

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА ЭЛЕКТРОИСКРОВЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ

Ф.И. Пантелеенко*, В.В.Саранцев*, А.М. Столин**, П.М. Бажин**, Е.Л. Азаренко*

* Белорусский национальный технический университет,
пр-т Независимости, 65, г. Минск, 220013, Республика Беларусь

** Учреждение Российской академии наук, Институт структурной макрокинетики и
проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка, Московская область, 142432, Россия
BNTU_MTF@mail.ru

Введение. Разработка и внедрение новых технологий формирования композиционных покрытий на рабочих поверхностях деталей машин и механизмов являются весьма актуальной задачей для промышленности любой страны.

Постановка задач и методика проведения экспериментов. В работах [1, 2] показана целесообразность использования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и метода электроискрового легирования (ЭИЛ) для создания качественных композиционных покрытий (КП). В работе [3] - возможность использования сочетания процессов СВС со сдвиговым пластическим деформированием синтезируемых материалов (СВС-экструзия) при получении электродов для ЭИЛ. Метод СВС-экструзии обеспечивает синтез материала и получение изделия в одной установке и соединяет в себе достоинства как экструзии (возможность получения изделий нужного профиля с минимальной последующей обработкой), так и СВС-технологий (экономичность, простота оборудования, малое время процесса, отсутствие необходимости высоких усилий при деформировании, а также энергозатрат на внешний нагрев заготовки).

Успешное применение СВС-электродов требует изучения свойств получаемых покрытий, структурных и фазовых превращений, распределения элементов в системе «покрытие-подложка» при формировании упрочняющего слоя. В [3] было проведено исследование закономерностей структурообразования в электродном материале при СВС-экструзии. В настоящей работе представлено более подробное изучение микроструктуры и фазообразования в композиционном покрытии, нанесенном с помощью СВС-электрода марки СТИМ 2/30. Состав электрода – 70% TiC+30%Ni [4]. Были выбраны стальные подложки марок 20, 45, У8 и сталь 9ХСА. Композиционные покрытия наносились на установке ЭЭС-3 («Рэсти», г. Ижевск) с максимальной мощностью единичных импульсов 20 Дж и электромеханическим вибратором (ОАО ВТИ, г. Москва) с частотой колебаний до 100 Гц.

Для получения покрытий с помощью СВС-электрода марки СТИМ 2/30 (Ø2 мм) с максимальной возможной толщиной слоя за один проход необходимо использовать режимы нанесения с повышенной мощностью. Однако электроды на основе карбида титана при нанесении покрытий при повышенных мощностях (выше 5–20 Дж) из-за термических напряжений скалывались. В связи с чем оптимальная энергия единичных импульсов, при которой происходят равномерное расплавление электрода марки СТИМ 2/30 и образование сплошного покрытия (до 95%), составляет $W = 5$ Дж, при этом за один проход формируется покрытие толщиной 80–100 мкм. Скорость электроискровой обработки при нанесении покрытий вручную с использованием электрода марки СТИМ 2/30 составляет 2 см²/мин.

Микроструктуру порошка и покрытий исследовали на поперечных шлифах с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия) с микро-рентгеноспектральным анализатором «INCA Energy 350». Исследования проводили как по точкам (точечный микро-рентгеноспектральный анализ) с концентрационными кривыми распределения, так и путем съемки в характеристическом рентгеновском излучении по программе Sameo+. На экране цветного дисплея получали картину распределения исследуемого элемента. Концентрация элемента определяется плотностью цвета.

Обсуждение результатов. При ЭИЛ на качество покрытий значительное влияние оказывает состав электродов. Наиболее перспективными электродами являются твердосплавные материалы,

которые возможно получить несколькими способами: формование из порошков электрода с последующим спеканием, получение цельнометаллических материалов вытяжкой из расплава металлов, помещение порошков в оболочки.

Наибольший интерес представляют электроды, полученные из порошковых материалов. Смешивая исходные порошки в определенных пропорциях, можно подобрать требуемые составы для получения покрытий с необходимыми свойствами.

Для СВС-электродов СТИМ-2/30 характерна матричная структура: хрупкие частицы карбида титана TiC (на рис. 1 – темные зерна), близкие по форме к сферическим, расположены в вязкой матрице никеля (светлое пространство). Исследования показали, что характерные размеры зерна в произвольном направлении (в том числе в продольных и поперечных шлифах) примерно одинаковы, что дополнительно указывает на сфероподобность зерен карбида титана. Размеры TiC составляют от 0,2 до 6,0 мкм.

