

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 621.793

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ С ОБМАЗКАМИ ИЗ СВС-РЕАГЕНТОВ

В.В. САРАНЦЕВ

(Белорусский национальный технический университет, Минск),
канд. техн. наук Т.Л. ТАЛАКО, канд. техн. наук Л.В. МАРКОВА
(Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск)

В работе проведены исследования возможности получения покрытия на основе карбида титана сочетанием двух известных процессов: электроискрового легирования и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Показана возможность формирования практически беспористого покрытия с мелкозернистой однородной структурой и достаточно высоким уровнем микротвердости. Исследовано влияние цапонлаковой связки, применяемой для формирования на поверхности обрабатываемой детали слоя реагентов и защиты от окисления порошковой смеси, на СВС-процессы. Проведен рентгенофазовый анализ для определения полученных фаз и стехиометрии образовавшегося карбида титана.

Введение. Развитие современной техники связано с необходимостью использования непрерывно повышающихся рабочих температур, скоростей, высоких и сложных нагрузок, а также с эксплуатацией отдельных узлов и целых машин и механизмов в условиях воздействия агрессивных сред. В настоящее время практически нет таких направлений науки и техники, которые не нуждались бы в материалах, обладающих высокой эксплуатационной стойкостью в экстремальных условиях. Такие материалы должны быть износостойкими, жаропрочными, химически инертными при контакте с агрессивными жидкостями и т.д. [1]. Поэтому целесообразно использовать полезные свойства тугоплавких соединений, применяя их в форме покрытий на достаточно прочных и пластичных основах.

Карбид титана является одним из самых эффективных материалов, используемых для получения износостойких покрытий, и это связано прежде всего с тем, что TiC в наибольшей мере удовлетворяет требованиям, предъявляемым к покрытиям: высокие износостойкость и твердость при высоких и низких температурах; хорошая химическая стабильность; небольшой коэффициент трения, хорошее сцепление с поверхностью материала – основы; окислостойкость; малая склонность к схватыванию и холодной сварке; способность не разрушаться под воздействием механических и тепловых нагрузок [2].

Технология нанесения покрытий. Для нанесения покрытия на основе карбида титана было предложено использовать сочетание двух известных процессов: электроискрового легирования (ЭИЛ) [3] и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4]. Покрытие формируется при значительно меньших энергозатратах по сравнению с традиционным способом ЭИЛ, за счет дополнительного тепла от химической реакции при СВС, эквивалентной или превышающей энергию импульсных разрядов, что способствует повышению качества покрытия и росту толщины покрытия, а также увеличению его плотности.

Технология нанесения покрытий заключается в следующем: слой порошковых СВС-реагентов наносится на поверхность подложки в виде приготовленной жидкой суспензии. Основное назначение этой операции – формирование на покрываемой поверхности заготовки слоя, из которого в процессе последующей обработки образуется покрытие. Толщина слоя исходной смеси определяется толщиной наносимого покрытия и выбранным режимом обработки. После нанесения смеси исходных реагентов поверхность высушивают, а электроискровую обработку проводят по полученному слою реагентов.

Физическая сущность данного способа состоит в том, что в зоне пробоя при ЭИЛ находится смесь химических реагентов, способных взаимодействовать между собой с большим тепловыделением после локального теплового инициирования реакции синтеза энергией электрического разряда. При этом продукты синтеза, формирующиеся в результате взаимодействия реагентов, и материал электрода образуют на поверхности упрочняемой детали через стадию формирования жидкой фазы твердосплавные, износостойкие и тугоплавкие покрытия. Толщина покрытия в зависимости от режимов нанесения составляет 0,02...0,3 мм, и этого в большинстве случаев достаточно для восстановления работоспособности деталей (как известно, у 70 % деталей машин износ находится в пределах 0,01...0,5 мм).

