

СТРУКТУРА ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ТА АНТИФРИКЦІЙНІСТЬ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПІДШИПНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД УМОВ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

Гавриш А.П., Роїк Т.А., Віцюк Ю.Ю., Мельник О.О., Холявко В.В.
(НТУУ «КПІ», м. Київ, Україна)

There are presented a new composite antifriction materials based on nickel alloys ЭИ 929 with solid lubricant CaF_2 and meant for work at high temperature in friction units of energy equipment. Research of structure surface layers showed distributing of alloying elements and composite of secondary films with the high level of antifriction properties depending on conditions operation.

В різних галузях промисловості, особливо в енергетичному машинобудуванні, широко використовуються високотемпературні підшипникові матеріали як литі, так і порошкові. Галузь їх застосування постійно розширюється і це, насамперед, пов'язано з властивостями, які притаманні лише композиційним матеріалам – можливості варіювання вихідними компонентами, що не поєднуються традиційним литтям, особливо для застосування при важких умовах експлуатації (при високих температурах 800 – 850 °С та навантаженнях 5 – 7 МПа) у порівнянні з литими матеріалами за аналогічних умов роботи [1, 2].

Особливо перспективним є використання високотемпературних композиційних підшипникових матеріалів на основі нікелю, в склад яких входять легуючі елементи та тверда змащувальна речовина, що дає змогу підвищити їх службові характеристики: знизити коефіцієнт тертя та інтенсивність зношування у порівнянні з відомими матеріалами [1, 2].

Проте механізм змащування при високотемпературному терті, що забезпечує високу антифрикційність матеріалів, і досі залишається до кінця не з'ясованим. Це пов'язано з відсутністю відомостей щодо характеру плівок тертя (вторинних структур), які утворюються при високотемпературному терті і здатні забезпечити стабільну роботу пари тертя при заданих експлуатаційних умовах.

Застосування твердої змащувальної речовини обумовлено забезпеченням нею змащування поверхонь, що труться, тобто запобіганням процесам схоплювання, заїдання та зменшення зносу тіл тертя. Перевага твердих змазок полягає в тому, що в порівнянні зі змазками звичайного виду вони є більш стабільними при важких умовах експлуатації: в агресивних середовищах, при високих температурах, при великих питомих навантаженнях та тисках [3].

Структура високотемпературних підшипникових матеріалів є одним із головних факторів, які обумовлюють їх властивості, такі як жароміцність, пластичність, опір втомлюваності та ін. Тому отримання оптимальної для даних матеріалів структури є важливою умовою отримання властивостей та забезпечення підвищеної працездатності матеріалу.

Отже тема представленого дослідження актуальна і потребує комплексу глибоких тонких досліджень.

Метою даної роботи, представленої в статті, було дослідження закономірностей впливу поверхневих шарів структури на функціональні властивості нових високотемпературних підшипникових матеріалів на основі високолегованого нікелевого сплаву ЭИ 929, які містять тверду змащувальну речовину в залежності від

умов експлуатації. Вибір у якості твердої змащувальної речовини фториду кальцію (CaF_2) обґрунтовано його можливістю працювати в середовищах водню і на повітрі в інтервалі температур 550 - 1100 °С, а також високою стійкістю при окисненні на повітрі [3].

Об'єктом дослідження було обрано нові [4] високотемпературні підшипникові матеріали на основі нікелю, наступного хімічного складу, мас. %:

1. склад: ЭИ 929 + 4 CaF_2 ;
2. склад: ЭИ 929 + 6 CaF_2 ;
3. склад: ЭИ 929 + 8 CaF_2 .

Матеріали одержували методом порошкової металургії шляхом змішування металевого порошку сплаву ЭИ 929 (ГОСТ 5632-72) та порошку фториду кальцію протягом 4 год. Сплав містить легуючі елементи – Ni- основа, Co, Cr, Mo, Al, W, Ti, V, C, B, Se. Одержану суміш (з пластифікатором) піддавали гарячому ізостатичному пресуванню: шихту завантажували у контейнер, далі випалювали пластифікатор при 300 °С у вакуумі з відкачуванням продуктів згоряння. Після цього здійснювали пресування при 1210 °С, витримці 3-4 год. і тиску аргону 130-140 МПа. Для стабілізації структури матеріалу та підвищення його властивостей виконували наступну термічну обробку: загартування – нагрів до температури 1240 °С, охолодження на повітрі; старіння при 910 °С протягом 16 год. на повітрі.

