

УДК 629.73 (045)

М.С. СТОРОЖЕНКО¹, А.П. УМАНСКИЙ², С.С. ЧУПРОВ²¹Национальный авиационный университет, Киев, Украина²Институт проблем материаловедения НАН, Киев, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ TiB₂-SiC ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ HVOF-ПОКРЫТИЙ

Исследованы закономерности высокотемпературного окисления композиционного материала системы TiB₂-20масс.%SiC и влияние плакирования никелем на его стойкость к высокотемпературному окислению. Установлено, что при температуре до 1000 °C окисление материала TiB₂-20масс.%SiC происходит в две стадии с образованием оксидов B₂O₃, SiO₂, TiO₂, которые формируют стекловидную пленку, препятствующую дальнейшему окислению. Показано, что плакирование никелем приводит к увеличению температуры начала интенсивного окисления композиционного материала на 122°С и оплавлению порошка при повышенных температурах.

Ключевые слова: высокотемпературное окисление, диборид титана, карбид кремния, никель, плакирование, высокоскоростное газопламенное напыление, покрытие.

Введение

В мировой практике для упрочнения и восстановления деталей авиационной техники все большее внимание уделяется методу высокоскоростного газопламенного напыления покрытий (HVOF). Это обусловлено такими преимуществами HVOF-покрытий, как высокая адгезионная и когезионная прочность, низкая пористость, высокая микротвердость, возможность получения большой толщины покрытий. В настоящее время HVOF-покрытия наносят на валы и лопатки газовых турбин, шасси самолетов, гидравлические цилиндры для повышения жаро- износ- и коррозионной стойкости, а также для защиты деталей от перегрева.

В авиастроении наиболее широко применяют HVOF-покрытия из WC-Co в качестве альтернативы традиционному хромированию. Лабораторные испытания и опыт коммерческой эксплуатации HVOF-покрытий карбида вольфрама для различных компонентов авиационных двигателей и планера доказывают их преимущество по сравнению с хромированием по ряду эксплуатационных показателей, трудоемкости нанесения и экономической эффективности. Однако область их применения ограничивается рабочими температурами 600-700 °C, поэтому актуальным является разработка новых жаростойких HVOF-покрытий из недефицитных материалов.

Для нанесения защитных HVOF-покрытий на детали, работающие в условиях воздействия высоких температур, агрессивных сред и повышенного износа, перспективными являются композиционные

материалы на основе тугоплавких соединений титана. В работе [4] получали плазменные покрытия на основе двойного карбида титана-хрома. Было отмечено, что плакирование никелем улучшает технологические свойства порошков двойного карбида титана-хрома и позволяет получать плазменные покрытия с низкой пористостью и высокой прочностью сцепления. С одной стороны, это связано с тем, что никель по сравнению с карбидом титана-хрома имеет меньшую температуру плавления и тем самым обеспечивает необходимую пластичность при нанесении покрытий и увеличивает их когезионную прочность. С другой стороны, так как основной причиной недостаточной адгезии и пористости HVOF-покрытий является интенсивное окисление материалов в процессе напыления, то существенным является тот факт, что плакирование никелем порошка двойного карбида титана и хрома (ДКТХ) повышает его стойкость к окислению при температурах до 1000 °C [5].

При нанесении HVOF-покрытий из карбида и нитрида титана существенным недостатком является их нестехиометрический состав, что не позволяет в покрытии реализовать в полной мере достоинства самого материала. Поэтому целесообразным является разработка HVOF-покрытий на основе диборида титана.

Для нанесения защитных HVOF-покрытий на детали, работающие в условиях воздействия высоких температур, агрессивных сред и повышенного износа, перспективными являются композиционные материалы системы TiB₂-SiC [6]. Диборид титана

характеризуется высокой твердостью, износ- жаростойкостью [7]. Для карбида кремния характерны высокая химическая стойкость, достаточно высокие твердость и модуль упругости, низкий коэффициент термического расширения. Взаимодействие с кислородом воздуха начинается при температурах выше 800 °С, при этом образуется защитная пленка SiO₂, которая разрушается при 1900 °С [8].

В настоящей работе проводили исследование закономерностей влияния плакирования никелем частиц композиционного материала системы TiB₂-SiC на их стойкость к высокотемпературному окислению.

1. Объекты и методы исследований

В данной работе определяли стойкость к высокотемпературному окислению композиционных материалов TiB₂-20(масс.%)SiC как в исходном так и в плакированном виде. Керамику TiB₂-SiC получали методом горячего прессования при температуре 1800 °С, после чего композит измельчали до фракции –100 +40 мкм.

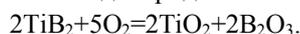
С целью изучения влияния малых добавок никеля на стойкость к высокотемпературному окислению проводили нанесение никеля на частицы композиционного порошка TiB₂-SiC. Плакирование осуществляли методом химического осаждения в водном растворе с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя.

