

И. А. Подчерняева, А. Д. Панасюк, В. М. Панашенко

Формирование вторичной структуры на ZrB_2 -содержащем лазерно-электроискровом покрытии на титановом сплаве при изнашивании нежестко закрепленным абразивом

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины О. Н. Григорьевым)

Показано утворення поліоксидної трибоплівки на зношеній поверхні лазерно-електроіскрового покриття, що містить ZrB_2 , на титановому сплаві під дією нежорстко закріпленого абразиву.

При сухом трении в зоне контакта в процессе трибоспекания образуется полиоксидная трибопленка, которая выступает в роли смазки, находясь в квазижидком состоянии за счет низкой сдвиговой устойчивости при повышенных контактных температурах, создаваемых нагрузочно-скоростными параметрами [1, 2]. Ее формирование возможно в условиях пластического деформирования поверхности металла нежестко закрепленным абразивом в трибоконтakte “абразивная частица — поверхность износа” за счет механоактивирующего воздействия на поверхность многократных циклов скольжения и прокатывания под нагрузкой абразивных частиц, измельчаемых и овализируемых в процессе трения. Пластическое деформирование приповерхностного слоя инициирует как измельчение его зеренной структуры, так и формирование полиоксидной трибопленки за счет химически активированных процессов фазообразования и трибоокисления [3]. В настоящем исследовании изучено изменение элементного и фазового состава поверхности износостойких керамических электроискровых (ЭИЛ) и лазерно-электроискровых (ЭИЛ + ЛО)-покрытий на сплаве ВТ1-0 до и после их изнашивания нежестко закрепленным абразивом с целью установить формирование вторичной структуры в результате механоактивированных процессов фазообразования и трибоокисления.

Методика и результаты исследования. Лазерное оплавление ЭИЛ-покрытия осуществляли как в Ar ($ЛО_{Ar}$) с использованием непрерывного лазера ЛТН-103 (плотность мощности $40,8 \cdot 10^4$ Вт/см²), так и на воздухе (ЛО) в импульсном режиме с помощью лазера КВАНТ-15 (плотность мощности $6,5 \cdot 10^4$ Вт/см²). Рентгенофазовый анализ (РФА) рабочих поверхностей проводили на установке ДРОН-3 в CuK_{α} -излучении. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) и микроструктуру поверхности изучали на микроанализаторах Camebax SX-50 и Jeol Superprobe 733. Оже-спектры снимали на установке LAS-2000 фирмы “Riber” со скоростью травления поверхности ионами аргона около 10 нм/мин.

Испытуемый образец подвергали изнашиванию на воздухе нежестко закрепленным кварцевым абразивом на установке НАУУ по методике, соответствующей ГОСТ 23.208-79, при нагрузке 44,1 Н и пути трения 300 м [3]. Для ЭИЛ сплава ВТ1-0 в качестве материала легирующего электрода использовали износостойкую керамику на основе ZrB_2 (59,05 об.%) системы $ZrB_2-ZrSi_2-LaB_6$, разработанную в ИПМ НАН Украины.

Лазерное оплавление ЭИЛ-покрытия преобразует керамическое покрытие в металлическую матрицу на основе модифицированного Ti-сплава. Поверхность комбинированного

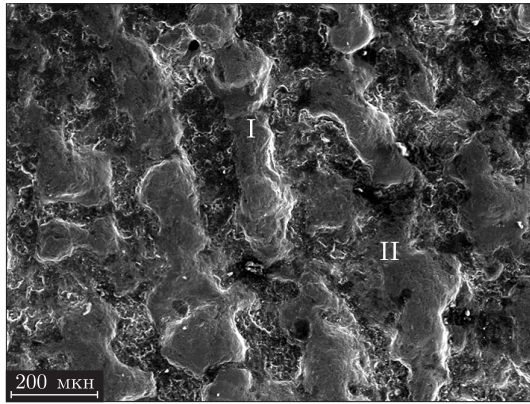


Рис. 1. Микроструктура изношенной поверхности (ЭИЛ + ЛО_{Ag})-покрытия: I — лазерная дорожка оплавления; II — неоплавленный участок (ЭИЛ-покрытие)

(ЭИЛ + ЛО_{Ag})-покрытия (рис. 1) представляет собой чередование выступающих над поверхностью (на 50–80 мкм) дорожек лазерного оплавления, между которыми находятся неоплавленные участки ЭИЛ-покрытия. Поверхность дорожки лазерного оплавления является поверхностью износа покрытия и представляет собой, согласно МРСА, Ti-сплав, модифицированный продуктами электроэрозии материала электрода в результате их конвективного перемешивания с материалом основы в ванне расплава.