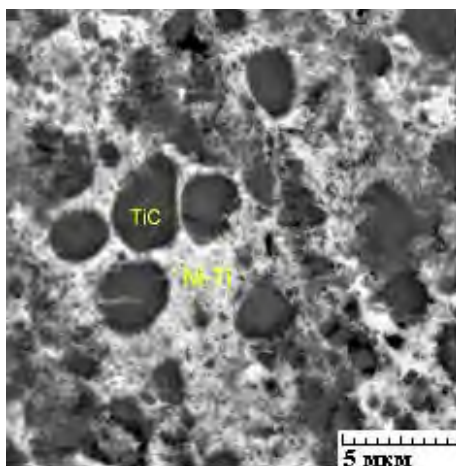


Рис. 1. Микроструктура электрода марки СТИМ-2/30

На рис. 2 представлены снимки структуры поперечного сечения покрытия, сформированного на подложке из стали 20 с применением электрода СТИМ-2/30. В данном случае формируется плотное беспористое покрытие. В верхней части покрытия (рис. 2) наблюдается однородная дисперсная структура, в которой распределены округлые зерна карбида титана. Подтверждением наличия карбида титана в темных структурных составляющих являются результаты точечного микрорентгеноспектрального анализа распределения углерода и титана. Распределение титана (рис. 3) повторяет распределение углерода, что служит подтверждением того, что титан присутствует в связанной форме в виде карбидов, размер зерен которых в КП от 0,2 до 3,0 мкм. В средней части покрытия присутствуют два вида структурных составляющих, имеющих округлую и вытянутую формы. Вытянутая форма частиц свидетельствует о направлении движения теплоотвода при их формировании.

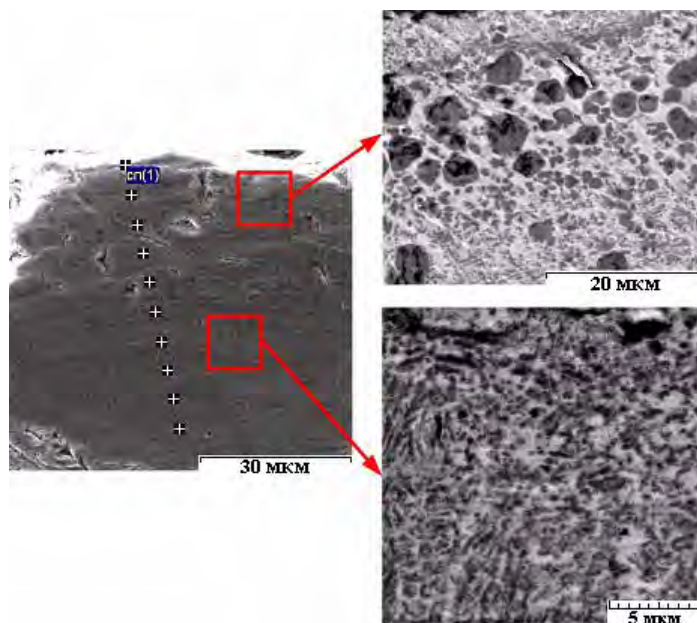


Рис. 2. Микроструктура центральной части КП (основа – сталь 20)

