

Износостойкие покрытия с применением СВС-технологии в условиях электроискрового легирования¹

- **Беляков А. В.**², канд. техн. наук, ОАО “Всероссийский теплотехнический институт” (ОАО “ВТИ”)
- **Калугин Р. Н.**, канд. техн. наук, ОАО “Всероссийский теплотехнический институт”
- **Пантелеенко Ф. И.**, доктор техн. наук, Белорусский национальный технический университет
- **Хина Б. Б.**, доктор физ.-мат. наук, Физико-технический институт НАН Беларуси
- **Саранцев В. В.**, канд. техн. наук, Белорусский национальный технический университет

Предложен способ нанесения композиционных покрытий из карбида титана посредством комбинированной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и электроискрового легирования (ЭИЛ). Установлено, что использование в качестве реагентов СВС порошковой смеси Ti + C + Ni, нанесённой на поверхность детали перед ЭИЛ, позволяет получить твёрдые ультрадисперсные покрытия толщиной 0,1 – 0,3 мм с размером карбидтитановых частиц от 0,1 до 5,0 мкм.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, электроискровое легирование, композиционное покрытие, карбид титана, стальные подложки, микротвёрдость, микроструктура, микрорентгеноспектральный анализ.

Перспективы развития различных отраслей современного машиностроения напрямую зависят от уровня разработки и внедрения новых материалов со специальными свойствами, которые могли бы обеспечить необходимую эксплуатационную надёжность деталей машин и инструментов, работающих при всё более возрастающих нагрузках, температурах, давлениях, в условиях агрессивных внешних сред.

Обеспечение стабильных эксплуатационных характеристик изделий может быть достигнуто как путём создания новых конструкционных материалов, так и путём нанесения на детали машин и инструмент защитных покрытий. Последний путь представляется более эффективным, так как позволяет сэкономить материалы и продлить срок службы новых и восстановленных деталей.

Один из традиционных методов получения защитных покрытий – электроискровое легирование (ЭИЛ). Область использования таких покрытий очень широка – это режущие и вырубные инструменты, посадочные места подшипников, торцевые уплотнения, элементы проточной части паровых турбин, в частности рабочие и направляющие лопатки, материал которых подвергается эрозионному, коррозионному и абразивному изнашиванию [1, 2].

Обладая рядом положительных свойств, технология ЭИЛ не лишена некоторых недостатков, главные из которых при уровне единичного разрядного импульса от 0,2 до 0,35 Дж, характерного для большинства установок электроискрового легирования, применяемых в различных отраслях промышленности, следующие:

низкая производительность процесса (0,5 – 2 см²/мин);

небольшая толщина слоя покрытия (15 – 60 мкм).

Для преодоления этих недостатков было предложено усовершенствовать традиционную технологию ЭИЛ, поместив в межэлектродный промежуток порошкообразные смеси компонентов, способные к экзотермическому образованию тугоплавких соединений. Тепловыделение при их получении позволит решить вопросы энергосбережения и повысить производительность процесса. Для процесса электроискрового легирования было принято решение об использовании установки ГБФ-3, разработанной в ОАО “ВТИ” и положительно зарекомендовавшей себя при формировании защитно-упрочняющих покрытий на элементах проточной части паровых турбин тепловых электростанций.

Наиболее целесообразным оказалось использование реагентов уникального самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в качестве порошковых смесей. Метод СВС привлекателен потому, что после однократного локального инициирования реакции волна горения движется по реакционной шихте с высокой скоростью (до 15 см/с) с обильным выделением тепла, которое разогревает синтезируемое вещество в зоне реакции до высокой температуры [3]. С помо-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по государственному контракту № 14.516.11.0034 “Исследование метода электроискрового легирования и совершенствование технических решений для формирования абразиво-, эрозионно- и коррозионно-стойких покрытий на элементах проточной части турбин ПГУ нового поколения” от 22.03.2013.

² Беляков Анатолий Васильевич: proprotect@mail.ru



Рис. 1. Установка ГБФ-3 (а) и электромеханический вибратор (б)

щью СВС можно получить огромное количество тугоплавких соединений с дополнительным тепловыделением.