Наличие стадии слабого износа на кинетических зависимостях абразивного изнашивания ZrB₂-содержащих покрытий [3], по существующим представлениям [1, 2], свидетельствует о формировании в зоне трибоконтакта вторичной структуры. Дифрактограммы, снятые с исходной и изношенной поверхности комбинированного (ЭИЛ + ЛО_{Ag})-покрытия (рис. 2), указывают на интенсивное фазообразование и трибоокисление поверхности. Основным компонентом изношенной поверхности становится моноборид титана TiB, в небольшом количестве присутствуют также оксиды *t*-ZrO₂, La₂O₃, ZrSiO₄, образующиеся в процессе трибоокисления легирующих компонентов по реакциям:



Основное изменение элементного состава по толщине поверхностного слоя исходного ЭИЛ-покрытия происходит на глубине до 15 нм (рис. 3, *a*). Резкое увеличение количества кислорода (до 85 ат.%) в направлении к наружной поверхности при наличии бора и циркония указывает на то, что в поверхностном слое исходного покрытия (≤ 15 нм) присутствуют оксиды бора и циркония, образующиеся вследствие окисления по реакциям (1)–(3) в процессе электроискровой обработки на воздухе. На глубине > 15 нм содержание кислорода резко уменьшается (≤ 10 ат.%), а бора и циркония — стабилизируется на уровне 65 и 20 ат.%, соответственно, что отвечает присутствию основной фазы покрытия — диборида циркония. Незначительное содержание титана в покрытии ($\sim 1,9$ ат.%) связано с его диффузионным массопереносом из подложки. Ca и Al находятся в виде примесей на уровне 0,6 и 0,1 ат.%