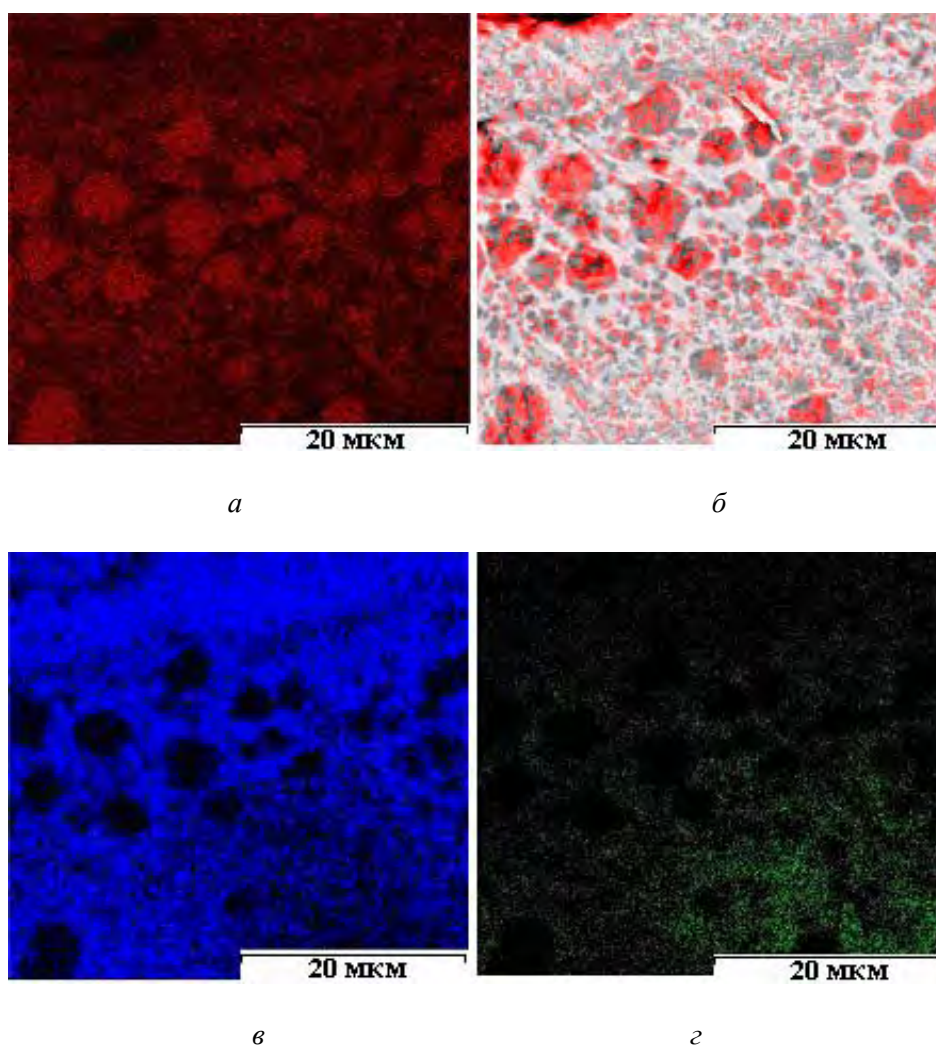


Рис. 3. Съемка КП в характеристическом рентгеновском излучении:
a – Ti, *б* – C, *в* – Ni, *г* – Fe

При более детальном исследовании приповерхностной части покрытия (см. рис. 2) наблюдаются крупные зерна карбида титана. Размер зерен в верхней части КП аналогичен размеру зерен карбида титана в электроде (см. рис. 1). В центральной и нижней части покрытия заметно измельчение зерен карбида титана. Выявлено присутствие округлых мелких структурных составляющих и более крупных дендритообразных вытянутых структурных образований. При этом четко видно, что дендритообразные частицы состоят из более мелких округлых частиц размером менее 100 нм. Распределение углерода свидетельствует о том, что карбиды находятся в виде как округлых частиц, так и дендритообразных. Данная особенность связана с прохождением материала электрода через микроплазменный промежуток, температура в котором, по данным [5], может достигать 10–11 тыс.°С. Оплавление зерен карбида титана с последующим быстрым охлаждением за счет теплоотвода в материал основы приводит к образованию мелкозернистой структуры (размер зерен TiC не более 0,2 мкм). Крупные зерна TiC переносятся в покрытие при контакте разогретого торца электрода с подложкой.

Как показывает распределение элементов, железо и никель сконцентрированы между частицами карбида титана (см. рис. 3). Они практически не растворяются в карбиде титана, не образуют с ним тройных соединений [6], а содержатся в виде твердого раствора Ni в Fe [7]. По данным МРСА (рис. 4), распределение элементов в КП равномерное. В точках, где снижается концентрация титана, возрастает количество железа и никеля, что согласуется с приведенными ранее выводами.

Распределение железа в покрытии имеет неравномерный характер (см. рис. 3 и 4). Присутствие последнего в покрытии говорит об оплавлении основы. Концентрация железа увеличивается по мере приближения к основе. В покрытии там, где присутствуют титан и никель, практически отсутствует железо. Судя по распределению железа и титана, можно предположить, что титан образует в основном карбиды округлой формы, а карбиды дендритообразной формы имеют более сложный состав и кроме Ti в них частично входит Fe (см. рис. 2 и 3).

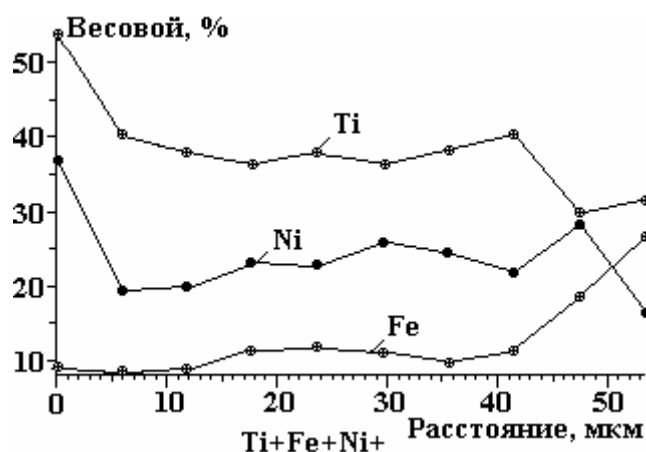


Рис. 4. Концентрационные кривые распределения элементов в КП

На границе раздела покрытие–основа наблюдается небольшая измененная зона стальной основы (рис. 5), отчетливо видно присутствие мелкодисперсных частиц карбида титана округлой формы и в основном дендритообразных карбидов. Характер изменения содержания титана в КП и в основном металле свидетельствует о том, что титан присутствует как в составе карбида, так и в виде твердого раствора в железе.

