

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **23523**

(13) **С1**

(46) **2021.10.30**

(51) МПК

B 22F 1/02 (2006.01)

C 23C 4/10 (2016.01)

(54) **СОСТАВ ДЛЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ
ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ**

(21) Номер заявки: а 20200089

(22) 2020.03.17

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Оковитый Вячеслав Александрович; Пантелеенко Федор Иванович; Девойно Олег Георгиевич; Володько Александр Сергеевич; Мамонов Алан Михайлович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(56) ЕА 033694 В1, 2019.

ВУ 19111 С1, 2015.

RU 2061784 С1, 1996.

RU 2601358 С2, 2016.

RU 2171309 С2, 2001.

EP 1126043 В1, 2004.

CA 1223757 А, 1987.

(57)

Состав для газотермического напыления износостойких покрытий, включающий порошок никель-алюминия гранулометрического состава 10-50 мкм и порошок стали ПР-Х18Н9, ПР-Х18Н10 или ПР-Х18Н15 гранулометрического состава 45-100 мкм, отличающийся тем, что дополнительно содержит порошки карбида вольфрама и карбида хрома гранулометрического состава 10-50 мкм, плакированные никелем способом химического никелирования в течение 10-12 ч, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

порошок никель-алюминия	30
порошок стали	35-40
порошок карбида вольфрама, плакированный никелем	15
порошок карбида хрома, плакированный никелем	15-20.

Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности к получению порошковых составов, которые могут быть использованы для газотермического напыления износостойких покрытий.

Известен порошковый состав для газотермического напыления износостойких покрытий на основе самофлюсующихся порошков ПС-12НВК-01 [1], представляющий механическую смесь из самофлюсующегося порошка никелевого сплава ПГ-10Н-01 гранулометрического состава 80-160 мкм и порошка карбида вольфрама гранулометрического состава 10-50 мкм при следующих соотношениях компонентов, мас. %: порошок никелевого сплава 65; порошок карбида вольфрама 35.

BY 23523 C1 2021.10.30

Недостатками покрытий, получаемых из данного порошкового состава, являются высокая склонность к трещинообразованию при наплавке, плохая механическая обрабатываемость и очень высокая стоимость.

Известен порошковый состав для газотермического напыления износостойких покрытий [2], включающий порошок карбида вольфрама гранулометрического состава 10-50 мкм и порошок стали ПР-Х18Н9, или ПР-Х18Н10, или ПР-Х18Н15 гранулометрического состава 45-100 мкм при следующих соотношениях компонентов мас. %:

порошок карбида вольфрама	30-40
порошок стали	60-70.

Недостатками являются довольно высокая пористость и недостаточная прочность сцепления из-за большого содержания порошка карбида вольфрама, трудоемкость последующей механической обработки и невысокая термостойкость.

В качестве прототипа выбран состав для газотермического напыления износостойких покрытий [3], включающий порошок карбида вольфрама гранулометрического состава 10-50 мкм и порошок стали ПР-Х18Н9, ПР-Х18Н10 или ПР-Х18Н15 гранулометрического состава 45-100 мкм, дополнительно содержащий порошок никель-алюминий гранулометрического состава 10-50 мкм при следующих соотношениях компонентов, мас. %:

порошок никель-алюминий	20-30
порошок карбида вольфрама	30
порошок стали	40-50.

Недостатком покрытий, получаемых из данного порошкового состава, является высокая окисляемость карбида вольфрама во время напыления за счет образования на поверхности легкоплавкой летучей оксидной пленки. За счет этого они обладают невысокой жаростойкостью, стойкостью к ударным нагрузкам и агрессивным средам, твердостью при повышенных температурах, а также имеют достаточно высокий уровень остаточных напряжений и неравномерность структуры.

Техническая задача, которую решает предлагаемое изобретение, заключается в создании нового состава для газотермического напыления, обладающего хорошими технологическими характеристиками, устойчивого к поддержанию химического состава в процессе газотермического напыления и способного формировать плазменные покрытия с высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения при работе в условиях высоких температур. Получаются покрытия с высокой жаростойкостью и стойкостью к агрессивным средам, обладающие высокой твердостью и прочностью сцепления при повышенных температурах, стойкостью по отношению к ударным нагрузкам, низкой величиной остаточных напряжений, а также характеризующиеся меньшими значениями пористости, равномерностью структуры и изотропностью свойств.