Основу применяемых в промышленности тугоплавких материалов для создания защитных покрытий составляет карбид титана – твёрдый сплав, обладающий высокой износостойкостью, твёрдостью при высоких и низких температурах, химической стабильностью [4].

С учётом изложенного цель настоящей статьи – получить композиционные покрытия (КП) на основе карбида титана с помощью комбинированной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискрового легирования и изучить влияние на их формирование и свойства материала стальной подложки (основы) и материала электрода.

Методика эксперимента и методы исследования. Для исследований использовали образцы из сталей марок 20, 45, У8, 9ХСА в виде пластин размером $40 \times 40 \times 10$ мм. Для формирования покрытий на поверхность образцов наносили суспензию порошков титана (марки ПТМ), сажи (марки ПМ-15), никеля (марки ПНЭ-1) в органическом связующем и проводили реакцию СВС при ЭИЛ с использованием различных электродных материалов: меди, стеллита и карбида титана. При протекании СВС связующее вещество, а также летучие примеси выгорали.

Микроструктурный анализ образцов с покрытием проводили с помощью шлифовально-полировального станка Forcipol IV с приспособлением Forcipmat для запрессовки образцов и металлографического микроскопа Axiovert 40 Mat. Микротвёрдость измеряли на цифровом твёрдомере МН-6.

Для изучения тонкой структуры использовали сканирующий электронный микроскоп Vega 2 LMU и сканирующий электронный микроскоп с микрорентгеноспектральным анализатором фирмы Cam Scan (Великобритания).

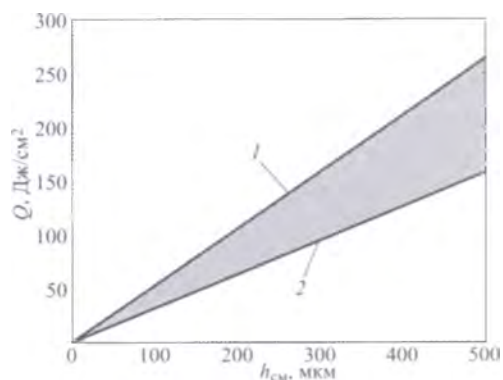


Рис. 2. График зависимости тепловыделения (1) реакции $Ti + C \rightarrow TiC$ в порошковой смеси и теплоты (2), необходимой для инициирования данной экзотермической реакции, от толщины слоя смеси

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре D8 ADVANCE в CoK_{α} -излучении. Съёмки вели по точкам с шагом $0,1^{\circ}$ и экспозицией в каждой точке в течение 10 с. Фазовый анализ дифрактограмм выполняли с использованием программного обеспечения “EVA” в объёме картотеки PDF-2 и “Рентгенометрической картотеки”, издаваемой Объединённым комитетом порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). Параметры кристаллической решётки определяли по программе “TOPAS”.

Для формирования покрытий ЭИЛ использовалась установка ГБФ-3 с широким диапазоном значений энергии единичного импульса до 2 Дж, снабжённая для обеспечения стабильных параметров процесса ручного формирования покрытий специальным электромеханическим аппликатором (вибратором), позволяющим проводить процесс ЭИЛ в течение смены без перерывов (рис. 1) [5, 6].

Для оценки целесообразности применения реагентов СВС при нанесении покрытий были проведены термодинамические расчёты. Энергию, необходимую для инициирования взаимодействия титана и углерода, сравнивали с тепловыделением

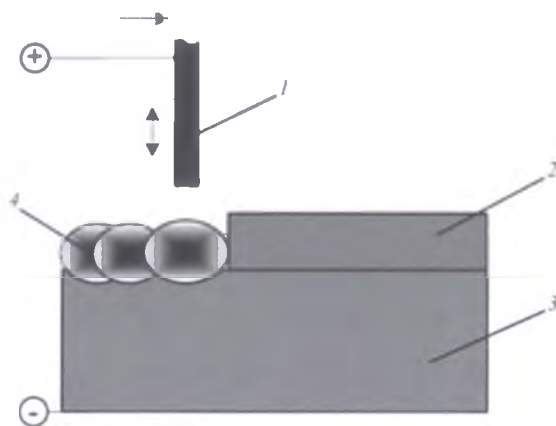


Рис. 3. Схема процесса формирования композиционного покрытия с использованием СВС и ЭИЛ:

1 – электрод; 2 – слой реагентов; 3 – основа; 4 – композиционное покрытие

экзотермической реакции $Ti + C \rightarrow TiC$, которая является единственным источником теплоты при процессе СВС в данной системе [7, 8]. Как видно из графика (рис. 2), тепловыделение возрастает с увеличением толщины слоя СВС-реагентов. При толщине слоя 0,5 мм тепловыделение в 2 раза превышает количество теплоты, необходимой для инициирования экзотермической реакции. Полезная теплота от процесса СВС расходуется на плавление электрода и основы.

Увеличение толщины слоя выше критической приводит к неконтролируемому СВС в слое порошков. В результате на поверхности не формируется покрытие. Это связано с теплоотводом в глубь изделия, малой толщиной образующегося слоя расплава и коротким временем его существования (недостаточным для растворения реагентов, их диффузии в жидкой фазе и кристаллизации зёрен тугоплавкого продукта). Для преодоления негативных явлений есть два пути: повышение

температуры всего изделия (что не всегда возможно) либо повышение температуры в зоне контакта исходного покрытия с подложкой. Этого можно достичь за счёт импульсного теплового воздействия от внешнего источника энергии.

Дополнительный ввод энергии может быть осуществлён с помощью лазерного, электронного луча или другого концентрированного источника энергии. Проведённые нами эксперименты показали высокую эффективность совмещения процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с электроискровым легированием (рис. 3).

Для снижения хрупкости материала покрытия в состав СВС-порошков из Ti и C вводили металлические добавки, в частности никель [9, 10]. Он оказывает существенное влияние на конечный состав продуктов горения, участвуя в создании металлической матрицы для карбида титана, несмотря на то, что сам практически не растворяется в нём и не образует с ним тройных соединений. Однако при увеличении содержания Ni в квазибинарной системе $(1-x)(Ti + C) + xNi$ уменьшается теплота СВС-реакции и понижается твёрдость образующейся композиции TiC – Ni. С этой точки зрения оптимальная массовая доля x никеля в порошковой композиции составляет 0,1 – 0,3. Нами было выбрано соотношение 0,9 (Ti + C)/0,1Ni.

Влияние материала электрода. В результате экспериментов было установлено, что в процессе нанесения КП по комбинированной технологии ЭИЛ и СВС в состав покрытия входят элементы электродного материала (ЭМ), основы и синтезированных из порошков соединений. В качестве ЭМ в работе были использованы медь, стеллит и карбид титана.

Микроструктура КП, сформированного в процессе СВС и ЭИЛ, свидетельствует о формировании структуры покрытия из расплава. На попереч-