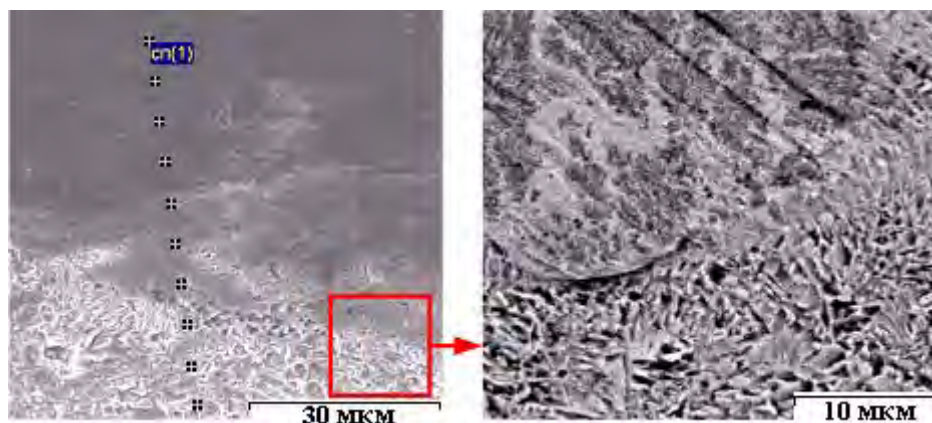


Рис. 5. Микроструктура переходной зоны (основа – сталь 20)

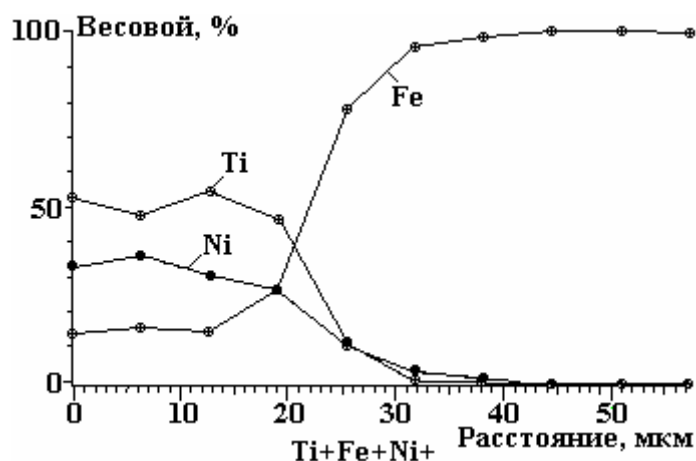


Рис. 6. Концентрационные кривые распределения элементов в переходной зоне

На границе раздела покрытие–основа (см. рис. 6) происходит снижение содержания никеля и титана с одновременным увеличением содержания железа. В отличие от титана уменьшение содержания никеля носит более плавный характер, что свидетельствует о присутствии никеля в виде твердого раствора в железе.

На рис. 7 представлены снимки поперечного сечения верхней части покрытия, сформированного на подложке из стали 45. На микроструктуре отчетливо видно, что в поверхностном слое КП присутствуют в основном крупные округлые зерна карбида титана. Структура покрытия схожа со структурой электрода (см. рис. 1). Однако мелкие частицы TiC смещены в нижнюю часть покрытия. Это говорит о том, что покрытие формировалось при обильном наличии жидкой фазы в длительном интервале времени. Длительный интервал времени был обеспечен неоднократным попаданием электрода при ЭИЛ в одну точку. В результате сформировалось двухслойное покрытие.

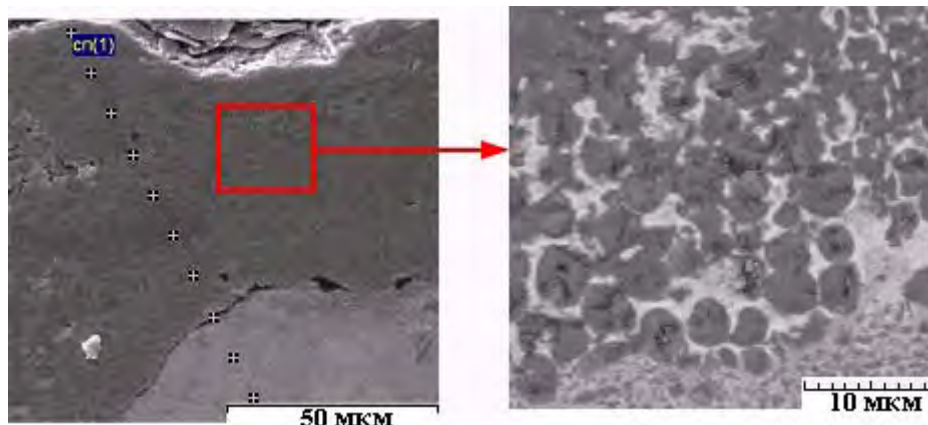


Рис. 7. Микроструктура центральной части КП (основа – сталь 45)

Основными компонентами темных структурных составляющих являются титан и углерод, из чего следует, что это зерна карбида титана, рефлексы которого присутствуют на дифрактограммах (рис. 8). Область серого цвета, окружающая частицы карбида титана, согласно данным МРСА, содержит Ni и Fe.