Поставленная задача достигается тем, что состав для газотермического напыления износостойких покрытий, включающий порошок никель-алюминия гранулометрического состава 10-50 мкм и порошок стали ПР-Х18Н9, ПР-Х18Н10 или ПР-Х18Н15 гранулометрического состава 45-100 мкм, дополнительно содержит порошки карбида вольфрама и карбида хрома гранулометрического состава 10-50 мкм, плакированные никелем способом химического никелирования в течение 10-12 ч, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

порошок никель-алюминий	30
порошок стали	35-40
порошок карбида вольфрама, плакированный никелем	15
порошок карбида хрома, плакированный никелем	15-20.

Сущность изобретения заключается в следующем. Для получения износостойких покрытий с высокой жаростойкостью и стойкостью к агрессивным средам, обладающих высокой твердостью и прочностью сцепления при повышенных температурах, стойкостью по отношению к ударным нагрузкам, низкой величиной остаточных напряжений и равно-

мерностью структуры, необходимо введение в состав исходных порошков карбида хрома и плакирование защитным материалов исходных карбидов, подверженных высокой окисляемости, во время газотермического напыления для поддержания химического состава.

В результате формируются износостойкие покрытия, эффективные при молекулярно-механическом и абразивном изнашивании в неблагоприятных условиях трения (граничная смазка или отсутствие смазочного материала, повышенные температурные воздействия) из-за эффекта сокращения поверхностного трения покрытий, позволяющего уменьшить интенсивность изнашивания микроконтактным схватыванием, процесс которого наиболее распространен в трибосопряжениях.

Карбид вольфрама с гексагональной кристаллической решеткой имеет очень узкую область гомогенности, кристаллическая решетка неустойчива при удалении из нее атомов углерода, что происходит при газотермическом напылении, он подвержен высокой окисляемости за счет образования на поверхности легкоплавкой летучей оксидной пленки. Известны два карбида вольфрама: WC и W₂C. Монокарбид WC содержит 6,12 % (по массе) углерода. При нагревании монокарбида следует учитывать его разложение при температуре 2600 °C по перитектической реакции. При этом образуется жидкая фаза, содержащая 5,5 % C и графит. Монокарбид, или γ -фаза (твердый раствор на основе WC), имеет очень узкую область гомогенности. Незначительные потери углерода обуславливают переход WC в низший карбид W₂C (или β -фазу - твердый раствор на основе W₂C) и графит. По механическим свойствам, особенно по модулю упругости, W₂C значительно уступает WC. Промышленность выпускает монокарбид вольфрама с размером порошковых частиц 1-5 мкм, предназначенный для производства твердосплавного инструмента. Как известно, такие грануляции мало пригодны для газотермического напыления. Обычно монокарбид гранулируют в смеси с пластичными металлами и используют для плазменного и особенно детонационно-газового напыления покрытий. Карбид вольфрама W₂C промышленного распространения не получил.

В отличие от других карбидов, карбиды вольфрама отличаются высокой склонностью к обезуглероживанию. На первом этапе происходит интенсивное окисление углерода. Образующаяся по мере окисления углерода пленка, состоящая из ряда оксидов вольфрама, при температурах выше 1500 °C легко сублимирует. При этом теряется ее защитное действие от глубинного окисления углерода в напыляемых частицах, только частицы размером 90-150 мкм сохраняют достаточное количество углерода, укладываемое в пределы гомогенности β -фазы. При этом сохраняется и высокая средняя микротвердость частиц в покрытии $14,8 \times 10^3$ МПа. Мелкие частицы обезуглероживаются практически на всю глубину. Исследованиями установлено также, что при увеличении мощности дуги и дистанции напыления окисление углерода в напыляемых частицах существенно усиливается. Некоторое снижение потерь углерода было достигнуто при применении защитных устройств на плазматроне. Снижение потери углерода при напылении в открытой атмосфере в основном обеспечивалось за счет нанесения на частицы плакировки из никеля. Одновременно с этим достигалось введение в покрытие пластичного металла. Нанесение на частицы карбидов вольфрама плакировки из никеля химическими и электрохимическими способами толщиной до 5 мкм не обеспечивало эффективную защиту карбида от окисления углерода. Эксперименты показали сползание оболочки с частицы в процессе ее нагрева и переноса. Оптимальной является толщина 15-20 мкм. Микротвердость фаз находится в широких пределах: от $(3-4) \times 10^3$ МПа до $(40-50) \times 10^3$ МПа. При этом твердость составляет HV 1000-1450 МПа, пористость 3-7 % (объемн.). Максимум твердости покрытия достигается при 30-40 % (по массе) никеля в плакированном карбиде. При этом достигаются максимальные значения производительности и КИП. Большое влияние на свойства покрытий оказывает мощность дуги и размер плакированных частиц. Эти два параметра в основном определяют тепловое состояние частиц. Формирование покрытия может осуществляться по двум схемам: с полным расплавлением плакированной частицы и с оплавлением толь-