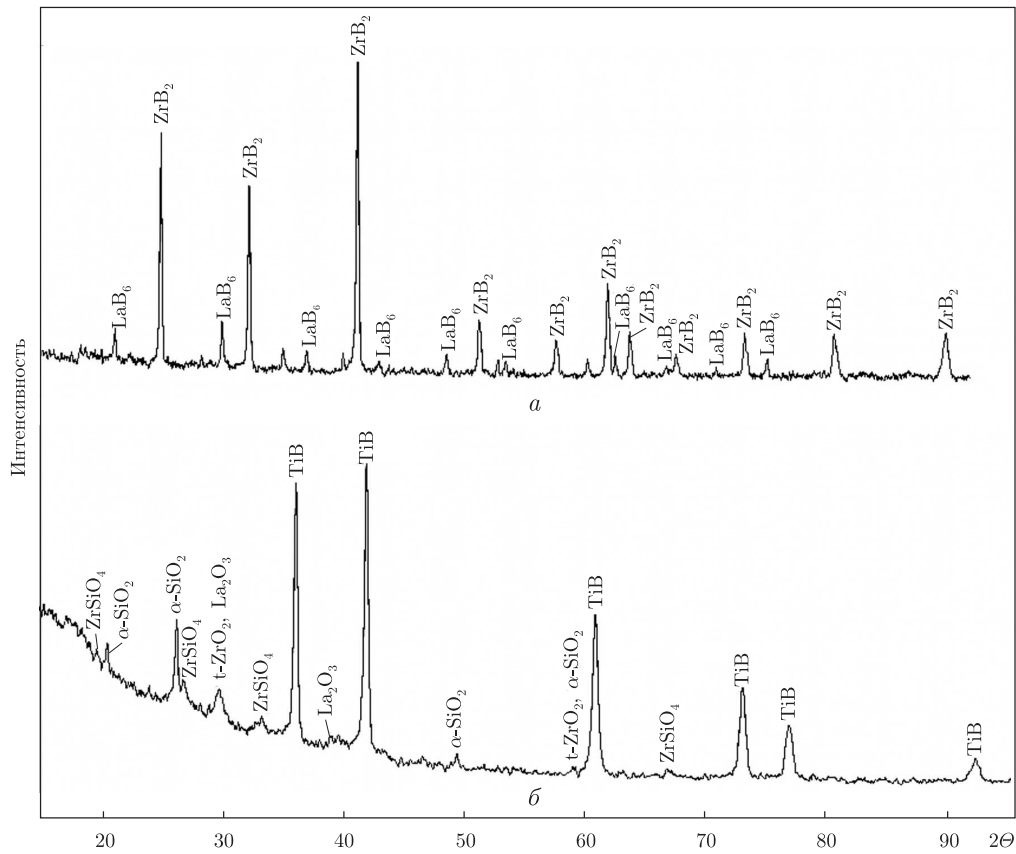


Рис. 2. Дифрактограммы исходной (а) и изношенной (б) поверхности (ЭИЛ + ЛО_{АТ})-покрытия

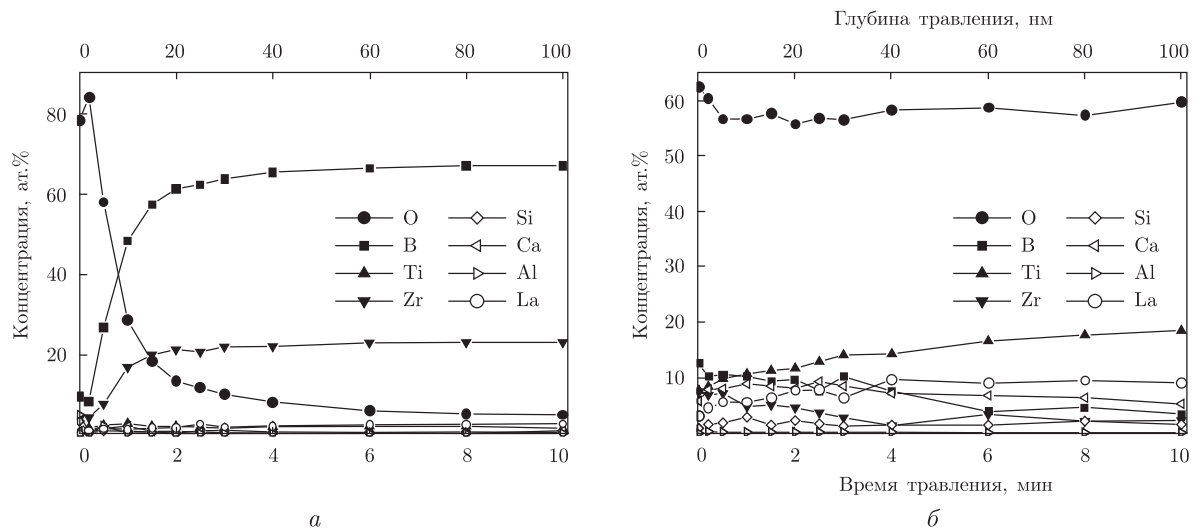


Рис. 3. Концентрационные профили элементов исходной поверхности покрытия: а — ЭИЛ; б — (ЭИЛ+ЛО)

соответственно. Таким образом, исходная поверхность ЭИЛ-покрытия на глубине ≤ 15 нм обогащена оксидными фазами (рис. 3, а). Согласно РФА, такими фазами являются ZrO_2 , La_2O_3 и α -кварц.

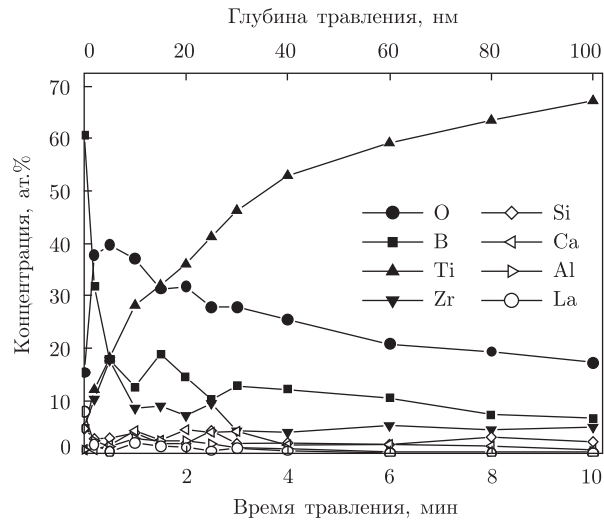


Рис. 4. Концентрационные профили элементов изношенной поверхности дорожки оплавления (ЭИЛ + ЛО_{Ag})-покрытия

