию вторичных структур.

Процесс структурной активации определяется кинетикой зарождения и движения несовершенств

кристаллического строения в зоне деформации, что в свою очередь связано с энергетическим состоянием атомов, зависящим от термической активации. За счет малых размеров (радиус атома углерода $0,77\text{ao}$) активированные атомы углерода, покидая каркасную структуру нанотрубок, легко диффундируют и их кооперативные скопления мигрируют к местам образования микротрещин, обладающих избыточной поверхностной энергией. Образующиеся при этом за счет сил химического и Ван дер Ваальсового притяжения атомарные мостики способствуют созданию межатомных связей и в результате блокировки развития трещин и их последующей аннигиляции. Таким образом, углеродные нанотрубки не только интенсивно участвуют в карбидизации поверхности и обеспечении создания антифрикционной пленки химически связанной с поверхностью наноразмерного слоя, но является источником активного углерода, способного к долговременной миграции и химическому взаимодействию при залечивании дефектов кристаллического строения, т.е. к уменьшению их концентрации, особенно в приповерхностных слоях, где сосредоточены как дислокационные скопления, так и микротрещины.

На рис. 2 а, б представлены характерные микрофотографии поверхностей трения. На рис. 2 а микрофотография рабочей поверхности образца покрытия Nb-V-Si, не содержащего углеродных наноструктур, для которой типичным является развитие начальной фазы необратимых процессов деформации и повреждаемости.

Поверхность покрытия Nb-V-Si, содержащего углеродные нанотрубки (рис. 2 б) характеризуется отсутствием следов макроскопических разрушений. Поверхность трения покрыта сплошной пленкой в основном темного цвета, не имеет дефектов, трещин, следов выкрашивания, что подтверждает ее высокую пластичность и адгезионную прочность.

При рентгеновском спектральном микроанализе поверхности трения нанопокровов с углеродными нанотрубками установлено наличие пленки α -графита. Это, по мнению авторов, объясняется структурно-энергетическим фактором, а именно, энергия, частично запасенная поверхностью трения, сосредоточена, как известно, в тончайшем слое (порядка сотен нанометров) и ее плотность в единице активированного объема покрытия близка к критическому значению энергии, которую может поглотить материал до разрушения.

Высокая плотность запасенной энергии в условиях трибомеханических процессов контактного взаимодействия при аддитивном влиянии температурных флуктуаций и удельных давлений обуславливают в зоне трения одновременное проявление фактически всех возможных с точки зрения физико-химии аномальных превращений в твердой фазе. При этом, в результате термического разложения карбидов, освобождается структурно свободный χ -графит, на основе которого формируется антифрикционная поверхностная пленка.

Полученные в результате испытаний данные позволяют констатировать, что защитный поверхностный тонкопленочный слой, содержащий графит, образуется уже в процессе приработки и его состав, как и равновесная шероховатость воспроизводятся во всем диапазоне нормальной работы и остаются практически постоянными, что и обуславливает стабильность значений коэффициентов трения. При этом атомы металлов после частичной деструкции поверхностных карбидов образуют силицидные и, главным образом, оксидные фазы, которые, как показали субмикроструктурные исследования, заполняют поверхностные микронеровности, микротрещины и закрепляются в микровпадинах контактирующих поверхностей. Их противоизносные и антифрикционные действия сохраняются, по мнению авторов, длительно и соответствуют всему периоду нормальной работы сопрягаемых поверхностей и не связываются только с периодом приработки.

Достижение энергетического уровня, соответствующего изменению удельной работы разрушения, как показали расчеты, от 10 кДж/мм^3 до 85000 кДж/мм^3 , обуславливает завершение процесса приработки и определяет параметры трения, которые характеризуются минимизацией интенсивности изнашивания, корреляцией с коэффициентами трения, устойчивой шероховатостью и образованием оптимальных структур и свойств поверхностных слоев, обуславливающих протекание нормального изнашивания.

На рис. 3. представлены поверхности трения покрытия, содержащего углеродные нанотрубки, соответствующие режиму механохимического износа, в условиях которого показана кинетика процесса самокорректирования локальной микротрещины ($V = 2,5 \text{ м/с}$, $P = 10,0 \text{ МПа}$).