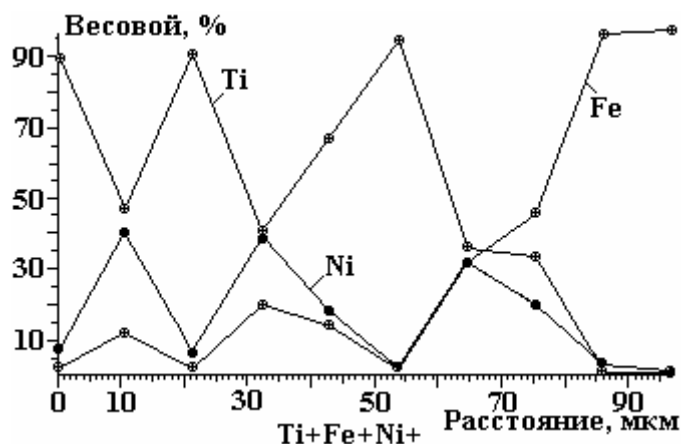


Рис. 8. Концентрационные кривые распределения элементов в КП

В средней части (переходная зона) покрытия наблюдается постепенный переход от более крупных (~5–7 мкм) частиц карбида к более мелким (≤ 1 мкм) (рис. 9). Мелкие частицы карбида титана находятся в нижней части покрытия. Как правило, ультрадисперсная структура КП формируется при наличии обильного расплава и большой скорости охлаждения за счет теплоотвода в глубь подложки. Железо и никель располагаются в одних и тех же зонах, между частицами карбида, образуя твердый раствор. По средней части покрытия, согласно данным МРСА, наблюдается плавное снижение титана и никеля (рис. 10) в направлении подложки.

Пограничный к покрытию слой основы (сталь 45) имеет закалочную дендритообразную структуру, полученную в условиях быстрого охлаждения.

На рис. 11 представлена микроструктура поперечного сечения покрытия, сформированного на стали У8. Съемка в характеристическом рентгеновском излучении показала, что карбид титана практически равномерно распределен по всей толщине покрытия. Наряду с крупными округлыми частицами встречаются мелкие дисперсные частицы карбида титана. В КП крупные частицы 3–5 мкм сконцентрированы в центральной части.

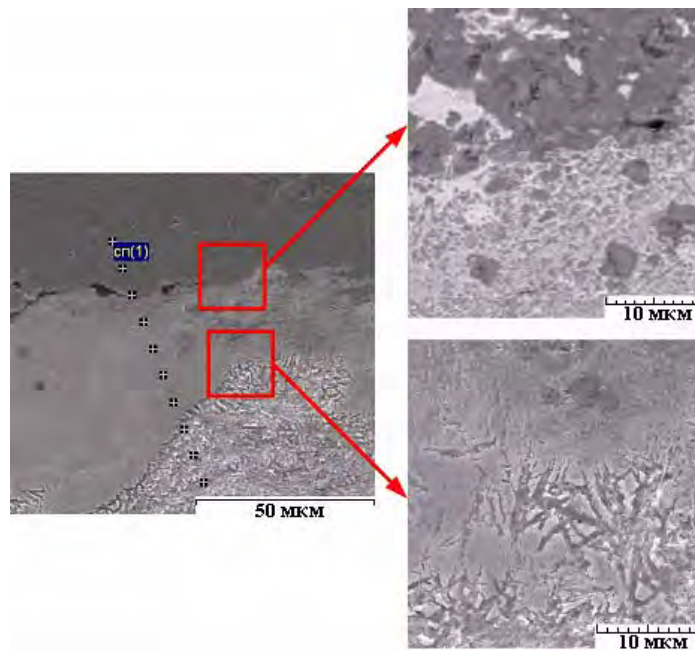


Рис. 9. Микроструктура переходной зоны (основа – сталь 45)