Исследования плакированного порошка композиционного материала на электронном микроскопе Camebax SX-50 показали, что при осаждении никеля на композите наблюдаются слабовыраженные следы металла, размер частиц которого не превышает нескольких нанометров.

Проверку стойкости композита к высокотемпературному окислению проводили методом неизо- термического нагрева до 1000 °С на воздухе со скоростью 10 град/мин с помощью дериватографа Q-1500, оборудованного приставкой для получения данных в цифровом виде. Эталонном служил порошок оксида алюминия.

2. Результаты исследований и их обсуждение

При окислении композита TiB₂-SiC на кривой ДТА фиксируются два пика, соответствующие экзо-эффектам при температурах 536 °С и 706 °С (рис. 1). Как было показано ранее [6], первый соответствует окислению диборида титана:



Стекловидный характер пленки B₂O₃ в значительной степени затрудняет диффузию кислорода

воздуха в процессе нагрева образцов композита, создавая, таким образом, дополнительное препятствие для их окисления.

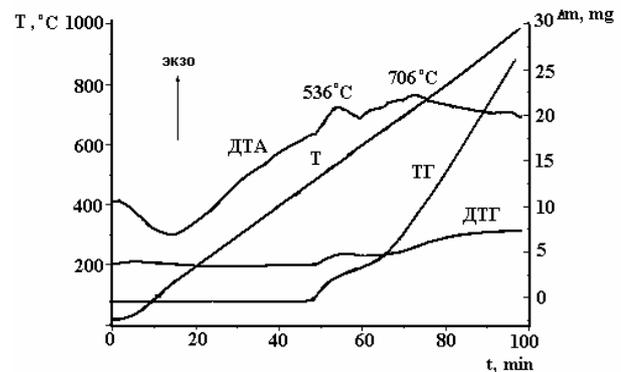
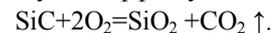


Рис. 1. Кинетика окисления TiB₂-20%SiC

При повышении температуры до 706 °С наряду с окислением диборида титана происходит окисление кремния, содержащегося в композите, что соответствует второму экзоэффекту:



Следует отметить, что характер взаимодействия порошковых материалов с газами, в том числе с кислородом воздуха, в большей степени отличается от такого их взаимодействия в компактном виде, что обусловлено значительной величиной удельной поверхности первых и, как следствие, повышенной поверхностной энергией частиц. Поэтому температура начала окисления компонентов порошка TiB₂-SiC сдвинуты в более низкую область, чем это указывается в справочных данных.

При окислении плакированного композита TiB₂-SiC+Ni на кривой ДТА остается только один пик, соответствующий экзоэффекту окисления диборида титана практически при той же температуре, что и в первом случае – 535 °С (рис. 2).

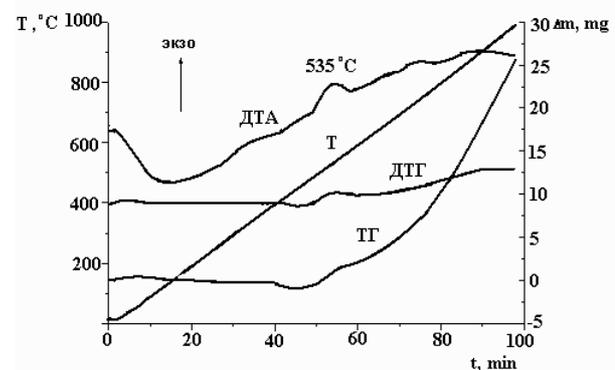


Рис. 2. Кинетика окисления TiB₂-20%SiC+Ni

Максимальное изменение массы образцов композита и плакированного композита после окисления практически одинаково – 28,5 и 27,6 мг. А вот

начало интенсивного окисления материала, что характеризуется прямолинейным участком кривой ТГ, для TiB_2-SiC соответствует температуре $698\text{ }^\circ\text{C}$, а для $TiB_2-SiC+Ni$ – $820\text{ }^\circ\text{C}$, т.е. сдвинуто на $122\text{ }^\circ\text{C}$ вправо.

