

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

*В.А. Чишкала, С.В. Литовченко, Е.П. Нечипоренко,  
Д.С. Матвиенко, Т.С. Маслова, В.И. Гриценко*

*Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина,  
г. Харьков, Украина, E-mail: lytovchenko@pht.univer.kharkov.ua; тел.: 35-37-66*

Наведено результати досліджень з створення евтектичних функціональних покриттів, що отримані з використанням порошків твердих сплавів. Показано можливість отримання таких порошків з відходів або брухту твердосплавного інструменту та виробів іншого призначення. Визначено склад домішок, що регулюють температуру плавлення покриття. Відпрацьовано технологічні параметри нанесення, спікання та оплавлення шликерного покриття. Досліджено склад, структуру та властивості покриттів, нанесених на маловуглецеві сталі.

Приведены результаты исследований по созданию евтектических функциональных покрытий, полученных с использованием порошков твердых сплавов. Показана возможность получения таких порошков из отходов или лома твердосплавного инструмента и изделий другого назначения. Определены составы добавок, регулирующих температуру плавления покрытия. Отработаны технологические параметры нанесения, сушки, спекания и оплавления шликерного покрытия. Исследованы состав, структура и свойства покрытий, нанесенных на маловуглеродистые стали.

The outcomes of researches for design of eutectic functional coatings obtained with use of cemented carbides powders are adduced. The capability of making of such powders from waste or scrap of the cemented carbides tool and other wares is shown. The components for regulation the coating melting temperature and the technological parameters of coating deposition, drying, sintering and melting are determined. The composition, structure and properties of coatings marked on steel were studied.

### Введение

В общей проблеме повышения надежности и долговечности механизмов и машин, ресурс работы которых определяется сопротивлением отдельных деталей различным видам контактного взаимодействия, центральное место занимают вопросы поверхностного упрочнения конструкционных материалов. Во многих случаях необходимым является совмещение упрочнения поверхности и придания ей дополнительных защитных свойств для сопротивления различным коррозионным воздействиям.

Создание функциональных защитных покрытий в большинстве случаев является единственно возможным или наиболее экономически выгодным решением многих технологических задач, в частности, задачи продления ресурса работы разнообразных узлов и механизмов в условиях абразивного износа.

В последнее время специальные защитные или жертвенные покрытия все чаще создаются на основе композиционных материалов. При эксплуатации изделий в условиях сухого или гидроабразивного износа с переменными нагрузками наилучшими характеристиками обладают композиты, содержащие твердую армирующую фазу, заключенную в менее твердую и более пластичную матрицу. Типичными материалами такого класса являются твердые сплавы, где твердая карбидная составляющая помещена в матрицу из кобальта или никеля. При содержании металла в количестве, большем 20...25 мас.%, твердые сплавы выдерживают значительные ударные нагрузки [1].

Для восстановления геометрических размеров стальных деталей и повышения их износостойкости могут быть применены евтектические материалы на основе систем Fe-Mn-C-B [2] и Ni-Cr-Si-B-C [3]. При нагреве таких материалов в них образуются твердые двух- и многокомпонентные составляющие (в частности, карбиды и бориды хрома, никеля и железа), заключенные в пластичной матрице основных металлов.

### Основные технологические операции

Нанесение порошкообразных компонентов покрытия на защищаемую поверхность осуществлялось шликерной технологией. Экспериментальные исследования были направлены на выяснение приемлемых интервалов варьирования технологических показателей и их оптимизацию для рассматриваемых материалов.

Весь процесс формирования покрытия состоял из следующих операций:

- подготовка шихты;
- изготовление шликера;
- нанесение шликера на обрабатываемую поверхность;
- сушка шликера;
- обжиг шликера для его оплавления.

В результате обработки получали евтектическое покрытие определенного фазового состава и структуры, а также обеспечивали очень высокое сцепление покрытия с подложкой.

Основные компоненты шихты для шликера по-

лучали по специальной технологии, позволяющей утилизировать лом и отходы твердых сплавов и переработать их в порошки композитов WC-Co или WC-Ni необходимого состава и дисперсности. Данная технология основывалась на разупрочнении твердосплавных композитов при однократном или многократном импульсном вакуумном нагреве до температур порядка 1600 °С и последующем их измельчении в вибрационной мельнице со стальными рабочими телами. Для приготовления шликера использовали фракцию с линейными размерами частиц 10...50 мкм.