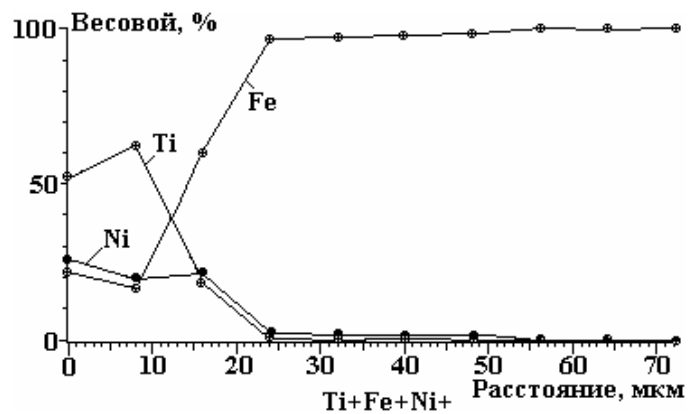


Рис. 10. Концентрационные кривые распределения элементов в переходной зоне

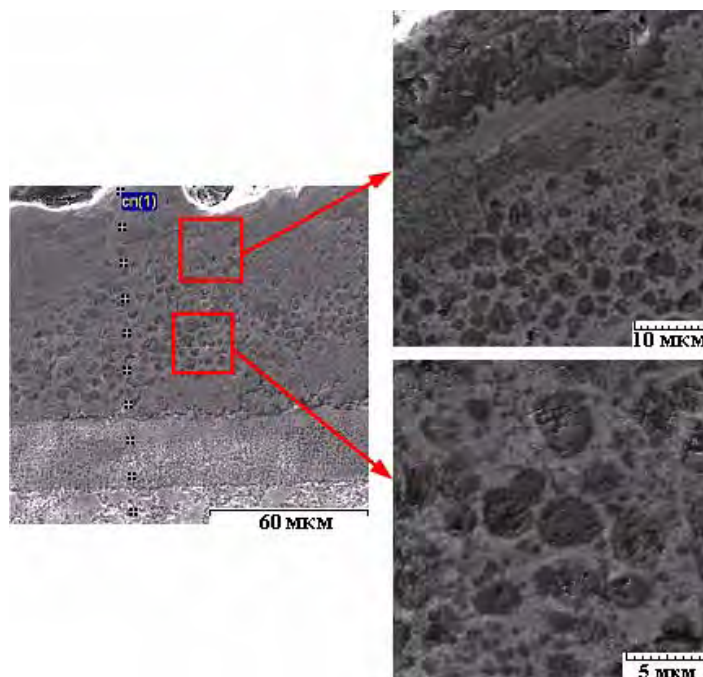


Рис. 11. Микроструктура центральной части КП (основа – сталь У8)

Концентрационные кривые распределения элементов (рис. 12) по сечению покрытия аналогичны вышеописанным образцам – TiC равномерно распределен по всему покрытию.

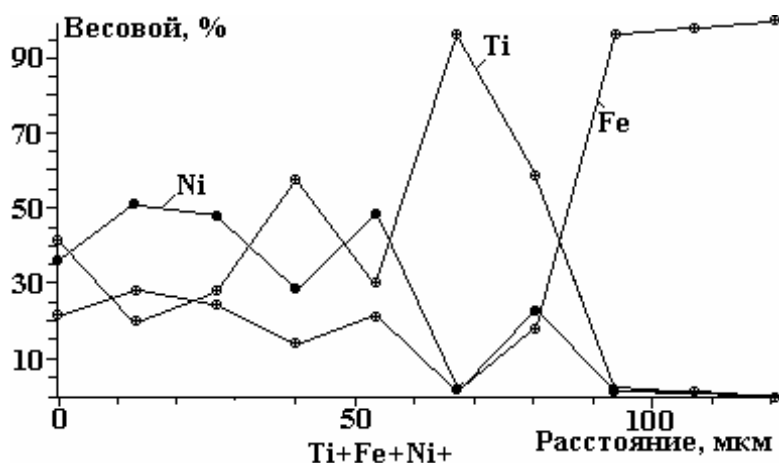


Рис. 12. Концентрационные кривые распределения элементов в КП

Изучение переходной зоны (рис. 13) показало снижение концентрации карбида титана и никеля с одновременным ростом количества железа (рис. 14). Четко выраженная переходная зона образована из оплавленной подложки и расплавленного электродного материала. В переходной зоне установлено наличие мелкодисперсных зерен карбида титана с вытянутой игольчатой формой.

В материале основы наблюдается незначительное количество титана – не более 5%.

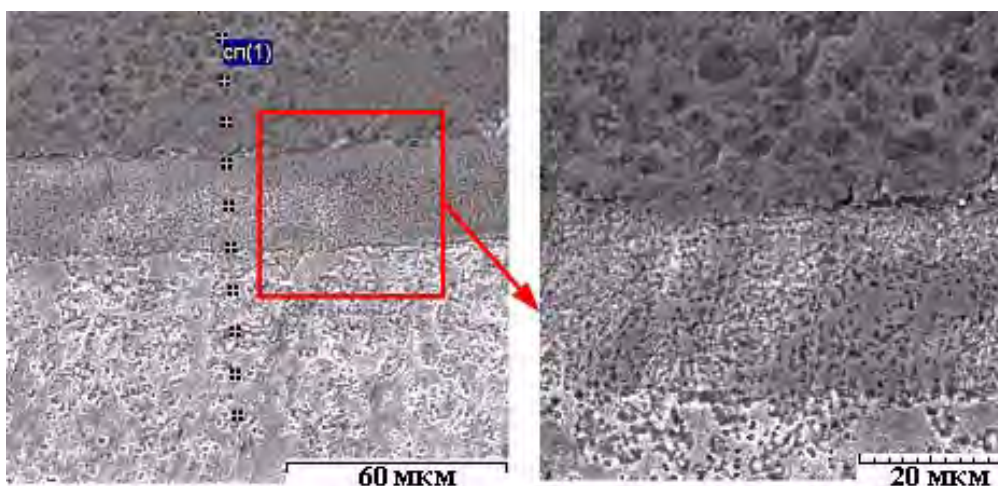


Рис. 13. Микроструктура переходной зоны (основа – сталь У8)