Методика исследований. Для нанесения композиционных покрытий на основе карбида титана была использована порошковая смесь, состоящая из 90 % (Ti – C_{сажа}) – 10 % Ni (% вес.). Молярное соотношение C_{сажа}/Ti было выбрано равным 1 (моль углерода на моль титана) для образования стехиометрического карбида титана (TiC₁), так как данный состав обладает наибольшей твердостью (рис. 1, кривая 1) [2] и теплотой, выделяющейся при СВС [5]. Кроме того, горение реакционной смеси стехиометрического состава характеризуется максимальной скоростью (см. рис. 1, кривая 2) и стационарным режимом распространения фронта СВС по образцу.

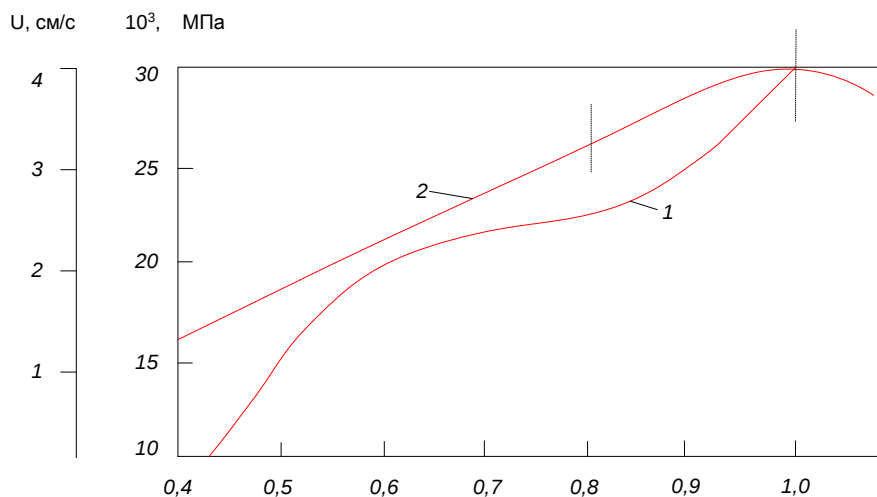


Рис. 1. Зависимость микротвердости от дефектности карбида титана по углероду (1) и скорости горения СВС от соотношения $x = C/Ti$ (2)

Введение Ni в качестве металлической связки позволяет, прежде всего, уменьшить хрупкость материала, повысить ударную вязкость и довести прочность на изгиб системы TiC – Ni до 1000 МПа. С увеличением содержания никеля распределение зерен карбида титана по размерам становится более однородным, а средний диаметр зерен уменьшается [6]. Однако при этом падает твердость композиции (рис. 2).

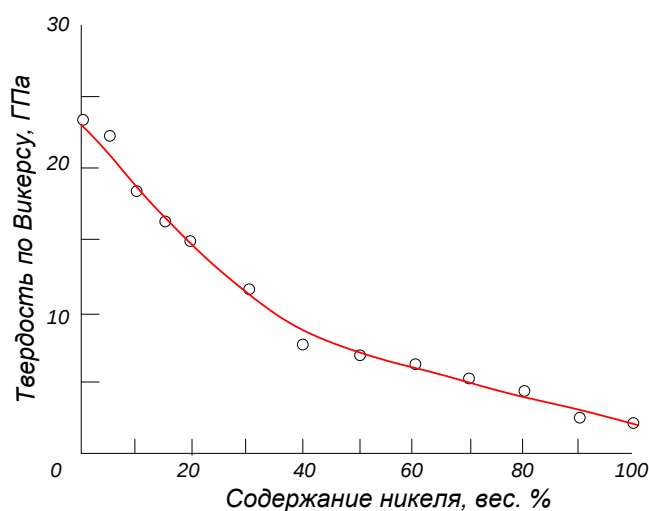


Рис. 2. Зависимость твердости по Викерсу композиции TiC – Ni от состава

Для проведения комплекса исследований по определению возможности нанесения покрытий при ЭИЛ порошковой смеси, состоящей из 90 % (Ti – C_{сажа}) – 10 % Ni (% вес.), использовали:

- 1) синтезированный в окислительной среде в СВС-режиме порошок 90 % (Ti – C_{сажа}) – 10 % Ni;
- 2) синтезированный в окислительной среде в СВС-режиме порошок 90 % (Ti – C_{сажа}) – 10 % Ni со связкой из цапонлака (введение цапонлаковой связки необходимо для предохранения исходных порош-

ков от окисления, а также для формирования на покрываемой поверхности заготовки начального слоя реагентов). При проведении ЭИЛ по порошковому слою в зоне микроплазменного пробоя температура от источника установки и от химических процессов при горении СВС-реагентов может достигать значений выше 10^4 °С. Связующее вещество, а также летучие примеси при такой температуре «выгорают» [5];

3) образец с нанесенным на верхний торец покрытием из порошка 90 % (Ti – C_{сажа}) – 10 % Ni с использованием медного электрода.

Для изучения влияния цапонлака на реакционную способность и окисление порошков проводили термическое исследование смесей на дериватографе Q-103 фирмы MOM в открытых тиглях [8]. Скорость нагрева равнялась 10 град/мин. Использовали:

- свободную засыпку порошка 90 % (Ti – C_{сажа}) – 10 % Ni;
- шликерную заливку порошковой смеси 90 % (Ti – C_{сажа}) – 10 % Ni со связкой из цапонлака. Прокаливание проводили в окислительной среде.

Электроискровую обработку осуществляли на установке ЭЭС-3 фирмы «Рэсти» с использованием режима с энергией импульса 0,016 Дж. В качестве основы (подложки) использовали образцы в виде шайб с диаметром 30 мм и высотой 10 мм из незакаленной стали 45 (18 НВ).

Известно, что величина периода решетки a_0 карбида титана изменяется в зависимости от содержания в нем связанного углерода (рис. 3) [2].

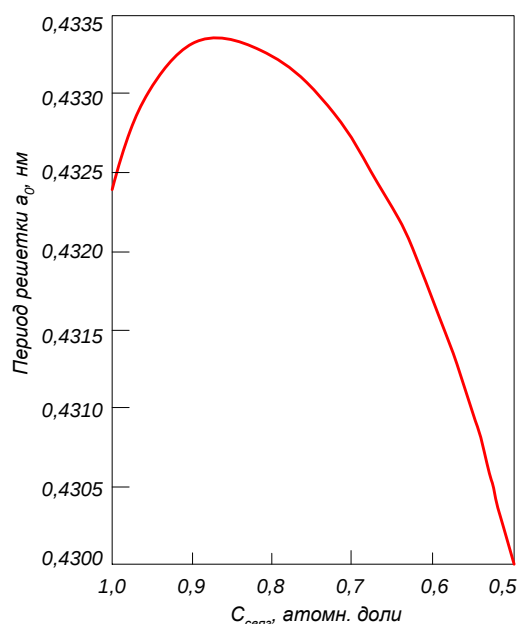


Рис. 3. Зависимость периода решетки карбида титана от содержания в нем связанного углерода

Приведенную на рисунке 3 зависимость использовали для оценки дефектности карбида титана по углероду с помощью метода рентгеноструктурного анализа.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре D8 ADVANCE в CoK α -излучении.

Съемка велась по точкам с шагом 0,1 и экспозицией в каждой точке 3 с.

Фазовый анализ дифрактограмм выполнен с использованием программного обеспечения «EVA» в объеме картотеки PDF-2, определение параметров кристаллической решетки – в программе «TOPAS».

Металлографический анализ включал в себя подготовку шлифов, оптическую микроскопию («Neophot-32»), и измерение микротвердости по всей ширине шлифа на микротвердомере PMT-3 при нагрузке на индентор 0,5 Н.