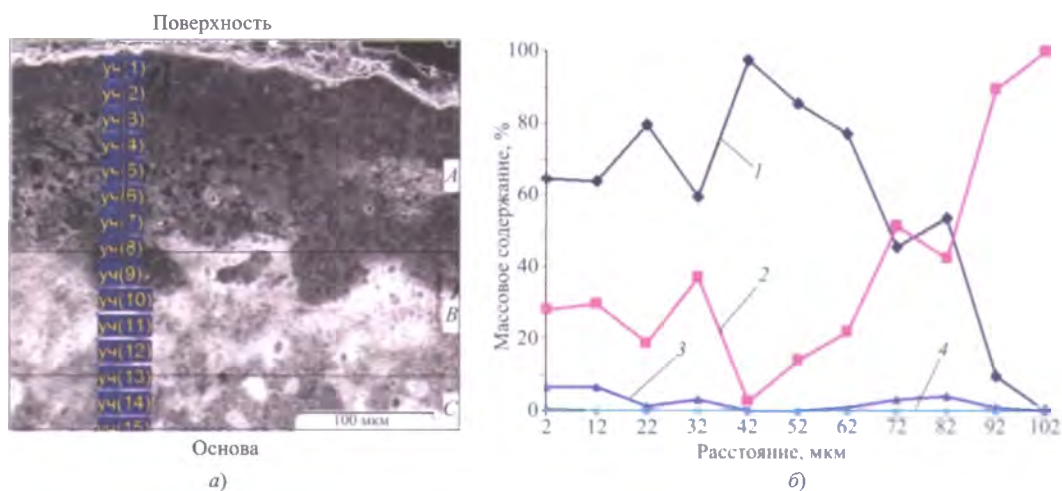


Рис. 4. Микроструктура (а) и распределение элементов (б) по композиционному покрытию (от поверхности к основе), полученному при использовании медного электрода (МРСА участков с шагом 10 мкм):

A – покрытие; B – переходная зона; C – материал подложки; 1 – титан; 2 – железо; 3 – никель; 4 – медь

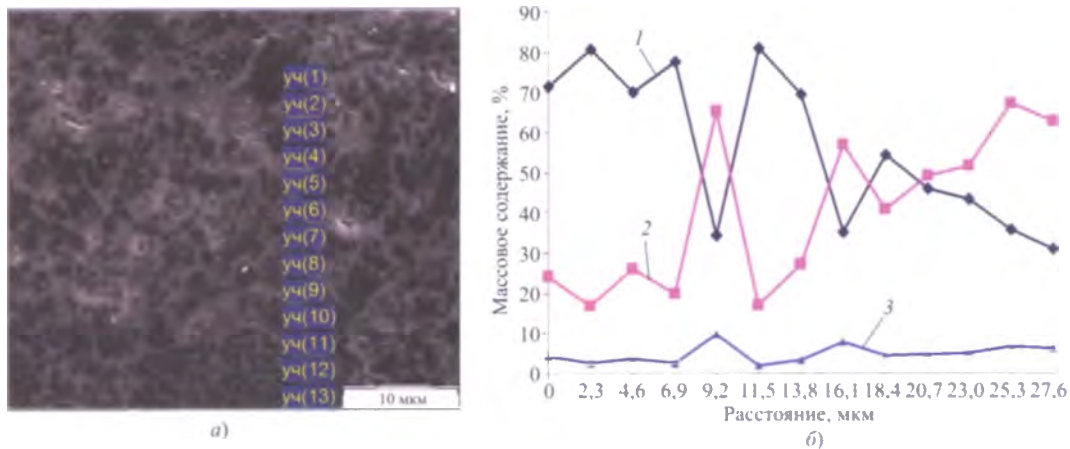


Рис. 5. Микроструктура (а) и распределение элементов (б) по центральной части композиционного покрытия, полученного при использовании медного электрода (МРСА участков с шагом 2,3 мкм):

1 – титан; 2 – железо; 3 – никель

ных шлифах исследуемых образцов чётко видны три зоны – покрытие *A*, переходная зона *B* и основной материал *C* (рис. 4, а).

Верхний участок *A* (покрытие) имеет серый фон с равномерно распределёнными тёмными включениями (рис. 5, а). Основными компонентами тёмных областей являются титан и углерод, из чего следует, что тёмные включения представляют собой зёрна карбида титана. Это подтверждается данными рентгенофазовых исследований (рис. 6). Область серого цвета, окружающая частицы карбида титана, согласно данным микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), содержит Ni и Fe, что согласуется с тем фактом, что эти элементы практически не растворяются в карбиде титана и не образуют с ним тройных соединений [4], а представляют собой твёрдый раствор Ni в Fe [11].

По данным МРСА слоя КП в поперечном направлении, при приближении к основе (подложке) наблюдается постепенное уменьшение концентрации титана и никеля и плавное увеличение концентрации железа (рис. 4, б, 5, б, 7, б). Дело в том, что в процессе нанесения покрытия переходная зона *B* подвергается динамическому воздействию температурных полей, что приводит к формированию закалочных структур, легированных титаном. За счёт высоких скоростей нагрева и охлаждения происходит измельчение структурных составляющих. Поскольку зона *B* имеет однородный белый цвет, можно предположить, что титан на данном участке не образует карбидов, а находится в виде твёрдого раствора. Среднее содержание углерода в переходном слое, согласно данным локального химического анализа, составляет приблизительно 10%. Микроструктура этого диффузионного слоя не имеет трещин и чётких границ, равномерна и однородна по составу, из чего косвенно можно сделать заключение о прочной связи покрытия с основой [12].