Лазерное оплавление (ЛО) ЭИЛ-покрытия на воздухе приводит к более равномерному распределению легирующих компонентов по глубине и закономерному повышению количества титана и кислорода в поверхностном слое за счет конвективного перемешивания легирующих компонентов с материалом подложки и кислородом воздуха (рис. 3, б). При этом для исходных ЭИЛ- и (ЭИЛ + ЛО)-покрытий содержание кислорода в тонком поверхностном слое (≤ 15 нм) уменьшается в направлении к основе (рис. 3).

Распределение элементов по глубине изношенной поверхности лазерной дорожки оплавления комбинированного покрытия (рис. 4) существенно отличается от такового исходной поверхности электроискрового и комбинированного покрытий (рис. 3). Основное отличие состоит в наличии размытого максимума кислорода шириной ~ 40 нм вблизи поверхности, которому отвечает повышенное содержание циркония в присутствии титана и резкое увеличение количества бора в направлении к наружной поверхности. Это указывает на то, что тонкая пленка толщиной около 40 нм, образующаяся на изношенной поверхности, по-видимому, представляет собой стеклофазу на основе оксидов бора с участием оксидов титана, циркония и с примесью оксидов кремния и лантана (содержание Si и La не превышает, соответственно, 2 и 1,5 ат.%). Полученный результат согласуется с дифрактограммой, снятой с той же изношенной поверхности (рис. 2, б), на которой фиксируются линии $t\text{-ZrO}_2$, La_2O_3 , $\alpha\text{-SiO}_2$ и подтверждается спектрами вторичной ионной масс-спектрометрии, содержащими ионы O^+ , B^+ , Ti^+ , TiO^+ , TiO_2^+ , TiO_3^+ , TiO_4^+ , Zr^+ , Zr_2O^+ , Si^{2+} , SiO^+ , Si_2O^+ , SiO_2^+ , La^+ , LaO^+ , $\text{La}_2\text{SiO}_2^+$, Al^+ .

Таким образом, можно сделать следующий вывод. Изнашивание нежестко закрепленным абразивом на воздухе лазерно-электроискрового ZrB_2 -содержащего покрытия на титане приводит к интенсивным фазовым превращениям и трибоокислению в зоне контакта “абразивная частица SiO_2 — покрытие” с образованием трибопленки толщиной ~ 40 нм, представляющей собой стеклофазу на основе оксидов бора с участием оксидов циркония и титана.

Авторы выражают благодарность А. И. Духоте за абразивную обработку образца с комбинированным покрытием.

1. *Кульков С. Н., Савченко Л. Н., Гюсов С. Ф.* Особенности процессов изнашивания керамических и металлокерамических композитов в условиях высокоскоростного сухого скольжения по стали // Порошк. металлургия. – 2009. – № 1./2. – С. 36–45.
2. *Kato H., Komai K.* Tribofilm formation and mild wear by tribo-sintering of nanometer-sized oxide particles on rubbing steel surfaces // Wear. – 2007. – **262**, No 1–2. – P. 36–41.
3. *Kajdas C.* Importance of the triboemission process for tribochemical reaction // Tribology Int. – 2005. – **38**. – P. 337–353.
4. *Панашенко В. М., Мосина Т. В., Духота А. И. и др.* Влияние ZrB_2 на трибологическое поведение керамических электроискровых покрытий // Электрические контакты и электроды: Тр. ИПМ НАН Украины. Сер. Композиционные, слоистые и градиентные материалы и покрытия. – Киев, 2008. – С. 190–198.

*Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 02.03.2009

I. A. Podchernyaeva, A. D. Panasuk, V. V. Panashenko

Formation of a secondary structure on the ZrB_2 -containing laser-spark coating on a Ti alloy under wearing by a loosely fixed abrasive

The formation of a polyoxide tribofilm on the worn surface of the ZrB_2 -containing laser-spark coating on a titanium alloy under the action of a loosely fixed abrasive is ascertained.