Обработка экспериментальных данных по измерению микротвердости проводилась с использованием математической статистики [7].

Результаты и их обсуждение. Результаты термических исследований порошка 90 % (Ti – C_{сажа}) – 10 % Ni в свободной засыпке кюветы показали, что на первом этапе нагрева от начальной температуры до 200 °С наблюдается эндотермический пик, обусловленный просушиванием шихты (рис. 4). На кривой ТГ на

этом промежутке идентифицируется потеря массы, связанная с удалением влаги. При дальнейшем повышении температуры на кривой ДТА появляется широкая область экзотермических реакций, обусловленная процессами окисления Ti и сажи. При этом до 450 °C наблюдается потеря массы, связанная, очевидно, с улетучиванием сажи в виде CO. Прирост массы после 450 °C, вероятно, свидетельствует об образовании TiO₂.

В шликерной заливке, состоящей из порошка 90 % (Ti – C_{сажа}) – 10 % Ni с цапонлаком, происходят схожие процессы. Однако в диапазоне температур 550...700 °C на кривых ДТА и ТГ появляются области эндотермической реакции и потери массы, соответствующие выгоранию цапонлака. При этом потеря массы на начальном этапе нагрева незначительна, удаление влаги происходит более равномерно (рис. 4, б), а интенсивное окисление титана начинается с 650 °C.