ко плакирующей оболочки. Максимум твердости покрытия достигается при минимальных размерах частиц (40-63 мкм) и максимальной мощности дуги 40 кВт. Дальнейшее увеличение мощности дуги снижает твердость покрытия и, соответственно, производительность, обусловленную активным испарением никеля и его разбрызгиванием. Наряду с этим уменьшается пористость, снижается гетерогенность, появляются перенапряженные фазы. С ростом диаметра плакированных частиц резко снижается твердость покрытия. Однако микротвердость частиц остается высокой, характерной для исходных карбидов.

Карбид хрома с ромбической кристаллической решеткой имеет широкую область гомогенности, при окислении на поверхности образуется защитная пленка из прочных оксидов, затрудняющих окисление в глубине. Он выделяется наибольшей жаростойкостью, стойкостью к агрессивным средам, высокой твердостью при повышенных температурах. Карбиды хрома широко используют для газотермического напыления покрытий. В системе Cr-C выделяются три карбида хрома: Cr_3C_2 ; Cr_7C_3 ; $Cr_{23}C_6$, отличающиеся между собой по содержанию углерода [13,3; 9,0; 5,68 % (по массе)] и соответственно свойствами. Промышленные предприятия выпускают восстановленные и литые порошки карбидов хрома. Концентрация связанного углерода регламентируется не менее 12,5 % (по массе), свободного - более 0,4 % (по массе). Содержание хрома должно быть выше 85 %. Ограничивается концентрация кислорода в карбиде, она не должна превышать 0,4 % (по массе). Фракционный состав порошковых карбидов обычно от 10 до 100 мкм. Газотермическое напыление проводят порошковыми частицами, содержащими в своем составе как высшие карбиды Cr_3C_2 , так и низшие Cr_7C_3 . В процессе напыления высшие карбиды переходят в низшие, и покрытие в основном состоит из Cr_7C_3 .

Процесс окисления частицы карбида хрома прекращается при создании на ее поверхности оксида Cr_2O_3 достаточной толщины и сплошности. Как показала практика, потери углерода при газотермическом напылении карбида хрома невелики и составляют 0,1-0,3 % (по массе). При газотермическом напылении карбидов хрома в состав покрытий также вводят пластичный компонент - связку. Наиболее полно исследовано введение связки за счет плакирования порошковых частиц никеля. Массовая доля никеля в покрытии составляет 25-30 %. Экспериментально подтверждено снижение окисления углерода за счет экранирующего действия плакирующей оболочки. Наблюдается активное взаимодействие расплавленного карбида с никелем. Известно, что никель практически нерастворим в Cr_3C_2 . В процессе напыления Cr_3C_2 превращается в Cr_7C_3 . Последний насыщается никелем, образуя двойной карбид $(CrNi)_7C_3$. Часть освобожденного хрома идет на образование матричного твердого раствора Ni-Cr-C. Фазовый анализ показывает присутствие в напыленных покрытиях оксидов Cr_2O_3 и более сложных CrO_3-NiO . При последующем нагреве напыленного покрытия (при 700 °C и выше) этот процесс продолжается. По завершении диффузионных процессов покрытие приобретает стабильное строение. Микротвердость карбидных фаз составляет $(12-14) \cdot 10^3$ МПа, твердого раствора $(2,5-3,1) \cdot 10^3$ МПа. Адгезионная прочность на образцах из углеродистой стали составляет 21-25 МПа. Покрытия из плакированных никелем карбидов хрома показали высокую жаростойкость при 700 и 900 °C и термостойкость до 200 и более термических циклов.

Итак, на основе всего вышесказанного можно сделать вывод - добавление в порошковую смесь карбида вольфрама, самофлюсующегося порошка на основе сталей аустенитного класса и никель-алюминия карбида хрома, обладающего повышенной жаростойкостью, стойкостью к агрессивным средам, высокой твердостью при повышенных температурах, а также защита карбидов от окисления во время напыления за счет создания никелевой защитной пленки значительно улучшит свойства получаемого износостойкого покрытия.