Отриману металографічну структуру досліджували за допомогою фотомікроскопа відбитого світла «Неорфот-32» (Німеччина) з максимальною роздільною здатністю. Металографічна структура матеріалу з 6% вмістом фториду кальцію зображена на рис. 1.

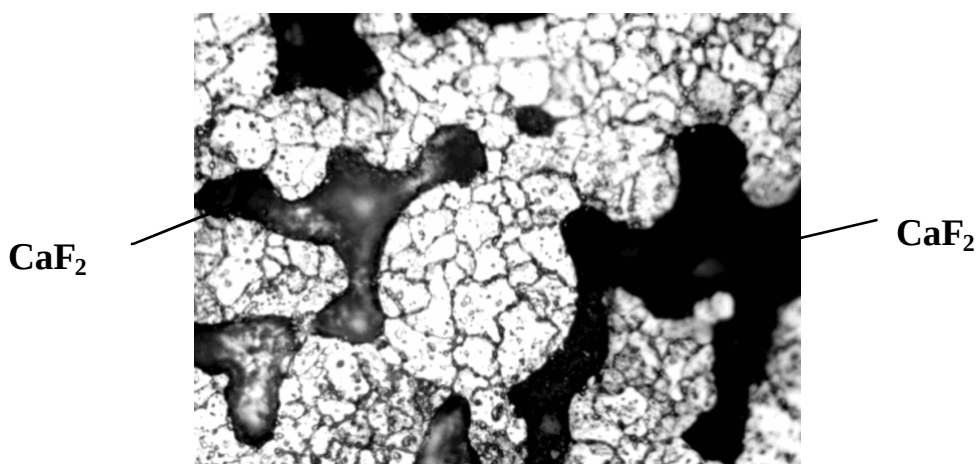


Рис. 1. Структура матеріалу ЭИ 929 + 6 % CaF_2 після термічної обробки, трав., x500

Структура високотемпературних матеріалів на основі нікелевого сплаву ЭИ 929 складається з матриці (γ - фази), яка являє собою складно легований твердий розчин на основі нікелю з граткою типу ГЦК, та γ' - фази – твердого розчину на основі інтерметалідної сполуки $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ з включенням карбідних та боридних фаз.

Високий рівень жароміцності обумовлений як зміцненням матеріалу γ' - фазою, так і ефектом найбільшого зміцнення γ – твердого розчину легуючими елементами; головним зміцнювачем є γ' - фаза, частинки якої утворюють надійні перепони для ковзання та переповзання дислокацій в умовах високотемпературної повзучості. Головна її частина утворюється при розпаді пересиченого γ – твердого розчину; γ' -

фаза має структуру типу Cu_3Au з параметром, близьким до параметру ґратки γ – матриці.

Кобальт зменшує розчинність титану та алюмінію та підвищує жароміцність. Також введення кобальту в жароміцні сплави на основі нікелю позитивно впливає на жароміцність і технологічність (ковкість). Було виявлено наявність подвійного карбіду типу $[(\text{Ni}, \text{Co})_{3,4}(\text{W}, \text{Mo}, \text{Cr})_{3,4}\text{C}]$, карбіду TiC та боридів типу Me_3B_2 [1,2]. Вивчення фазового складу жароміцних сплавів на основі нікелю з титаном дозволило встановити, що основною зміцнюючою фазою є γ' – фаза типу $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{TiAl}$. Оскільки кобальт підвищує енергію активації γ – твердого розчину та входить у склад γ' – фази, то покращення жароміцності пов'язано з його впливом на термічну стійкість твердого розчину та самої фази.

Інтерметалід Ni_3Al , на відміну від легованої нікелевої матриці, є сполукою, утворення якої обумовлено зниженням енергії кристалічної ґратки за рахунок утворення направленого ковалентного зв'язку, який супроводжується локалізацією електронів провідності. Формування дальнього порядку в кристалічній структурі та утворення направлених зв'язків, визначають аномальну залежність механічних властивостей з підвищенням температури, що забезпечує високий рівень жароміцності матеріалів при високих температурах.