Для повышения технологичности процесса формирования покрытия (в первую очередь – снижения температуры спекания и плавления шликера) в состав шихты на основе твердых сплавов вводились специальные добавки, образующие с другими составляющими относительно легкоплавкие эвтектики. Выбор добавок к порошкам твердых сплавов основывался на оценке равновесных диаграмм состояния соответствующих элементов и соединений, а также требуемых свойствах покрытий. В качестве добавок были выбраны бор и кремний, а также их сплавы с металлами матрицы. Указанные добавки позволили понизить температуру плавления шихты как для соединений никеля [4], так и соединений кобальта [5]. Дополнительное диффузионное легирование компонентов шликера углеродом и железом из подложки при последующем вакуумном оплавлении покрытия приводило к появлению жидкой фазы при температурах около 1000 °С. Химический состав подложки и ее микроструктура существенно влияют на качественные и количественные показатели диффузии, что затрудняет точное определение температуры плавления покрытия. Часто реализуемый случай - кристаллизация в неравновесных условиях - только усугубляет эти трудности.

Для приготовления шликера использовалась шихта, содержащая 60...80 мас.% порошков твердых сплавов и 20...40 мас.% эвтектических смесей Ni-Si-B и Co-Si-B. Компоненты шихты указанной выше дисперсности перемешивались механическим способом, спекались в вакууме при температуре около 1000 °С для гомогенизации состава и протекания реакций, а затем снова измельчались.

Шликер приготавливался на растворах природных или синтетических полимеров с добавками предварительно полученных композиционных смесей указанного выше состава. Вязкость и текучесть шликера регулировались концентрацией полимера в растворителе (воде или ацетоне), а также соотношением твердых компонентов и растворителя. Шликерное покрытие на образцы низко- и среднеуглеродистых сталей наносилось методом однократного или многократного окунания с предварительной сушкой каждого слоя при 50...150 °С в течение 1...3 ч. Толщина покрытий после окончательной сушки составляла 100...2000 мкм.

Образцы с тщательно высушенным шликером помещались в вакуумную печь для оплавления покрытия. Для предотвращения отслаивания шликера нагрев печи осуществляли при остаточном давлении

не выше  $10^{-2}$  Па со скоростью не более 0,2...0,3 °С/с. Начало плавления покрытия фиксировалось визуально через специальное окно камеры, текущий контроль температуры осуществлялся вольфрам-ренийевой термопарой. Длительность высокотемпературной выдержки составляла от нескольких секунд до 5 мин. Плавление покрытий с различным содержанием карбидной фазы показало повышение температуры плавления при увеличении ее количества в исходной шихте. Это может быть связано с изменением фазового состава покрытия вследствие расхождения бора и кремния на их диффузию в основу и связывание кислорода, адсорбированного порошками шликера при технологических операциях, и соответственно отклонением состава покрытия от строго эвтектического.

### Результаты исследований

Металлографические (МИМ-8, РЭМ100) и рентгеновские (ДРОН-3) исследования полученных покрытий показали их неоднородность и многослойность, что подтвердили и измерения микротвердости (ПМТ-3).

Внешний слой покрытия содержит участки с микротвердостью от 26 до 40 ГПа, которые представляют собой выделения карбидов, боридов и карборидов вольфрама, и участки эвтектических смесей Ni-Si-B и Co-Si-B с микротвердостью 11...15 ГПа. Между основным слоем покрытия и подложкой присутствует промежуточная прослойка толщиной не более 25 мкм, представляющая собой боридную фазу Fe<sub>2</sub>B и имеющая микротвердость около 12 ГПа.

На рис. 1 представлена структура эвтектических композиционных покрытий на сталях, полученных из композиции (мас. %): 79 WC - 19 Co - 1 B - 1 Si.

Полученное покрытие неоднородно по химическому составу, что подтверждают рентгенофлуоресцентный анализ (таблица) и измерения микротвердости.

Состав покрытия, %

Покрытие		Элемент		
		Fe	Co	W
Оплавленное	Поверхность	48,09	14,41	37,5
	Переходная зона	39,8	8	52,2
Спеченное, поверхность		27,8	22,15	50,05
Оплавленное дугой, поверхность		83,7	2,5	13,8

Замеченная неоднородность состава покрытия может быть вызвана преимущественной концентрацией вольфрамсодержащих соединений в жидкости вблизи границы расплава с твердой фазой в силу их сравнительно более высокой плотности.

Говоря о высокотемпературной обработке шликерного покрытия, необходимо отметить, что она может быть определена и как оплавление, и как спекание (рис.2).