Пример.

Покрытия из смеси плакированных карбидов вольфрама и хрома, самофлюсующегося порошка на основе сталей аустенитного класса и никель-алюминия наносились с использованием плазменной установки УПУ-3Д. Характеристики исходных порошков приведе-

BY 23523 C1 2021.10.30

ны в табл. 1. Параметры плазменного напыления - ток: 400 А, дистанция напыления - 100 мм, расход плазмообразующего газа азота - 55 л/мин, фракция - 50-100 мкм, расход порошка 4,5 кг/ч, толщина 350 мкм. Оплавление проводили на этой же установке при следующих режимах: ток - 450 А, дистанция оплавления - 65-80 мм, расход плазмообразующего газа азота - 65 л/мин, скорость перемещения 108 мм/мин, количество проходов - 3. Процентное соотношение порошков в смеси подбиралось на основании экспериментов (табл. 2). Исследования пористости выполняли на автоматическом структурном анализаторе "Epiquant". Твердость покрытий измеряли по методу Роквелла на приборе ТК2М по шкале "С" в соответствии с требованиями ГОСТ 20017-74. Испытания на трение и износ проводились на специальном стенде по схеме: колодочки с покрытием-азотированная сталь (Ст45). Триботехнические испытания проводились в отсутствии смазочного материала при нагрузке в паре трения 5 МПа в течение 10 ч, имитирующих условия работы изнашиваемых деталей двигателей внутреннего сгорания. Условия испытания (газ 1% SO₂-76% O₂-N₂; соль Na₂SO₄ - 3,6% PbSO₄- 5мг·см⁻², T = 850 С°) соответствовали наиболее неблагоприятным параметрам работы двигателей автотракторной техники в условиях сухого трения. Данные параметров трения и износа покрытий из порошков, полученных по прототипу и заявленному изобретению, приведены в табл. 3. Анализируя результаты испытаний, приведенные в табл. 3, выбираем следующее процентное соотношение в смеси порошков: порошок карбида вольфрама, плакированный никелем (15 мас. %), порошок карбида хрома, плакированный никелем (20 мас. %), самофлюсующийся порошок на основе сталей аустенитного класса ПР-Х18Н9; ПР-Х18Н10; ПР-Х18Н15 (35 мас. %), порошок никель-алюминий (30 мас. %). При данном процентном соотношении характеристики полученных износостойких покрытий соответствуют или превышают аналог.

Влияние дистанции напыления и наплавки на эксплуатационные характеристики плазменных износостойких покрытий, полученных на оптимальных режимах напыления и наплавки приведены на фиг. 1-6.

Таблица 1

Твердость, плотность и гранулометрический состав порошков

Марка порошка	Твердость, HRC	Насыпная плотность, г/см ³	Гранулометрический состав, мкм
Карбид вольфрама	60-65	15,77	10-50
Карбид хрома	52-59	6,70	10-50
ПР-Х18Н15	32-38	3,48	45-100
Никель-алюминий	26-30	2,79	10-50

На фиг. 1 приведена зависимость твердости (HRC) от дистанции напыления L, (мм) для порошков ПР-Х18Н15 - (WC-Ni) - (Cr₂C₃- Ni) - NiAl (1-30 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl - 25Cr₂C₃; 2-35 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl-20Cr₂C₃; 3-45 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl - 10Cr₂C₃; фракция 40...63 мкм, I = 400 А, R_N = 55 л/мин, R_{пор.} = 4,5 кг/ч).

На фиг. 2 приведена зависимость твердости (HRC) от дистанции наплавки L, (мм) для порошков ПР-Х18Н15 - (WC-Ni) - (Cr₂C₃- Ni) - NiAl (1-30 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl - 25Cr₂C₃; 2-35 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl-20Cr₂C₃; 3-45 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl - 10Cr₂C₃; фракция 40...63 мкм, I = 450 А, R_N = 65 л/мин, скорость перемещения 108 мм /мин, количество проходов - 3).

На фиг. 3 приведена зависимость пористости (%) от дистанции напыления L, (мм) для порошков ПР-Х18Н15 - (WC-Ni) - (Cr₂C₃- Ni) - NiAl (1-30 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl - 25Cr₂C₃; 2-35 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl-20Cr₂C₃; 3-45 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl-10 Cr₂C₃; фракция 40...63 мкм, I = 400 А, R_N = 55 л/мин, R_{пор.} = 4,5 кг/ч).