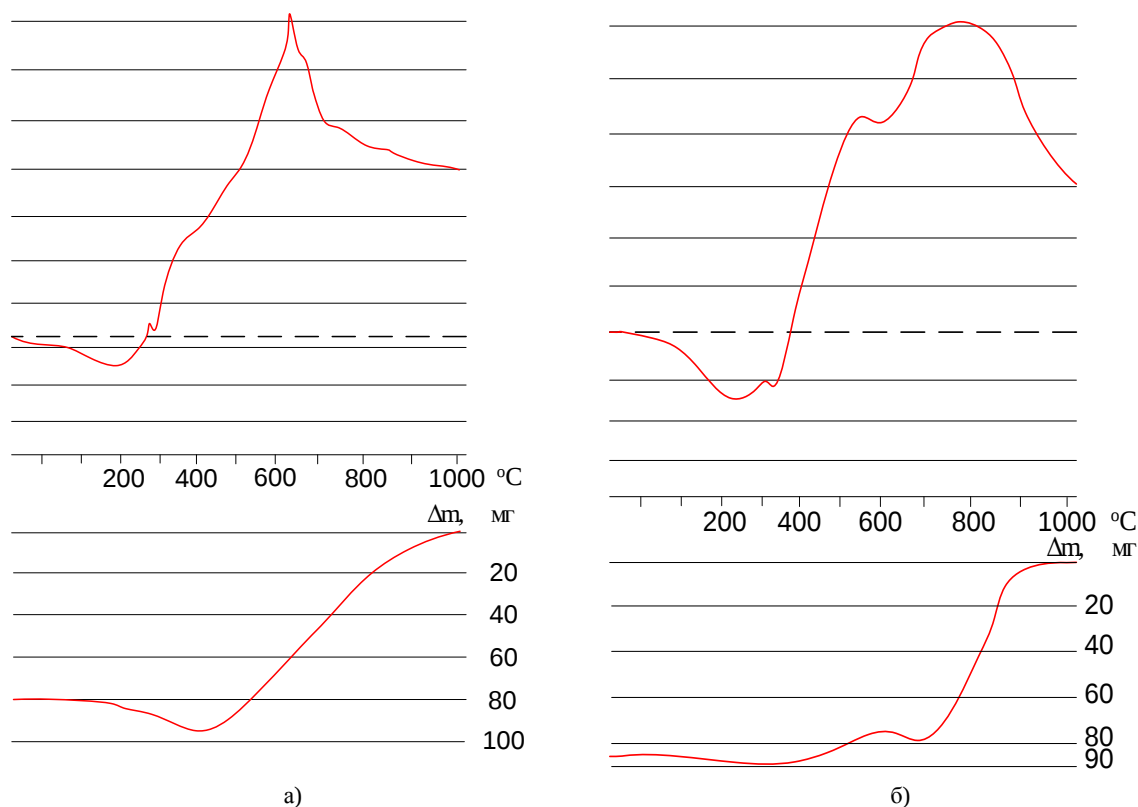


Рис. 4. Кривые ДТА и ТГ при термических исследованиях:
а – свободная засыпка порошка 90 % (Ti – C_{сажа}) – 10 % Ni;
б – шликерная заливка 90 % (Ti – C_{сажа}) – 10 % Ni со связкой из цапонлака

Полученные данные подтверждаются результатами рентгенофазового анализа. На рентгенограммах порошка 90 % (Ti – C_{сажа}) – 10 % Ni после прокаливания при 1000 °C со связкой из цапонлака и без нее идентифицируются оксиды титана и никель.

Таким образом, введение цапонлаковой связки позволяет сместить процессы интенсивного окисления титана в область более высоких температур.

На кинетику и полноту протекания СВС-реакции влияет целый ряд физико-химических параметров:

- термодинамические параметры (теплота образования нового химического соединения, теплоемкости продуктов реакции, начальная температура процесса, состав смеси);
- физические параметры (теплопроводность и плотность смеси порошков, форма и размер частиц порошков, наличие внешних воздействий);
- технологические (равномерность перемешивания компонентов смеси, степень активации порошков);
- химические (степень увлажнения порошков, концентрация в них адсорбированных примесей и растворенных газов) [5].

Поэтому в нашем случае целесообразным является объединение процессов подсушивания наносимой суспензии реагентов с предварительным нагревом перед СВС.

На основании данных термических исследований можно рекомендовать проведение процесса сушки и предварительного нагрева упрочняемой детали со слоем исходных реагентов с цапонлаковой связкой до 250 °С.

Результаты рентгеноструктурного анализа синтезированных в режиме СВС в окислительной среде порошка 90 % (Ti – C_{сажа}) – 10 % Ni и порошка 90 % (Ti – C_{сажа}) – 10 % Ni со связкой из цапонлака, а также покрытия, полученного с использованием медного электрода, представлены в таблице и на рисунке. 5.

Результаты рентгенофазовых исследований,
полученных в СВС-режиме порошков карбида титана покрытия, полученного на подложке из материала сталь 45

Исходная смесь	Фазовый состав	Период решетки, нм
Порошок 90 % (Ti – C _{сажа}) – 10 % Ni	TiC _x около 90 %, Ni около 9 %	0,432325
Порошок 90 % (Ti – C _{сажа}) – 10 % Ni со связкой	TiC _x около 90 %, Ni около 9 %	0,433055
Порошок 90 % (Ti – C _{сажа}) – 10 % Ni со связкой	Ni – 2,7 %, TiC – 35,3 %, Fe – 43,3 %, Cu – 16,2 %, Ti ₂ Cu ₃ – 2,5 %	0,432713