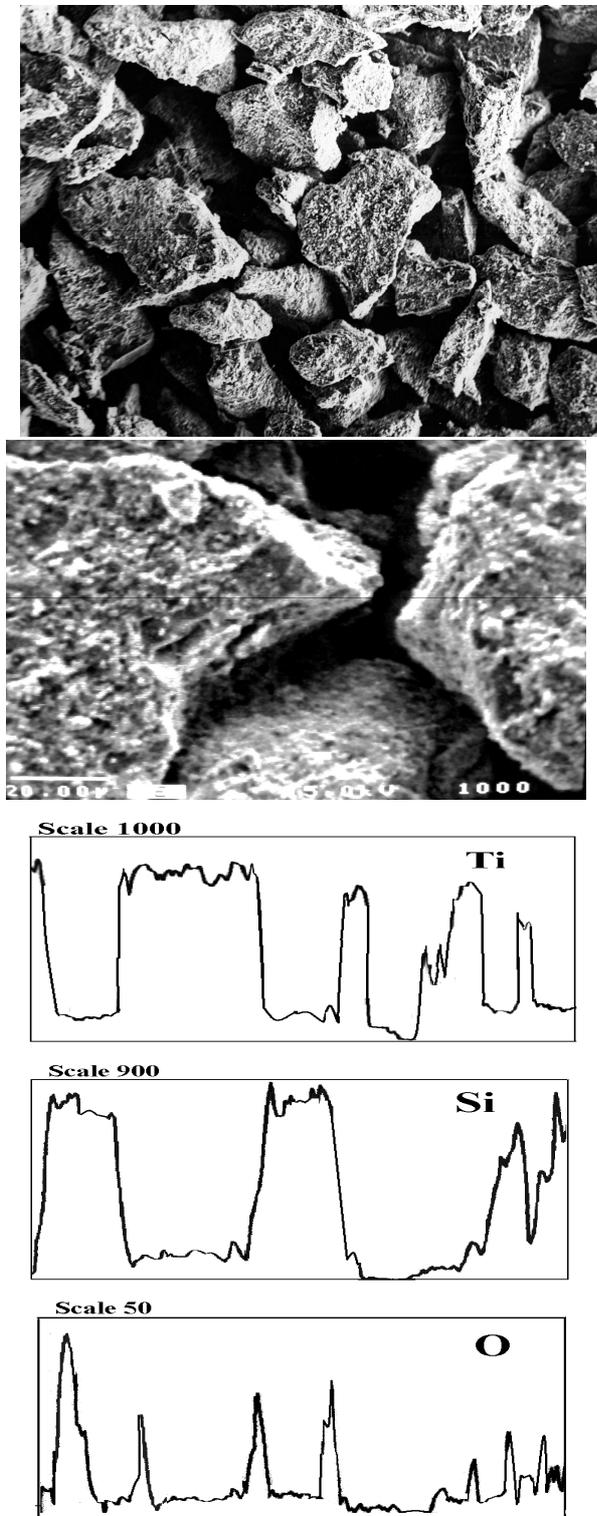


Рис. 3. Исходный порошок $TiB_2-20\%SiC$

Неокисленные порошки TiB_2-SiC и $TiB_2-SiC+Ni$ состоят из отдельных частиц композицион-

ного материала. При этом наблюдается равномерное распределение компонентов композита по поверхности частиц (рис. 3).

После окисления неплакированного порошка TiB_2-SiC отдельные частицы порошка еще различимы, однако происходит некоторое их оплавление (рис. 4). Вероятно, это происходит за счет плавления образовавшейся в процессе окисления стекловидной пленки $B_2O_3-SiO_2-TiO_2$. Плакированный никелем порошок TiB_2-SiC после нагревания до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ имеет гораздо более оплавленную структуру без различных отдельных частиц порошка (рис. 5). Вероятно, наночастицы никеля, осадившиеся на поверхность композиционного порошка, даже в малых количествах способствуют понижению температуры плавления. При нанесении покрытий методом высокоскоростного газопламенного напыления это является положительным фактором, поскольку способствует хорошей адгезии покрытия и низкой пористости.

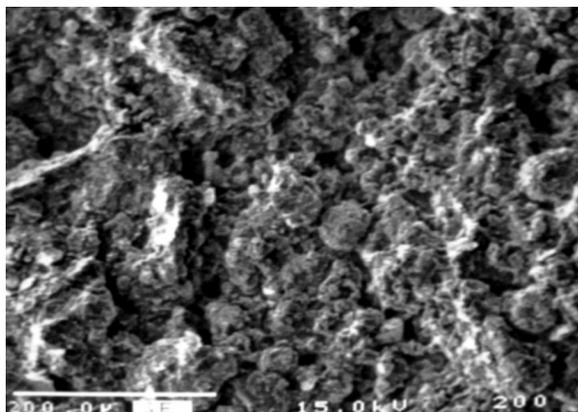


Рис. 4. Окисленный порошок $TiB_2-20\%SiC$

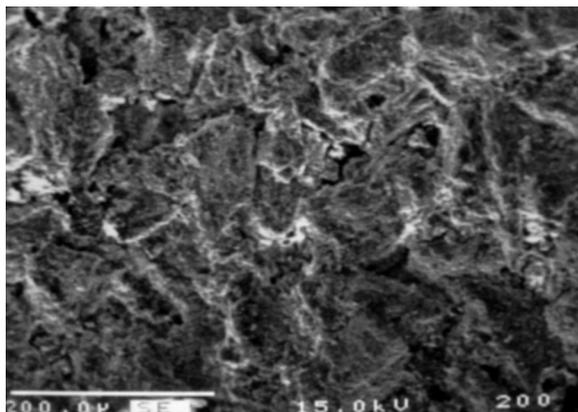


Рис. 5. Окисленный порошок $TiB_2-20\%SiC+Ni$

Заключение

Таким образом, установлено, что осаждение никеля на частицы композиционного материала TiB_2-SiC и образование на них наноразмерного покрытия, приводит к повышению стойкости данного композита к высокотемпературному окислению.