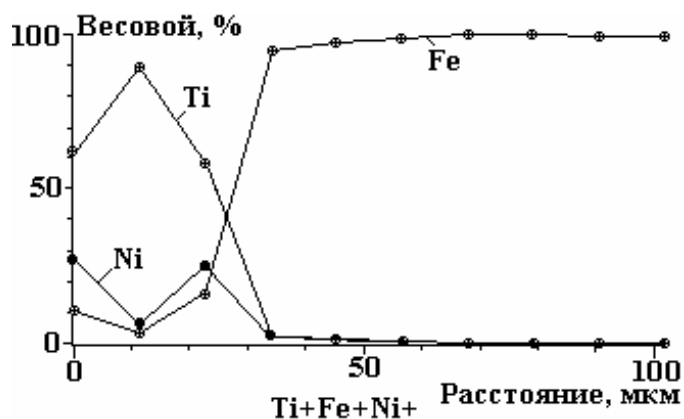


Рис. 14. Концентрационные кривые распределения элементов в переходной зоне

Структура и состав покрытия (рис. 15 и 16), сформированного на стали 9ХСА, имеет структурную схожесть с рассмотренными ранее покрытиями. В данном случае в центральной части покрытия также формируются крупные частицы карбида титана, имеющие округлую форму. При большом увеличении видно, что образуются агломераты из мелких частиц. Данный факт может свидетельствовать о медленном охлаждении образца в процессе формирования, что позволяет вырасти частицам карбида до крупных размеров.

При приближении к переходной зоне уменьшается количество крупных частиц (рис. 17). При сравнении распределения титана и углерода было установлено, что концентрация титана выше, чем углерода. Данный факт свидетельствует о том, что титан присутствует в средней части покрытия как в виде карбидов, так и в чистом виде. В центральной части покрытия железо практически отсутствует (см. рис. 16). Никель равномерно располагается как в виде твердого раствора в железе, так и самостоятельно между частицами карбида титана.

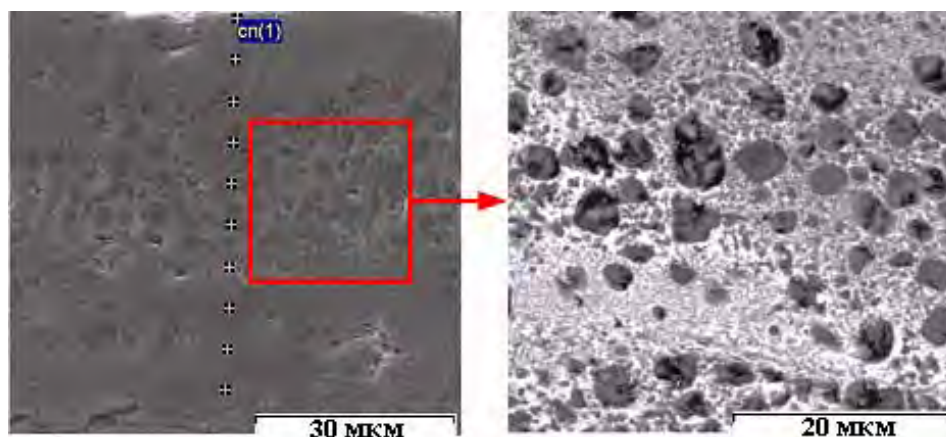


Рис. 15. Микроструктура центральной части КП (основа – сталь 9ХСА)

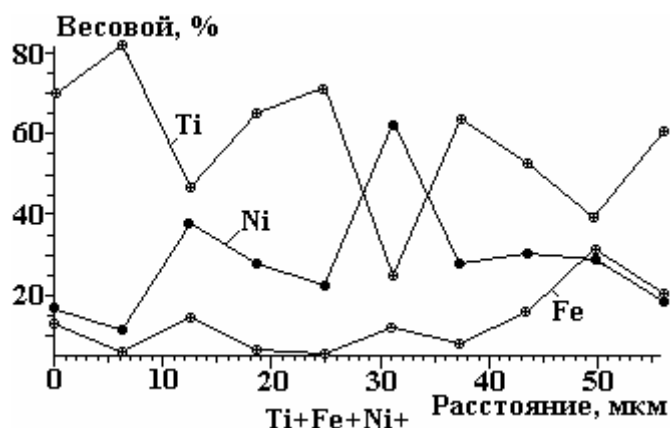


Рис. 16. Концентрационные кривые распределения элементов в КП

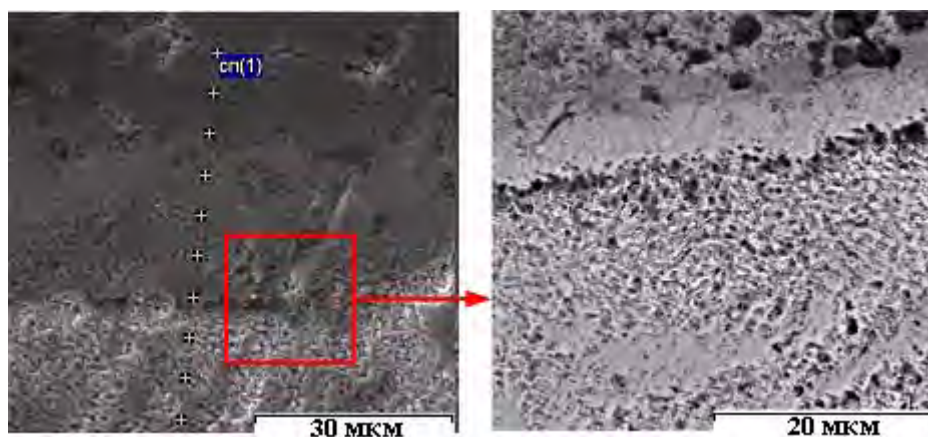


Рис. 17. Микроструктура переходной зоны (основа – сталь 9ХСА)