Нижний участок (зона *C*) – это материал подложки (в данном случае сталь 45 в незакалённом состоянии), претерпевший температурные превращения, связанные с локальным нагревом до температуры не выше 370°C (рис. 4, 7).

Как видно из проведённых исследований, при использовании медного электрода покрытие в основном формируется из продукта высокотемпературного синтеза и материала подложки. Материал электрода – медь – присутствует в небольшом количестве (около 5%), и только в поверхностном слое покрытия толщиной 10 – 15 мкм (рис. 4).

При использовании электрода марки “стеллит” при ЭИЛ с одновременным СВС элементы этого сплава (Co, Cr, W) образуют по всей глубине КП металлическую матрицу в виде твёрдых растворов элементов электрода в материале обрабатываемой детали (рис. 8).

При изучении композиционного покрытия, сформированного при ЭИЛ деталей с СВС-образками стеллитным электродом, на микроструктуре, полученной в отражённых электронах (рис. 8, а), можно видеть, что зёрна карбида титана имеют округлую форму с размерами от 0,1 до 5 мкм и равномерно распределены в металлической матрице, представляющей твёрдые растворы элементов электрода, материала подложки и никелевой

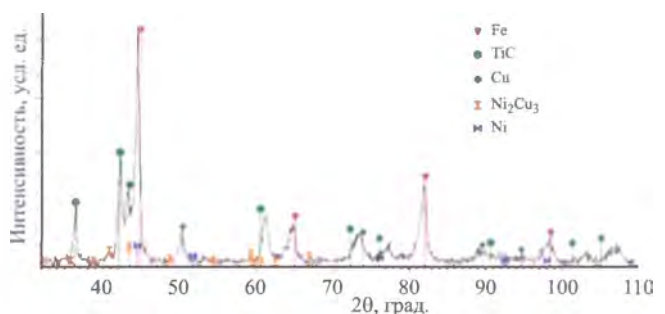


Рис. 6. Дифрактограмма композиционного покрытия:
θ – угол развёртки

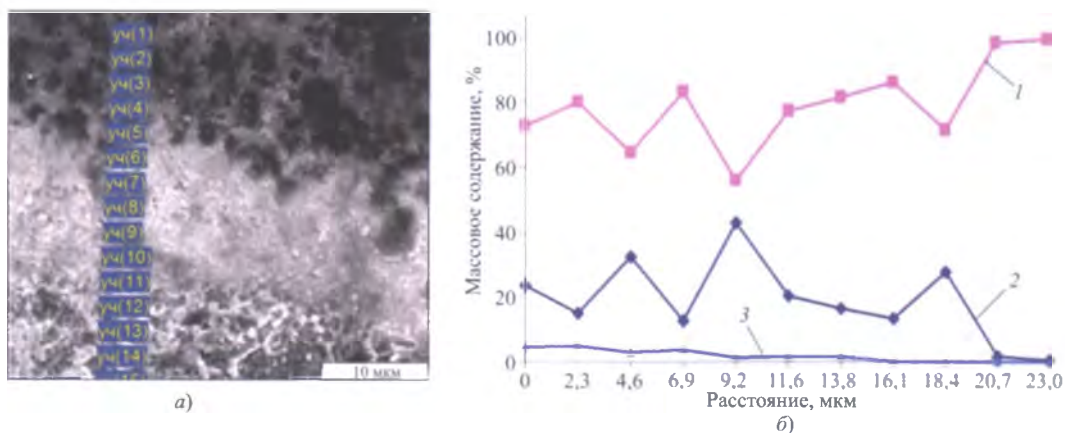


Рис. 7. Микроструктура (а) и распределение элементов (б) в переходной зоне В композиционного покрытия, полученного при использовании медного электрода (МРСА участков с шагом 2,3 мкм):