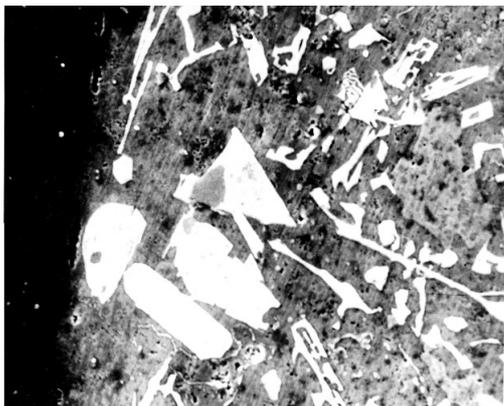


Рис. 1. Оплавленное эвтектическое покрытие на Ст. 20, полученное при температуре 1200 °С (высокотемпературная выдержка 60 с), × 350



Рис. 2. Эвтектическое покрытие на Ст. 20, полученное спеканием шликера при температуре 1130 °С (высокотемпературная выдержка 300 С), × 1400

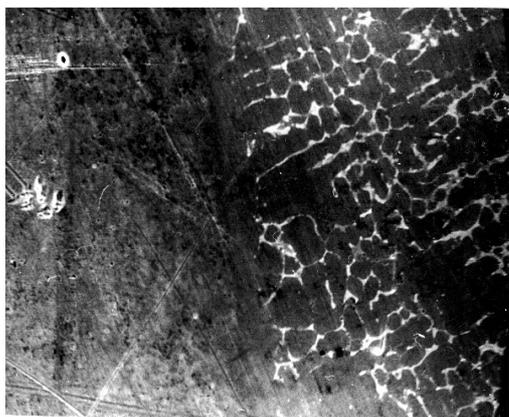


Рис. 3. Эвтектическое покрытие на Ст. 20 после оплавления электрической дугой, × 300

Визуальное наблюдение подвижной границы жидкости подтверждает факт плавления. Спекание при температурах выше 1000 °С также осуществляется с участием жидкой фазы. Однако фиксируемый в этом случае массоперенос является менее интенсивным, существенно ниже плотность и хуже сплошность покрытия. Пористость при спекании существенно выше, чем при плавлении, состав покрытия также специфичен (см. таблицу).

Для оценки возможности замены вакуумной высокотемпературной обработки обработкой в защитной атмосфере были проведены эксперименты по оплавлению шликерного покрытия дугой в струе аргона. На рис. 3 представлена структура эвтектического покрытия после такой обработки.

Так как температура поверхности образца в этом случае превышает 1200 °С и охлаждение протекает ускоренно, в покрытии присутствует значительно больше железа (см. таблицу). Микротвердость покрытия не превышает 20 ГПа.

### Заключение

Варьируя химический состав, соотношение компонентов и дисперсность составляющих шихты в шликере, количество и вид растворителя в нем, условия нанесения и сушки шликера, скорость нагрева, максимальную температуру и длительность выдержки при ней, можно изменять в достаточно широких пределах структурно-фазовые характеристики покрытия и, таким образом, его свойства.

При нанесении покрытий на криволинейные поверхности необходимо учитывать, что повышение температуры снижает вязкость расплава и может привести к его частичному стеканию с защищаемых участков.

При температурах выше 1200 °С покрытие становится подвижным и стекает даже с плоских образцов. При таких высоких температурах происходит очень быстрое растворение основного металла (подложки) в материале расплава. Снижение температуры ухудшает однородность и равномерность покрытия, а также может привести к ухудшению адгезии утонением промежуточного слоя и нарушением его сплошности.

Главным критерием оптимальности технологического процесса являются сплошность и однородность получаемого защитного слоя, характеризующиеся минимальным количеством образующихся при оплавлении и спекании пор, трещин и других дефектов [6].

### Литература

1. С.С. Кипарисов, Г.А. Либенсон. *Порошковая металлургия*. М.: «Металлургия», 1991, 432 с.
2. В.М. Голубец, М.П. Пашечко. *Износостойкие покрытия из эвтектики на основе системы Fe-Mn-C-V*. Киев: «Наукова думка», 1989, 159 с.
3. С.В. Литовченко, В.Е. Семененко, В.А. Чижкало. Формирование металлокерамических покрытий на углеродистой стали // *Вісник Харківського університету, № 1301, серія фізична "Ядра, частинки, поля"*. Харків, 1998, с. 225-227.
4. V. Jansan, J. Argen // *Mater. Sci. and Eng.* 1984. v.63, № 1, p. 51-60.
5. *Диаграммы состояния металлических систем. Вып. XIX*. М.: «Металлургия», 1973, с.126.
6. А.Н. Николенко, М.С. Ковальченко // *Порошковая металлургия*. 1991, № 5, с.11-15.