На рис. 17 и 18 показаны структура и распределение элементов в переходной зоне. На границе раздела покрытие-основа образован монолитный сплошной слой. При наложении распределения железа на структуру покрытия было установлено, что вдоль покрытия с основой имеется тонкий слой с максимальной концентрацией железа. Такая структура характерна для материала, содержащего легирующие элементы, какими в данном случае являются Cr, Ti, Si, Ni, попавшие из основы.

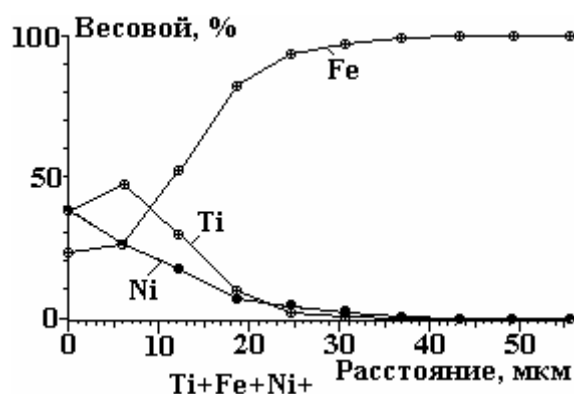


Рис. 18. Концентрационные кривые распределения элементов в переходной зоне

Заключение

Для покрытий, сформированных методом электроискрового легирования СВС-электродами СТИМ-2/30, было установлено, что:

- формируется за один проход сплошное плотное композиционное покрытие толщиной 80 до 100 мкм, без микро- и макротрещин;

- в процессе нанесения покрытия происходят оплавление материала подложки (железа) и перемешивание его с электродным материалом, при этом диффузия никеля в основу практически полностью отсутствует, диффундирует в незначительном количестве титан, легируя материал подложки;

- состав подложки влияет на размер переходной и диффузионной зон. Она колеблется от 17 мкм для стали 9ХСА до 26 мкм для стали 20, то есть чем более легирована сталь, тем меньше глубина измененного слоя;

- формируется композиционное покрытие из карбидов и твердого раствора никеля в железе, содержащее карбиды как крупных размеров (4–5 мкм), так и мелких (менее 1 мкм), при этом крупные зерна карбида титана формируются в центральной части покрытия, а по мере приближения к подложке размер зерен уменьшается до 100 нм. Крупные зерна карбида титана в покрытии состоят из дисперсных карбидов размерами менее 1 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саранцев В.В. Технология получения композиционных покрытий электроискровой обработкой обмазок из СВС-реагентов. *Ремонт, восстановление, модернизация*. 2007, (2), 13–17.
2. Реут О.П., Хина Б.Б., Саранцев В.В., Маркова Л.В. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискровой обработки для нанесения композиционных покрытий. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2007, (1), 49–56.
3. Podlesov V.V., Stolin A.M. and Merzhanov A.G. SHS Extrusion of Electrode Materials and their Application in Electric-Spark Alloying of Steel Surfaces. *J. Eng. Phys.* 1993, (5), 1156–1165.
4. Бажин П.М., Столин А.М. Получение методом СВС-экструзии электродов для электроискрового легирования. Свойства и перспективы применения. *Труды ГОСНИТИ*. 2010, **106**, 125–127.
5. Сафронов И.И. и др. *Электроэрозионные процессы на электродах и микроструктурно-фазовый состав легированного слоя*. Под ред. Н.Н. Дорожкина. Кишинев, 1999. 562 с.
6. Новиков, Н.П. Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Термодинамический анализ реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Процессы горения в химической технологии и металлургии*: сб. Черноголовка, 1975, с. 174–188.
7. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. *Порошковая металлургия: учебник для техникумов*. 3-е изд., перераб. М.: Металлургия, 1991. 432 с.

Поступила 03.12.10
После доработки 14.01.11

Summary

The work is devoted to studying the coatings to create by electrospark alloying. For producing composite coatings used the electrodes mark STIM-2/30, using self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and extrusion. It has been established, that the composite coating is formed from carbides titanium and solid solution of nickel in iron, containing carbides as large sizes (4–5 microns) and small (less than 1 microns). The large grains of carbide titanium formed in the central part of a coating. The size of grains carbides titanium decreases to 100 nanometers near the transition zone. Large grains of carbide titanium in the composite coating consist of superdispersed carbides with the sizes less than 1 microns. It is defined, that the base composition influences to the size transition and diffused zones. It to vary from 17 microns for the steel 9XCA to 26 microns for the steel 20 and when the steel is more alloyed the less depth of the changed layer.