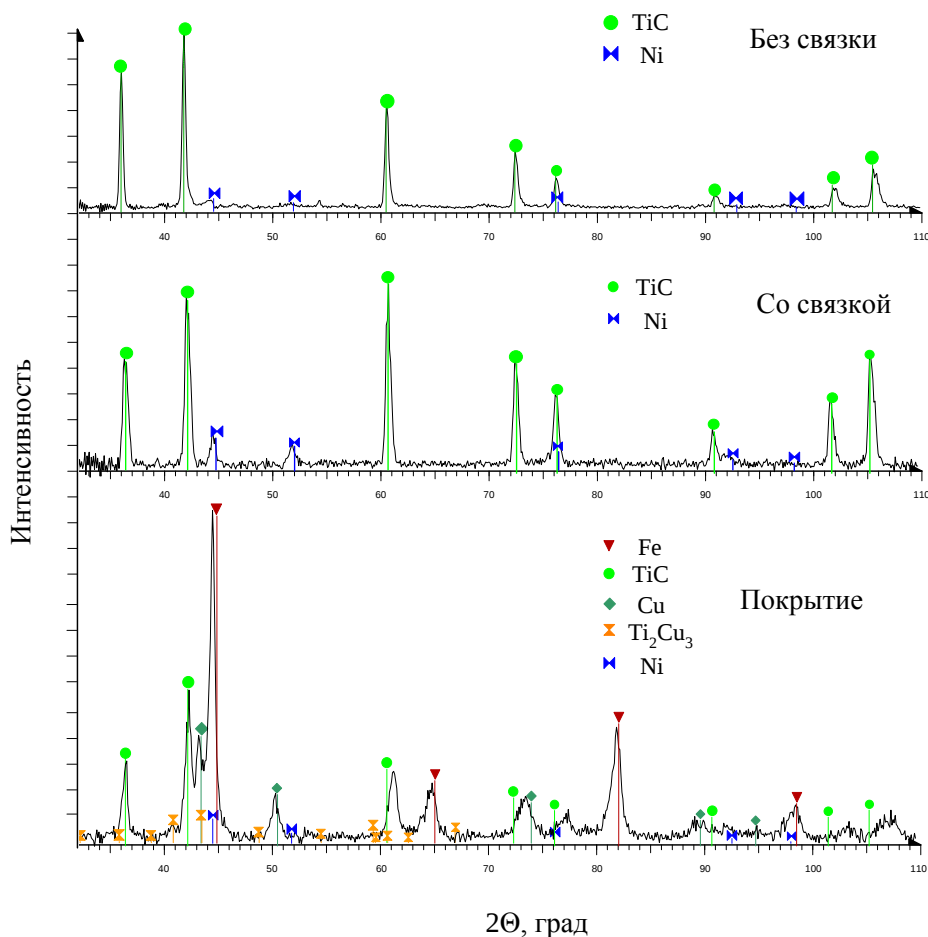


Рис. 5. Дифрактограммы порошков и покрытия

Как видно из представленных данных, фазовый состав синтезированных порошков со связкой из цапонлака и без нее одинаков и включает карбид титана и никель при соотношении, практически равном заданному.

Тем не менее введение в реакцию смесь цапонлака приводит к повышению дефектности карбидной фазы (увеличивается ширина дифракционных отражений, соответствующих TiC, и меняет-

ся их относительная интенсивность) и уменьшению содержания связанного углерода (в соответствии с графической зависимостью, представленной на рисунке 3, состав карбида титана, сформировавшегося из реакционной смеси без цапонлака, соответствует стехиометрическому, а полученного с использованием цапонлака – $\text{TiC}_{0,92}$). Это можно объяснить снижением температуры и скорости горения, вызванным наличием цапонлака.

Дифрактограмма покрытия, полученного с использованием медного электрода, помимо рефлексов карбида титана и никеля содержит также достаточно интенсивные линии железа, меди и следы интерметаллида Ti_2Cu_3 , свидетельствующие о развитии диффузионных процессов при формировании покрытия. Сильное уширение линий карбида титана в сформированном покрытии обусловлено значительным искажением кристаллической решетки, связанным с напряженным состоянием (см. рис. 5), а смещение дифракционных отражений вправо – повышением дефектности карбида титана по углероду. В соответствии с рассчитанным значением параметра решетки, состав карбида титана в покрытии составляет $\text{TiC}_{0,68}$.

Микроструктура покрытия представлена на рисунке 6.