Встановлено [1,2,4], що молібден та вольфрам більш корисні, коли їх вводять разом з титаном та алюмінієм. Вольфрам та молібден входять у склад зміцнюючих фаз – карбідів та присутні в твердому розчині і підвищують термічну стійкість твердого розчину, тобто гальмують процеси розміщення при високих температурах, затримуючи коагуляцію та рекристалізацію. Таким чином, вплив цих елементів призводить до зменшення або гальмування процесів дифузії, яка необхідна для атомного обміну при коагуляції та рекристалізації.

Введення бору не підвищує міцності та твердості, проте підвищує пластичність, тобто характеристики відносного подовження δ та відносного звуження ψ . Аналіз експериментальних даних дозволяє зробити висновок, що бор незначно розчинюється в γ – твердому розчині і при старінні виділяється у вигляді боридних фаз різного складу по границях та на стиках зерен. Цей легуючий елемент сприяє гальмуванню дифузійних процесів і тим самим поліпшує структурну стабільність та жароміцність матеріалу, забезпечує підвищення його антифрикційних властивостей.

Наявність вуглецю і бору у складі матеріалу обумовлює виділення спеціальних карбідів і боридів, таких як VC , Cr_{23}C_6 , $(\text{W}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Ti})\text{C}$ та Ni_3B , які підвищують температуру розчинення γ' -фази при нагріванні, що сприяє підвищенню температури плавлення матеріалу у цілому.

Церій разом з бором є рафінуючим мікролегуючим елементом. Аналогічно бору церій розташований в основному біля границь зерен і на поверхнях розділу фаз, чинить модифікуючу дію на матеріал – подрібнює мікрозерно, зменшує розмір дендритної комірки, змінює морфологію та розподіл неметалевих шкідливих домішок (S, P).

Також церій і бор покращують захисні властивості оксидних плівок, утворених іншими хімічними елементами, і тим самим забезпечують високу жаростійкість матеріалу в умовах роботи при високих температурах.

Дослідження антифрикційних властивостей (табл. 1) в діапазоні навантажень 5-9 МПа, швидкості ковзання 0,32 м/с у парі з контртілом зі сплаву на основі хрому Х3 при температурі 850 °С на повітрі показали, що в умовах роботи при навантаженнях 5-8 МПа спостерігається високий рівень триботехнічних характеристик (низький коефіцієнт тертя та інтенсивність зношування).

Таблиця 1. Антифрикційні властивості матеріалів

№	Склад, мас. %	Коефіцієнт тертя (f) та інтенсивність зношування (I), мкм/км, при навантаженнях, МПа, при 800-850°С								Гранично-допустима тем-ра, °С
		5		6		8		9		
		f	I	f	I	f	I	f	I	
1	ЭИ 929+6CaF ₂	0,15	24	0,15	30	0,16	33	0,32	154	800-850
2	ЭИ929+10CaF ₂	0,12	22	0,13	28	0,14	31	0,3	140	800-850
4	ЭП975+(4-8) CaF ₂ [4]	0,26	30	0,34	98	0,38	228	не працює-здатний		700-750

Про якість утворених вторинних структур свідчить рис. 2, на якому видно рівномірний розподіл складових плівок тертя. Зображення одержане за допомогою растрової електронної мікроскопії з використанням мікроскопу EVO 50 XVP (Німеччина, Carl Zeiss) дослідницького класу, який має велику аналітичну камеру з можливістю підбору багаторівневої та гнучкої комплектації, що забезпечує отримання результатів високої якості. Забезпечує роздільну здатність 203 нм, високу точність позиціонування зразків та їх прецизійне переміщення в процесі роботи.

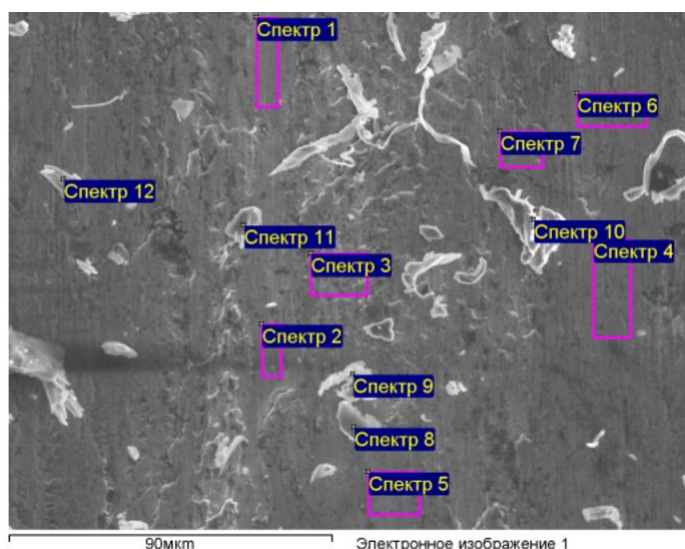


Рис. 2. Поверхня тертя матеріалу ЭИ 929 + 10% CaF₂ при навантаженні 7МПа, у вторинних електронах