1 – железо; 2 – титан; 3 – никель

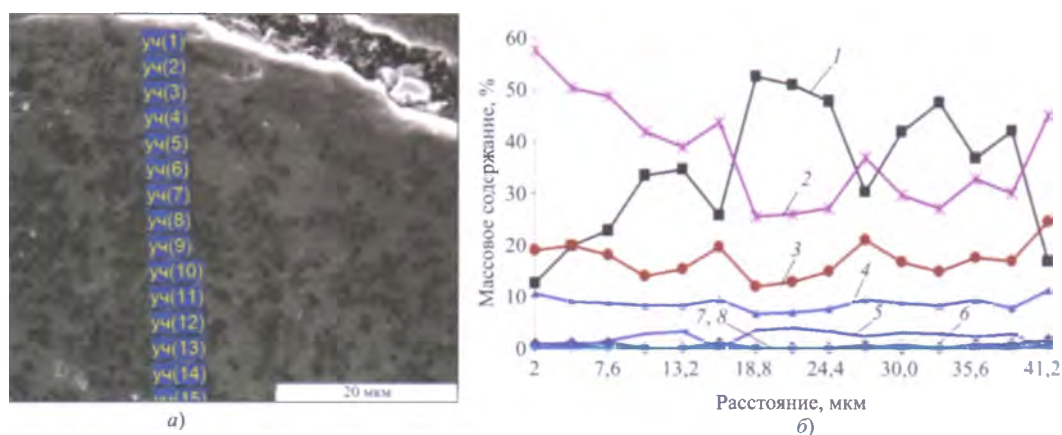


Рис. 8. Микроструктура (а) и распределение элементов (б) по композиционному покрытию, полученному при использовании стеллитового электрода (МРСА участков с шагом 2,8 мкм):

1 – титан; 2 – железо; 3 – кобальт; 4 – хром; 5 – вольфрам; 6 – кремний; 7 – никель; 8 – марганец

добавки. МРСА слоя КП в продольном направлении с шагом 2,8 мкм (рис. 8, б) показал, что основная часть покрытия состоит из элементов железа и титана (около 90%) и при увеличении концентрации титана наблюдается снижение концентрации железа, никеля, кобальта, хрома и других элементов, образующих металлическую матрицу.

Микроструктура участка КП, полученного комбинацией СВС и ЭИЛ с использованием электрода из карбида титана, в отражённых электронах (рис. 9, а) имеет вид, схожий с рассмотренными микроструктурами покрытий, сформированных с использованием электродов из меди и стеллита. МРСА композиционного покрытия в продольном направлении (рис. 9, б) показал, что среднее содержание титана составляет $80 \pm 10\%$. В поперечном направлении (рис. 9, в) концентрация титана плавно уменьшается в переходной зоне вследствие диффузии титана в материал основы.

Исследование свойств композиционных покрытий на основе карбида титана позволило уста-

новить, что твёрдость покрытия возрастает с увеличением содержания в нём карбида титана и имеет максимальное значение (13 – 14 ГПа) в случае электродов на основе карбида титана. Таким образом, используя различные электродные материалы, можно изменять свойства КП.

Влияние материала основы. В формировании композиционных покрытий в процессе СВС при электроискровой обработке активное участие принимает материал основы. Были проведены исследования влияния содержания углерода в стальной подложке на свойства КП.

Сформированные на подложках из сталей марок 20, 45, У8, 9ХСА с разным содержанием углерода, композиционные покрытия имеют в среднем толщину слоя от 0,1 до 0,3 мм.

С увеличением количества углерода в стальной подложке наблюдается снижение твёрдости КП (рис. 10). Это может быть связано со снижением температуры плавления основы, в результате чего образующаяся упрочняющая фаза (в нашем случае