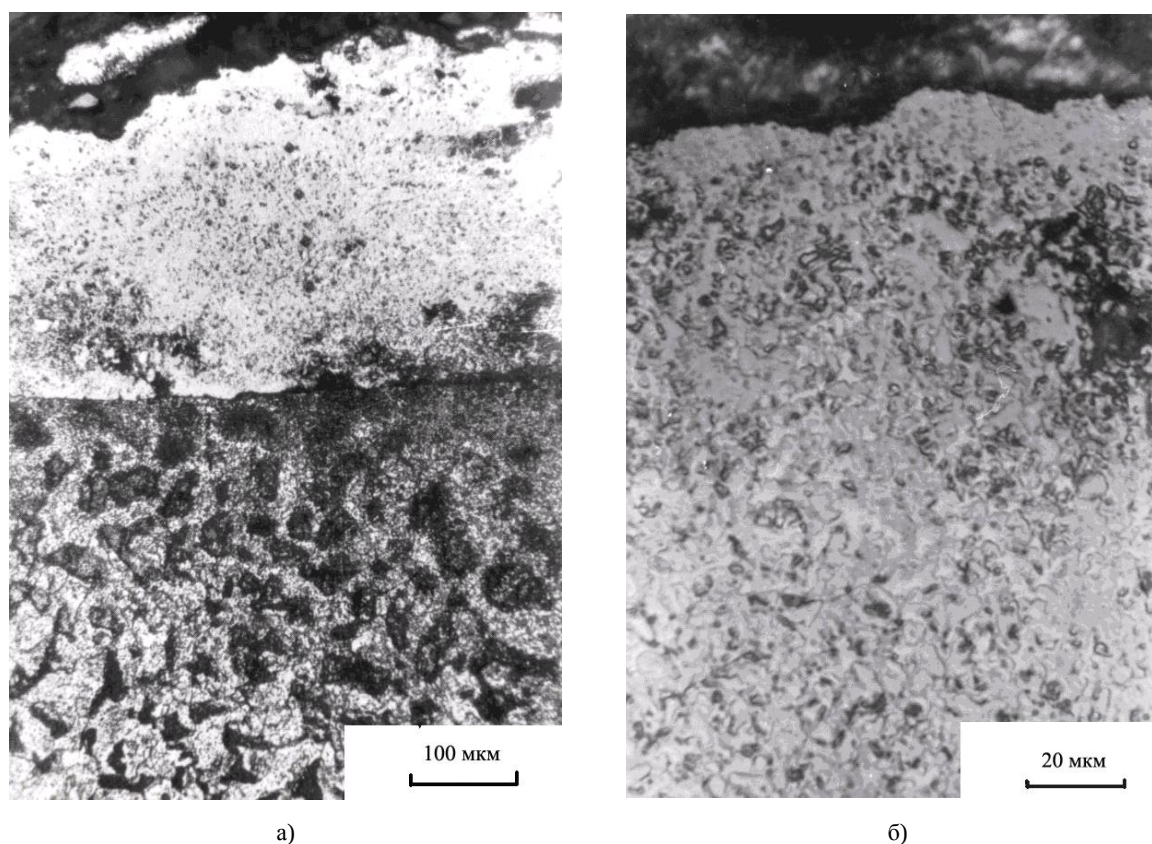


Рис. 6. Микроструктура композиционного покрытия на основе TiC .

Подложка сталь 45 без термообработки (18 НВ):

а – кратность увеличения 200; б – кратность увеличения 1000

Наплавочный слой и переходная зона характеризуются практически беспористой мелкозернистой структурой, сформированной в условиях высоких температур и быстрого охлаждения.

Размер зерен карбида титана составляет 3...5 мкм.

Относительное содержание металлической связи в покрытии увеличивается по мере приближения к основе. При этом, однако, результаты измерений микротвердости по глубине (рис. 6, а; рис. 7) свидетельствуют о достаточно высокой твердости практически по всей толщине покрытия, обусловленной равномерным распределением фазовых составляющих в объеме покрытия.