На фиг. 4 приведена зависимость пористости (%) от дистанции наплавки L, (мм) для порошков ПР-Х18Н15 - (WC-Ni) - (Cr₂C₃- Ni) - NiAl (1-30 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl - 25Cr₂C₃; 2-35 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl-20Cr₂C₃; 3-45 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl -

BY 23523 C1 2021.10.30

10Cr₂C₃; фракция 40...63 мкм, I = 450 А, R_N = 65 л/мин, скорость перемещения 108 мм/мин, количество проходов - 3).

На фиг. 5 приведена зависимость прочности сцепления (МПа) от дистанции напыления L, (мм) для порошков ПР-Х18Н15 - (WC-Ni) - (Cr₂C₃- Ni) - NiAl (1-30 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl-25Cr₂C₃; 2-35 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl- 20 Cr₂C₃; 3-45 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl-10Cr₂C₃; фракция 40...63 мкм, I = 400 А, R_N = 55 л/мин, R_{пор.} = 4,5 кг/ч).

На фиг. 6 приведена зависимость прочности сцепления (МПа) от дистанции наплавки L, (мм) для порошков ПР-Х18Н15 - (WC-Ni) - (Cr₂C₃- Ni) - NiAl (1-30 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl-25Cr₂C₃; 2-35 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl-20Cr₂C₃; 3-45 ПР-Х18Н15 - 15 WC-30NiAl-10Cr₂C₃; фракция 40...63 мкм, I = 450 А, R_N = 65 л/мин, скорость перемещения 108 мм/мин, количество проходов - 3).

Нанесение тонкопленочной оболочки из металла на частицы порошков WC и Cr₂C₃ представляло собой химическое никелирование. При выполнении основной операции использовался раствор следующего состава: никель хлористый - 28 г/л; гипофосфит натрия - 30 г/л; натрий лимоннокислый - 10 г/л; кислота уксусная - 10 мл/л. Температура раствора поддерживалась в пределах 363-368 К, рН составляла 9,0-9,5. Для получения равномерного покрытия частиц раствор с порошком в ванне подвергался принудительному перемешиванию. Оптимизировали продолжительность процесса никелирования (τ) для формирования на частицах оболочек из Ni толщиной 15-17 мкм. Результаты исследования по оптимизации продолжительности процесса представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, оптимальная продолжительность никелирования составляет 10-12 ч. За это время на частицах формируется тонкопленочная оболочка из Ni толщиной ~ 15-17 мкм, которая является необходимой и достаточной по принятому критерию оптимизации плакирования порошков для плазменного напыления покрытий. Массовое содержание Ni - P в виде плакирующей оболочки составляет порядка 32-39 %.

Таблица 2

Результаты исследования по оптимизации плакирования никелем

Состав порошка	Толщина оболочек из Ni на частицах порошка, мкм (τ - время плакирования в часах)					
	$\tau = 3$	$\tau = 5$	$\tau = 7$	$\tau = 8$	$\tau = 10$	$\tau = 12$
35 ПР-Х18Н15 - 15 WC- 30NiAl-20Cr ₂ C ₃	1,7	2,5	3,5	4,3	5,3	6,4

Примечание: в таблице приводятся усредненные данные по толщине никелевых оболочек.

Таблица 3

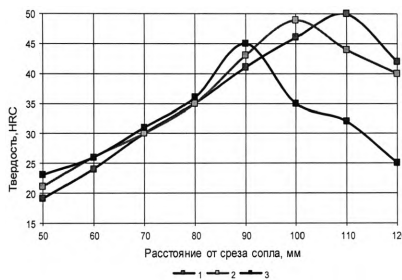
Результаты испытаний порошковых составов для газотермического напыления