Литература

1. Кисель В.М. Высокоскоростное воздушно-топливное напыление – современный метод нанесения жаро- износостойких металлических и композиционных покрытий / В.М. Кисель, Ю.И. Евдокименко, В.Х. Кадыров, Г.А. Фролов // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2007. – № 8 (44). – С. 31-35.
2. Данько К.А. Анализ состояния проблемы повышения жизненного цикла деталей авиационных двигателей технологическими методами / К.А. Данько, И.В. Зорик // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2010. – № 4 (71). – С. 47-53.
3. Turunen E. Application of HVOF techniques for spraying of ceramic coatings / E. Turunen, A. Hirvonen, T. Varis, T. Falt // *Advanced in Technology of Materials and Materials Processing Journal*. – 2007. – Vol. 9. – P. 63-68.
4. Влияние плакирования двойного карбида титана-хрома на свойства плазменных покрытий / И.Н. Горбатов, Н.С. Ильченко, А.Е. Терентьев, др. // *Порошковая металлургия*. – 1991. – № 3. – С. 69-73.
5. Комратов Г.Н. Влияние добавок никеля на кинетику окисления порошка двойного карбида титана и хрома / Г.Н. Комратов // *Порошковая металлургия*. – 2000. – № 1/2. – С. 76-82.
6. Стороженко М.С. Новые композиционные материалы системы TiB₂-SiC с высокой износостойкостью для двигателестроения / М.С. Стороженко, А.П. Уманский, А.А. Тамаргазин // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2009. – № 10 (67). – С. 17-20.
7. Бор, его соединения и сплавы / Г.В. Самсонов, Л.Я. Марковский, А.Ф. Жигач, М.Г. Валяшко. – К.: Изд-во АН УССР, 1960. – 590 с.
8. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы / Г.Г. Гнесин – М.: Металлургия, 1977. – 216 с.

Поступила в редакцию 23.05.2011

Рецензент: д-р техн. наук, проф. А.А. Тамаргазин, Национальный авиационный университет, Киев, Украина.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ TiB₂-SiC ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ЗАХИСНИХ HVOF-ПОКРИТТІВ

М.С. Стороженко, О.П. Уманський, С.С. Чупров

Досліджені закономірності високотемпературного окиснення композиційного матеріалу TiB₂-SiC і визначено вплив плакування нікелем на його стійкість до високотемпературного окиснення. Встановлено, що при температурі до 1000 °С окиснення матеріалу TiB₂-20mass.%SiC відбувається в дві стадії з утворенням оксидів B₂O₃, SiO₂, TiO₂, які, зв'язуючись в складову плівку, перешкоджають подальшому окисненню. Показано, що плакування нікелем призводить до збільшення температури інтенсивного окиснення композиційного матеріалу на 122°С та оплавленню порошку при підвищених температурах.

Ключові слова: високотемпературне окиснення, диборид титану, карбід кремнію, нікель, плакування, високошвидкісне полум'яне напылення, покриття.

THE INVESTIGATION OF TiB₂-SiC COMPOSITE MATERIALS HIGH-TEMPERATURE OXIDATION FOR PROTECTIVE HVOF-COATINGS SPRAYING

M.S. Storozhenko A.P. Umansky, S. S. Chuprov

High temperature oxidation of TiB₂-20mass.%SiC composite material has been investigated and influence of plating with nickel on material oxidation resistance has been established. At temperature up to 1000 °C TiB₂-20mass.%SiC composite material oxidation has two stages and results in formation B₂O₃, SiO₂, TiO₂ oxides which form protective film and prevent further oxidation. It has been shown that TiB₂-SiC composite material plating with nickel results in the increasing temperature of material intensive oxidation up 122 °C. The plating with nickel results in fusion of ceramic powder at high temperature up to 1000 °C.

Key words: high-temperature oxidation, titanium boride, silicone carbide, nickel, plating, high velocity oxy-fuel spraying, coating.

Стороженко Марина Сергеевна – канд. техн. наук., ассистент кафедры технологий аэропортов Аэрокосмического института Национального авиационного университета, Киев, Украина.

Уманский Александр Павлович – д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН, Киев, Украина, e-mail: kernet@voliacable.com.

Чупров Сергей Степанович – младший научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН, Киев, Украина.