В условиях установившегося механо-химического износа, используя электронно-микроскопические исследования с применением метода темного поля удалось установить, что внутренняя приповерхностная зона представляет карбидно-оксидный конгломерат наноразмерных частиц, химически связанных с основным материалом. Внешний приповерхностный объект состоит из тонкого графитового слоя с некоторым количеством наноразмерных включений, однозначно идентифицировать которые не представилось возможным, однако, по нашему мнению, они даже в нанобъемах имеют сложный фазовый состав и состоят из смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{NbO})$, V_2O_5 , SiO_2 .

В соответствии с современными взглядами, разрушение не является мгновенным актом, а представляет процесс, развивающийся во времени. С кинетической точки зрения, моменту образования трещины критического размера, способной распространяться самопроизвольно без подвода энергии извне (по гриффитсову механизму), предшествует постепенное накопление очагов разрушения в виде эндогенных микротрещин.

Инициирование явления внутрискруктурной аннигиляции эндогенных микротрещин в припо-

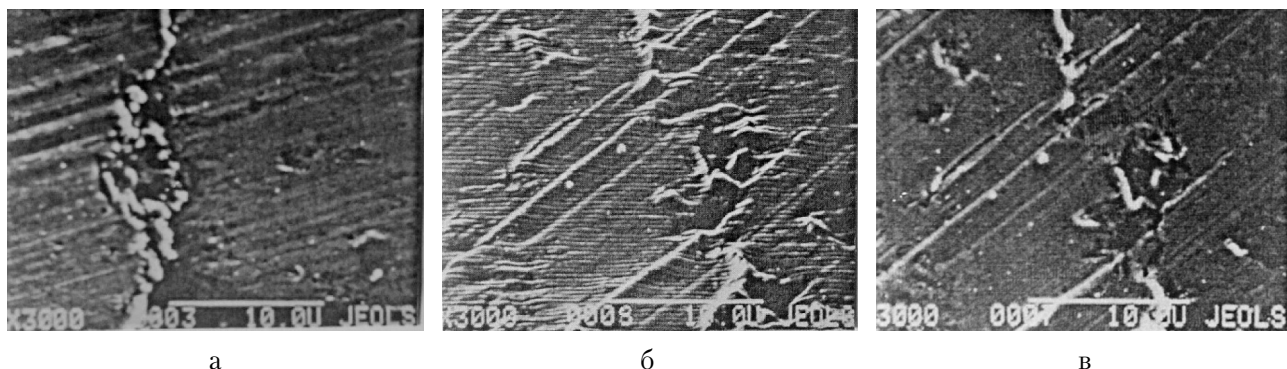


Рис. 3. Поверхности трения покрытия Nb-V-Si, содержащего углеродные нанотрубки, иллюстрирующие кинетику процесса самокорректирования поперечной микротрещины ($V = 2,5 \text{ м/с}$, $P = 10,0 \text{ МПа}$)

верхностных слоев покрытий осуществляется, во-первых, при наличии активированных атомов углерода, во-вторых, при самосогласовании двух взаимодополняющих процессов, с одной стороны, рабочей температуры, достигающей порядка $0,2-0,3 T_{пл}$, с другой, действием полей сжимающих напряжений, охватывающих объем микротрещин, при котором активируются как диффузионная подвижность атомов углерода, так и трубчатая диффузия вакансий по ядрам дислокаций к поверхности.

Исследования поверхностных слоев, проводимые методами тонкого анализа, позволили выявить очаги микротрещин, возникающих при нагружении трением и установить, что их средние размеры, которые удалось идентифицировать, составляют от 0,8 до 2,0 мкм при концентрации порядка $10^{16} - 10^{18} \text{ м}^{-3}$ (в объеме на два-три порядка меньше). Толщина поверхностного слоя с повышенной концентрацией микротрещин коррелирует с пористостью материала покрытий.

Таким образом, применение в составе наноразмерных покрытий углеродных каркасных структур является перспективным направлением инженерии поверхности, обеспечивающим существенное повышение износостойкости и долговечности изделий.