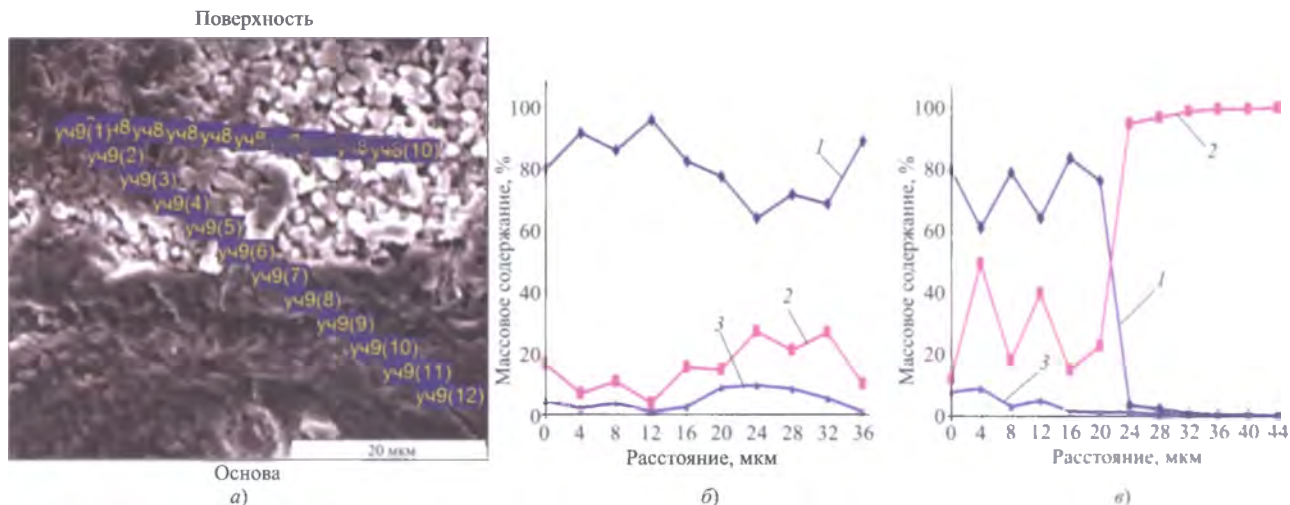


Рис. 9. Микроструктура (а) и распределение элементов по композиционному покрытию, полученному при использовании электрода из карбида титана, в продольном (б) и поперечном (в) направлениях (МРСА участков с шагом 4 мкм): 1 – титан; 2 – железо; 3 – никель

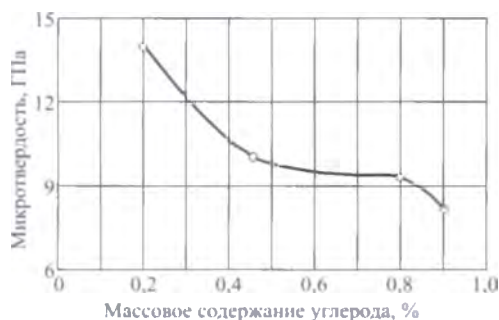


Рис. 10. Микротвёрдость композиционных покрытий, сформированных на подложках из стали с различным содержанием углерода

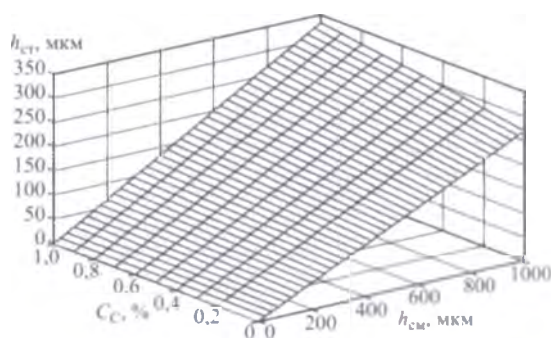


Рис. 11. Зависимость толщины слоя стали ($h_{ст}$), который может расплавиться в адиабатических условиях, от толщины слоя порошковой смеси ($h_{см}$) состава $0,9(Ti + C) + 0,1Ni$ и от массового содержания углерода в стали (C_c)

карбид титана), масса которой постоянна при данном составе реакционной смеси, распределяется в большем объёме расплава на основе железа, который образуется при электроискровой обработке.

Корректность выдвинутой гипотезы подтверждена термодинамическим расчётами. Результаты расчётов приведены на рис. 11 в виде трёхмерного графика (номограммы) – зависимости толщины слоя расплавленной стали от толщины слоя смеси реагентов и содержания углерода в стали. Эта номограмма может быть использована для оценки толщины упрочнённого слоя при нанесении защитного покрытия на различные стали методом электроискрового легирования с использованием СВС-реагентов системы Ti – C – Ni.