Подальше збільшення навантаження до 9МПа призвело до значного зростання коефіцієнту тертя та інтенсивності зношування (табл.1). Це пов'язано з інтенсифікацією дифузійних явищ на поверхні тертя, що супроводжується утворенням грубодисперсного конгломерату фаз. Плівка вторинних структур стає пухкою, крихкою, відшаровується від поверхні тертя і оголює ділянки металевго контакту, що ілюструє рис. 3. Таке явище викликає зростання коефіцієнту тертя та інтенсивності зношування.

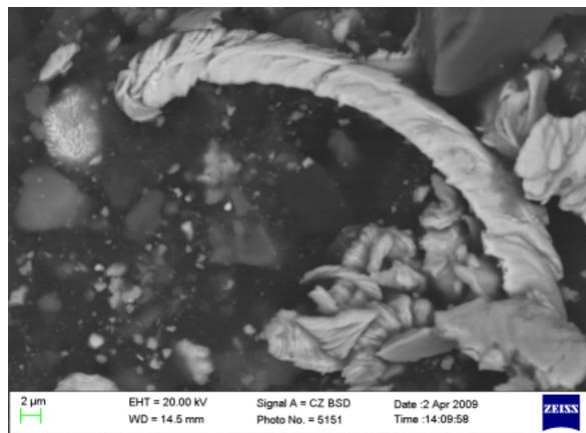


Рис. 3. Поверхня тертя матеріалу ЭИ 929 + 10% CaF₂ при навантаженні 9МПа, у вторинних електронах

Від обраних ділянок поверхонь тертя після випробувань при навантаженнях 5-7МПа виконано рентгенографічний аналіз, типові спектри показані на рис. 4 та табл. 2, 3.