Представленная работа продолжает цикл систематических исследований по созданию перспективных наноматериалов для снижения коэффициентов трения и повышения износостойкости трибосопряжений.

Выводы

1. Установлена правомерность используемых методологий и алгоритмов проведения экспериментальных исследований повышения износостойкости детонационных наноразмерных композиционных покрытий за счёт внутрискруктурного самокорректирования эндогенных микротрещин углеродными каркасными структурами в виде нанотрубок.

2. Отмечено, что активируемые атомы углерода не только образуют поверхностные карбиды, но за счёт размеров легко диффундируют и способны мигрировать к местам образования микротрещин, обладающих избыточной поверхностной энергией, и за счет химического и Ван дер Ваальсового притяжения способствуют блокировке их развития и последующей аннигиляции.

3. Установлено, что высокая плотность запасенной в поверхностном слое энергии в условиях трибомеханического взаимодействия при аддитивном влиянии термодинамических факторов и удельных давлений обуславливают в зоне фрикционного контакта всплеск практически всех возможных физико-химических аномальных превращений в твердой фазе. При этом в результате термического

разложения карбидов, освобождается структурно свободный α -графит.

4. Полученные результаты позволяют предположить, что антифрикционный поверхностный тонкопленочный слой, содержащий графит, образуется в процессе приработки и его состав, как и равновесная шероховатость, воспроизводится и поддерживается, образуя целостную систему динамически устойчивых вторичных структур, во всём диапазоне нормального износа, отличительной особенностью которых является то, что они представляют собой активную среду, в каждом объеме которой запасается и выделяется энергия.

5. Установлено, что для проявления процессов внутрискруктурного самокорректирования эндогенных микротрещин в приповерхностных слоях, кроме активированных атомов углерода, необходимо самосогласованное влияние как рабочей температуры, так и действие полей сжимающих напряжений, охватывающих объём микротрещин.

6. Результаты, полученные при испытаниях, подтверждают, что частичное заживление накапливающихся в поверхностных слоях при трении эндогенных микротрещин за счет их внутрискруктурного самокорректирования с помощью углеродных каркасных структур в виде нанотрубок более чем в два раза повышает долговечность покрытий.

Литература

- [1] Петров А. И. Начальная стадия процесса заживления пор и трещин в поликристаллических металлах в условиях всестороннего сжатия / А. И. Петров, М. В. Разуваева // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – № 5. – С. 880–885.
- [2] Dienwiebel M., Verhoeven G. S., Pradeep N., Frenken J. W. M. Superlubricity of graphite // Phys. Rev. Lett. – 2004. – 92. – P. 448–451.
- [3] Кукуджанов К. В., Левитин А. Л. О воздействии высокоэнергетического импульсного электромагнитного поля на микротрещины в упругопластическом проводящем материале // Проблемы прочности и пластичности. – 2015. – Т. 77. – № 3. – С. 217–226.
- [4] Song Hui [at al.]. Effect of high density electropulsing treatment on formability of TC4 titanium alloy sheet // Trans. Nonferrous Soc. China. – 2007. – v. 17. – P. 87–92.
- [5] Степанов Г. В. Влияние обработки импульсным магнитным полем на сопротивление разрушению образца с трещиной / Г. В. Степанов, В. В. Харченко, А. А. Котляренко, А. И. Бабуцкий // Проблемы прочности. – 2013. – № 2. – С. 46–57.
- [6] Gallo F., Satapathy S., and Ravi-Chandar K. Melting and crack growth in electrical conductors subjected to short-duration current pulses // Int. J. Fract. – 2011. – 167. – P. 183–193.
- [7] Котречко С. А. Предельная прочность. Кристаллы, металлы, конструкции: монография / С. А. Кот-

- речко, Ю. А. Мешков; НАН Украины. Ин-т металлофизики им. Г. В. Курдюмова. – К. : Наук. думка, 2008. – 295 с.
- [8] Патент 11394 Україна, МПК (2006): B22F 7/00, C22C 27/02 (2006.01), C23C 4/126 (2016.01), C23C 4/067 (2016.01). Високотемпературний зносостійкий наноматеріал / Бабак В. П., Щепетов В. В., Мірненко В. І., Яковлева М. С.; заявник і патенто-
- власник Інститут технічної теплофізики НАН України. – № а201601802; заявл. 25.02.2016; опубл. 27.03.2017, Бюл. № 6/2017.
- [9] Veprek S., Veprek-Heijman M. G. J., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to super hard coatings and nanocomposites // Thin Solid Films. – 2005. – v. 476. – P. 1–29.