Выводы

1. Предложен способ нанесения композиционных покрытий из карбида титана на стальные детали, использующий комбинированную технологию самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискрового легирования.

2. Показано, что использование в качестве реагентов СВС порошковой смеси $0,9(Ti + C) + 0,1Ni$, предварительно нанесённой на поверхность детали перед ЭИЛ, позволяет получить композиционные ультрадисперсные покрытия толщиной 0,1 – 0,3 мм с размером карбидтитановых частиц от 0,1 до 5,0 мкм.

3. Установлено влияние электродного материала на состав и свойства композиционных покрытий:

при использовании электродов из карбида титана формируются покрытия с микротвёрдостью 13 – 14 ГПа;

медный электрод практически не участвует в формировании КП и обнаруживается только на поверхности подложки в количестве не более 5%, что позволяет облегчить приработку деталей в парах трения;

использование стеллитового электрода позволяет сформировать металлическую матрицу из его элементов. Такие композиционные покрытия пер-

спективны в качестве защитных от эрозионного износа рабочих кромок лопаток паровых турбин.

4. Установлено, что содержание углерода в стальной подложке оказывает влияние на микротвёрдость композиционных покрытий: увеличение количества углерода в стальной подложке снижает твёрдость покрытий, что связано со снижением температуры плавления основы и распределением упрочняющей фазы, карбида титана, в большем объёме расплава.

Список литературы

1. *Беляков А. В., Горбачёв А. Н., Федотов А. О.* Искра против эрозии. – Энергонадзор, 2010, № 6 (15).
2. *Беляков А. В., Шапин В. И., Горбачёв А. Н.* Практика формирования электроискровых покрытий для упрочнения и восстановления лопаточного аппарата проточной части паровых турбин тепловых и атомных электростанций. – Вестник ИГЭУ, 2008, № 4.
3. *Мержанов А. Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: о прошлом, настоящем и будущем. – Известия вузов. Цветная металлургия, 2006, № 5.
4. *Кипарисов С. С., Левинский, Ю. В., Петров А. П.* Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987.
5. *Беляков А. В., Горбачёв А. Н., Шапин В. И.* Разработка и анализ характеристик установок для формирования электроискровых покрытий для основного и вспомогательно-
- го оборудования тепловых и атомных электростанций. – In: 5th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics and Symposium “Electrical Methods of Materials Treatment” in Memoriam of Acad. Boris Lazarenko (1910 – 1979): Abstracts. Chisinau (Moldova): Elan INC, 2010.
6. *Патент* на полезную модель 38661 (РФ). Устройство для электроискрового легирования с приводом от вращающегося ротора / Беляков А. В., Горбачёв А. Н., Шапин В. И., Вихрев С. А.
7. *Технология* нанесения покрытий на основе карбида титана ЭИО деталей с СВС-реакентами / Реут О. П., Хина Б. Б., Маркова Л. В., Толстяк Э. Н., Саранцев В. В. – Литъё и металлургия, 2007, № 1.
8. *Применение* самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискровой обработки для нанесения композиционных покрытий / Реут О. П., Хина Б. Б., Саранцев В. В., Маркова Л. В. – Упрочняющие технологии и покрытия, 2007, № 12.
9. *Безгазовое* горение в системе титан – углерод – никель / Рогачёв А. С., Шкиро В. М., Чаусская И. Д., Швецов М. В. – Физика горения и взрыва, 1988, № 6.
10. *Khina B. B.* Interaction kinetics in SHS: is the quasi-equilibrium solid-state diffusion model valid? – International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2005, Vol. 14, No. 1.
11. *Химия* синтеза сжиганием: Пер. с яп. / Под ред. Коидзуми М. М.: Мир, 1998.
12. *Твёрдосмазочные* покрытия в машиностроении / Витязь П. А., Ильюшенко А. Ф., Андреев М. А., Маркова Л. В. Минск: Белорусская наука, 2007.