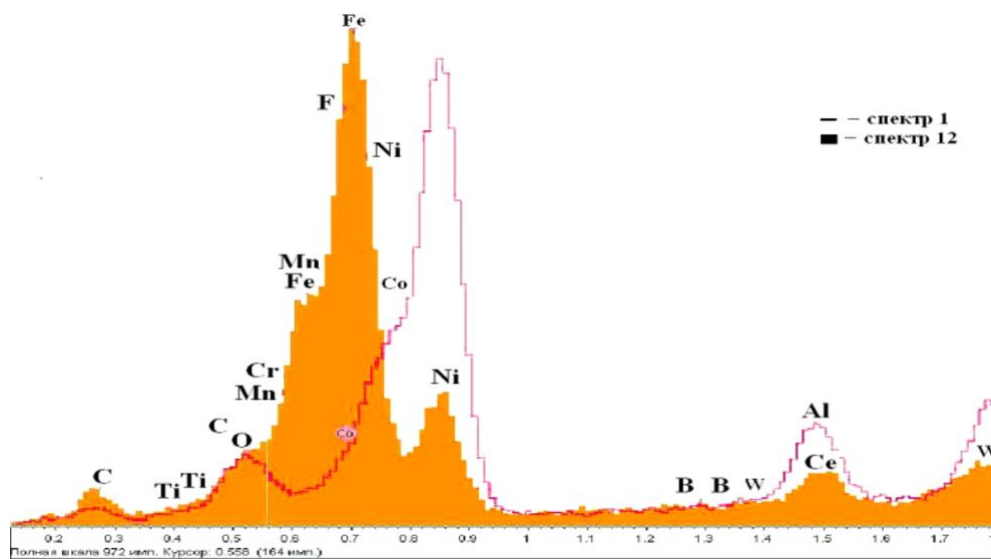


Рис.4. Рентгенограмма матеріалу ЭИ 929 + 10% CaF₂ при навантаженні 7МПа

Таблица 2. Спектр 1

Елемент	Умов.	Интенсив	Мас. %	Атом. %
	Конц.	Попр.		
C K	5.79	2.2427	3.78	15.32
O K	2.04	0.9591	3.11	9.45
Al K	1.11	0.5013	3.25	5.86
Ti K	1.13	0.9551	1.73	1.75
Cr K	5.65	1.0207	8.10	7.58
Fe K	0.82	1.0807	1.11	0.96
Co K	6.61	0.9532	10.15	8.39
Ni K	37.79	0.9962	55.52	46.04
Ce L	0.73	0.6319	1.69	0.89
Mo L	1.27	0.6537	2.84	1.44
W L	4.26	0.7153	8.72	2.31
Всього			100.00	

Таблица 3. Спектр 12

Элемент	Умов.	Интенсив	Мас.%	Атом. %
	Конц.	Попр.		
C K	4.76	2.6152	6.02	22.86
F K	0.44	0.6895	2.10	5.04
Ti K	0.19	1.0168	0.61	0.58
Cr K	0.99	1.1331	2.89	2.54
Mn K	0.38	0.9708	1.31	1.08
Fe K	19.91	0.9952	66.19	54.04
Ni K	3.91	0.9043	14.31	11.11
B L	0.49	0.4660	3.45	1.97
W L	0.67	0.7112	3.12	0.77
Всього			100.00	

Як видно з рис.2 поверхня відрізняється гладкістю, рівномірністю, відсутністю ділянок сколу, крихких руйнувань. Видно, як плівка "намазана" на поверхню зразка. На поверхні присутні рівномірно розподілені світлі ділянки, які збагачені С, О, Ні (як елемент основи), що побічно свідчить про утворення складних фаз саме за участю цих елементів (рис.3). На темних ділянках в більшій кількості присутні Ті, Al, Мо, W, Со та Fe (від матеріалу контртіла). Це вказує на утворення фаз переважно за участю цих елементів (рис.3, табл.2,3).

Підвищений вміст легуючих елементів зафіксований від поверхні матеріалу, що випробовувався при навантаженнях 9МПа (рис. 3), вірогідно призводить до утворення надлишкових фаз, які і є наслідком високого коефіцієнта тертя і як наслідок зменшення антифрикційності матеріалу.

Таким чином, дослідження плівок тертя дає змогу встановлювати розподіл тих чи інших елементів при різних навантаженнях на пару тертя, і відштовхуючись від цієї інформації відкриває можливість керувати утворенням плівок вторинних структур з високим рівнем антифрикційності шляхом цілеспрямованого введення до складу матеріалу тих чи інших легуючих елементів, обираючи для цього необхідні вихідні конгломерати.

Список літератури: 1. Влияние состава и технологических факторов на структуру и свойства никелевых сплавов / П.Д. Жеманюк, Н.А.Лысенко, В.В. Клочихин, Э.И. Цивирко // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2001. -№9. – С. 19 – 23. 2. Роїк Т.А, Киричок П.О., Гавриш А.П. Композиційні підшипникові матеріали для підвищених умов експлуатації. – К.: НТУУ «КПІ», 2007. – 404 с. 3. Трени, износ и смазка (трибология и триботехника) / А.В. Чичинадзе, Э.М. Берлинер, Э.Д. Браун и др.// Под общ. ред. А.В. Чичинадзе. – М.: Машиностроение, 2003. – 576 с. 4. Патент України №315445 МПК (2006), С22С33/02 Антифрикційний композиційний матеріал на основі нікелю/ Т.А.Роїк, А.П.Гавриш.

Надійшла до редколегії 12.05.2009 р.

СТРУКТУРА ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ТА АНТИФРИКЦІЙНІСТЬ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПІДШИПНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД УМОВ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

Гавриш А.П., Роїк Т.А., Віцюк Ю.Ю., Мельник О.О., Холявко В.В.

Статья посвящена исследованию пленок трения, что дает возможность устанавливать распределение тех или иных элементов при разных нагрузках на пару трения, и, отталкиваясь от этой информации, открывает возможность руководить образованием пленок вторичных структур с высоким уровнем антифрикционности путем намеренного введения в состав материала тех или иных легирующих элементов, избирая для этого необходимые исходные конгломераты.

високотемпературні підшипникові матеріали, структура матеріалу, антифрикційні властивості