Babak V. P., Shchepetov V. V., Suprun T. T., Bilchuk Ye. Yu.

Institute of Engineering Thermophysics of National Academy of Sciences of Ukraine. Ukraine, Kiev

WEAR RESISTANCE OF COATINGS DURING ANNIHILATION OF ENDOGENOUS EXTREME DEFECTS UNDER FRICTION

Represented locking mechanism and subsequent annihilation endogenous microcracks due to their intra-structures self-correction.

Definitely, that for tribomechanical processes of frictional interaction, under the conditions of the additive effect of temperature fluctuations and specific loads, in the contact zone is a synchronously action of all probable anomalous reactions in the solid phase, as follows from the physico-chemical of the process. As a result, thermal destruction of carbides and the formation of α -graphite with free structure.

Based on the results of the experiment, it can be concluded that the antifriction surface layer, which contains graphite, is formed in the breaking-in mode, and also, on the all range of normal wear, its composition and equilibrium roughness, are reproduced and maintained, forming an integral system of dynamically stable wear-resistant structures. [dx.doi.org/10.29010/080.2]

Keywords: detonation coating; wear resistance; surface layer; structural adaptability; alloying.

References

- [1] Petrov A. I. The initial stage of the process of eliminating of pores and cracks in polycrystalline metals under conditions of all-round compression / A. I. Petrov, M. V. Razuvaeva // Physics of a solid. – 2005. – T. 47. – № 5. – P. 880–885.
- [2] Dienwiebel M., Verhoeven G. S., Pradeep N., Frenken J. W. M. Superlubricity of graphite // Phys. Rev. Lett. – 2004. – 92. – P. 448–451.
- [3] Kukudzhanov K. V., Levitin A. L. On the effect of high-energy pulsed electromagnetic field on microcracks in elastoplastic conducting material // Problems of Strength and Plasticity. – 2015. – T. 77. – No. 3. – C. 217–226.
- [4] Song Hui [at al.]. Effect of high density electropulsing treatment on formability of TC4 titanium alloy sheet // Trans. Nonferrous Soc. China. – 2007. – v. 17. – P. 87–92.
- [5] Stepanov G. V. Effect of processing by a pulsed magnetic field on the resistance to fracture of a sample with a crack / G. V. Stepanov, V. V. Kharchenko, A. A. Kotlyarenko, A. I. Babutskiy // Problems of Strength. – 2013. – № 2. – P. 46–57.
- [6] Gallo F., Satapathy S., and Ravi-Chandar K. Melting and crack growth in electrical conductors subjected to short-duration current pulses // Int. J. Fract. – 2011. – 167. – P. 183–193.
- [7] Kotrechko S. A. Ultimate strength. Crystals, metals, constructions: monograph / S. A. Kotrechko, Yu. A. Meshkov; NAS of Ukraine. G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine. – K.: Nauk. dumka, 2008. – 295 p.
- [8] Patent 11394 Ukraine, IPC (2006): B22F 7/00, C22C 27/02 (2006.01), C23C 4/126 (2016.01), C23C 4/067 (2016.01). High-temperature wear-resistant nanomaterial / Babak V.P., Shchepetov V.V., Mirnenko V.I., Yakovleva M.S.; Applicant and patent-holder Institute of Technical Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine. – № а201601802; stated. 25.02.2016; published. 27.03.2017, Bul. No. 6/2017.
- [9] Veprek S., Veprek-Heijman M. G. J., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to super hard coatings and nanocomposites // Thin Solid Films. – 2005. – v. 476. – P. 1–29.