Микротвердость карбидных включений составляет $(9,6...16) \cdot 10^3$ МПа.

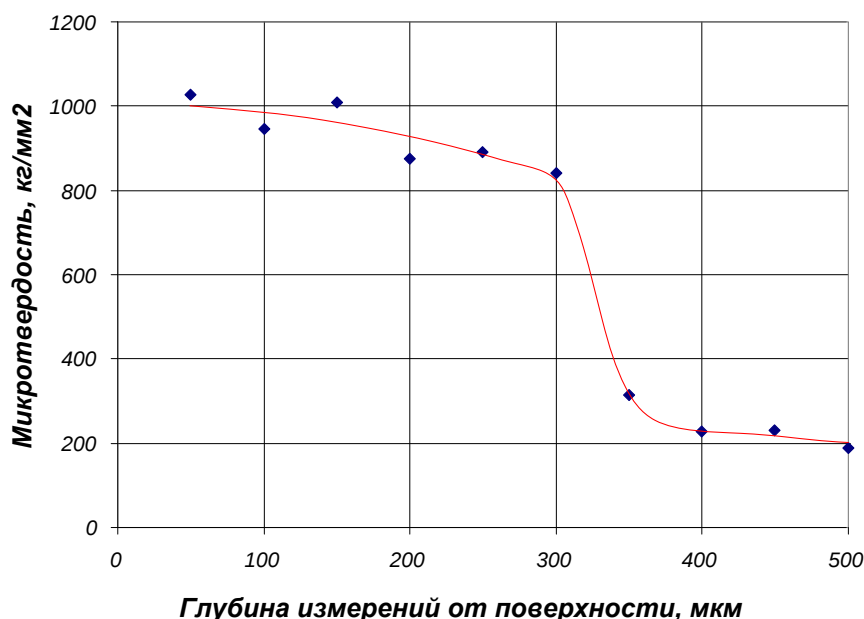


Рис. 7. Распределение микротвердости при припекании медным электродом порошкового слоя 90 % (Ti – Сажа) – 10 % Ni

Выводы

1. Способ нанесения покрытий на основе карбида титана при сочетании двух известных процессов ЭИЛ и СВС позволяет получать относительно толстые слои, обладающие достаточно высокой твердостью практически по всей толщине покрытия, обусловленной равномерным распределением карбида титана.

2. Применение цапонлака в качестве связки позволяет сформировать на поверхности обрабатываемой детали слой реагентов и защитить от окисления порошковую смесь.

3. Рентгенофазовый анализ упрочненного слоя, сформированного на подложке из стали 45, выявил наличие фаз карбида титана, никеля, железа, меди и Ti_2Cu_3 .

4. Определенные значения параметра решетки карбида титана позволили определить его стехиометрию.

5. Наплавочный слой и переходная зона имеют беспористую мелкозернистую структуру.

Равномерное распределение карбида титана в металлической матрице покрытия способствует высокой прирабатываемости, низкому коэффициенту трения и небольшому износу, что дает все основания для использования покрытий данного типа в узлах трения. Решая в комплексе данные параметры можно на стадии разработки технологического процесса прогнозировать твердость, толщину наплавленного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. – М.: Металлургия, 1973. – 400 с.
2. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. – М.: Металлургия, 1987. – 216 с.
3. Лазаренко Н.Н. Электроискровое легирование металлических поверхностей. – М.: Машиностроение, 1976.
4. Мержанов А.Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // Известия Акад. наук. Сер. хим. наук. – 1997. – № 1. – С. 8 – 32.
5. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов и др. – М.: Бином, 1999. – 176 с.
6. Химия синтеза сжиганием / Под ред. М. Коидзуми: Пер. с японск. – М.: Мир, 1998. – 247 с.
7. ГОСТ 9460-76. Методы измерения микротвердости.
8. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вязких материалов. – Киев: Высшая школа, 1981.