Состав смеси, мас. %	Твердость HRC	Пористость, %	Прочность сцепления, МПа	Сухое трение по Ст 45 (условия испытания- газ 1 % SO ₂ -76 %O ₂ -N ₂ ; соль Na ₂ SO ₄ -3,6 %PbSO ₄ -5 мг·см ⁻² , T = 850 C°)	
				Износ покр., мкм	Нагрузка задира, кг
40 ПР-X18Н15 - 30 WC-30NiAl (прототип)	53-58	2,5	64-66	6,9	8,6
45 ПР-X18Н15 - 15(WC-Ni) - 30NiAl -10(Cr ₂ C ₃ -Ni)	50-52	3,0	67-72	6,4	10,0
40 ПР-X18Н15 - 15(WC-Ni) - 30NiAl -15(Cr ₂ C ₃ -Ni)	54-59	2,0	69-74	5,0	10,2
35 ПР-X18Н15 - 15(WC-Ni) - 30NiAl -20(Cr ₂ C ₃ -Ni)	56-60	2,5	69-76	4,9	10,7
30 ПР-X18Н15 - 15(WC-Ni) - 30NiAl -25(Cr ₂ C ₃ -Ni)	57-62	3,5	63-67	5,9	9,5

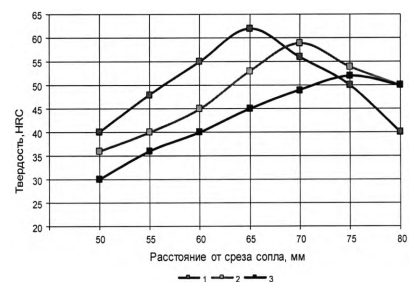
Как видно из табл. 3, покрытия, полученные из порошков 45 ПР-X18Н15 - 15(WC-Ni)-30NiAl -10(Cr₂C₃ -Ni), изготовленных по предлагаемому способу, имеют в 1,4 раза выше износостойкость при сухом трении по стали, чем покрытие, полученное из порошка ПР-X18Н15 - WC-, изготовленного согласно прототипу, пористость ниже в 1,25 раза, прочность сцепления выше в 1,2 раза. Таким образом, предложенный способ позволяет повысить износостойкость покрытий в неблагоприятных условиях трения (граничная смазка или отсутствие смазочного материала, повышенные температурные воздействия) и улучшить технологические характеристики покрытия.

Источники информации:

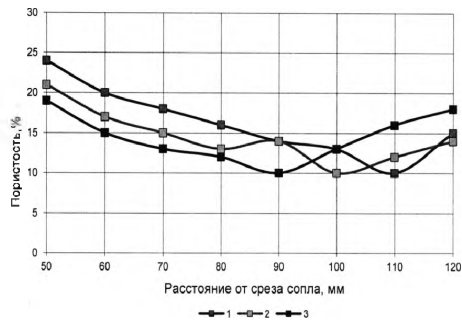
1. ВОЛОСЕНКОВ В.Е. и др. Порошки для газотермического напыления покрытий. Минск: Вышэйшая школа, 1987, с. 20.
2. BY 19111.
3. EA 033694, 2018.



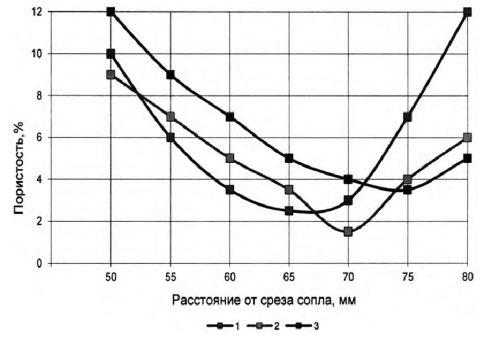
Фиг. 1



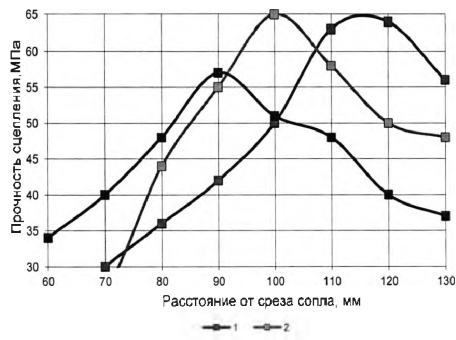
Фиг. 2



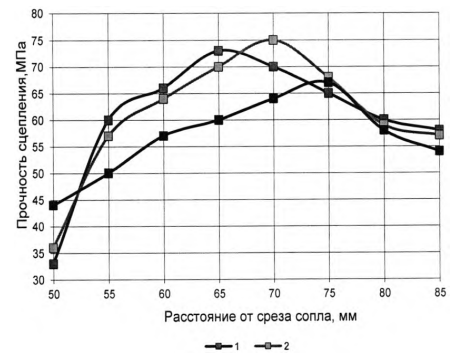
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6