

ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

С.В. Литовченко,

В.Е. Семененко,

В.А. Чижкала

Харьковский государственный университет,

310077, Харьков, пл. Свободы, 4.

Изучены особенности формирования металлокерамического покрытия Ni-Cr-Si-B на углеродистой стали. Использована методика контактного эвтектического вакуумного плавления с контролируемым охлаждением, что обеспечило получение низкопористого, свободного от газовых и шлаковых включений покрытия с однород-

ной гетерофазной структурой. Указанная структура покрытия обеспечивает улучшение стабильности его физико-механических свойств. Покрытие обладает повышенной адгезионной прочностью и стабильной структурой в условиях длительных нагрузок при высокой температуре.

Разработка защитных покрытий для сплавов до температур 1000 ... 1500 °С необходима для газотурбиностроения, машиностроительной и химической аппаратуры, атомных энергетических установок. Для повышения износо- и термостойкости, а также снижения скорости окисления металлов и сплавов целесообразно создавать на их поверхности тугоплавкие соединения, а для снижения взаимной диффузии - барьерные слои из различных элементов или некоторых соединений. Определяющую роль играет прочность сцепления покрытий с основой и между отдельными слоями покрытия, обеспечение качественных показателей покрытия (пористость, трещиностойкость, однородность по толщине и т.п.)

Многообразие условий эксплуатации износостойких материалов объясняет множественность теорий изнашивания и огромное количество используемых материалов (металлов, сплавов, покрытий, неметаллов и т.д.) [1, 2].

В плане улучшения термостабильности систем металл - покрытие представляет интерес создание эвтектических покрытий с заданной структурой, так как эвтектические композиции, особенно направленно закристаллизованные, созданные в условиях термодинамического равновесия, обладают стабильностью свойств вплоть до $0,9T_{пл}$ эвтектики [3].

Известно, что среди сплавов на основе тугоплавких металлов особый интерес для повышения износостойкости и термоустойчивости при высоких температурах представляют собой литые твердые сплавы эвтектического типа, характеризующиеся максимальной прочностью при эвтектическом составе. В то же время применяют различные способы улучшения структуры и свойств покрытий для обеспечения в них гетерогенной дисперсно-упорядоченной структуры или более однородной аморфно-кристаллической [4 - 5].

В плане создания защитных покрытий на сплавах представляется перспективным применение способа химико-термической обработки поверхности, основанного на явлении контактного эвтектического плавления. Единственным условием для его осуществления между двумя любыми веществами является наличие диаграммы состояния эвтектического типа. Важным преимуществом указанного способа является возможность нанесения покрытия (проведения обработки) на строго заданных участках поверхности детали.

В данной работе исследована возможность использования предложенного способа для получения антифрикционных и износостойких металлокерамических покрытий, а также влияния на свойства покрытий последующей контролируемой термообработки. Широко применяемый шликерный метод нанесения металлокерамических покрытий с последую-

щим быстрым охлаждением расплава является, вероятно, одной из основных причин его нестабильности в условиях длительной высокотемпературной эксплуатации. Кроме того, сказывается наличие фазовых превращений и, соответственно, фазового наклепа в матричной компоненте (например, для широко применяемого покрытия системы Fe-B), что затрудняет создание высококачественных покрытий.

В настоящем исследовании основой металлокерамических покрытий типа Ni-Cr-Si-B является эвтектика никель - бор.

Исходными материалами для шликера являлись: электрохимический никель чистотой 99,8%; хром - 99,9%; Si - 99,9%, бор аморфный - 99,8%. Хром и кремний дополнительно измельчались в вибромельнице до дисперсности 10 ... 20 мкм. Полученные порошки, взятые в количестве, необходимом для получения состава (мас. %) 70Ni-20Cr-5Si-5B, смешивались во вращающемся барабане и наносились на стальное изделие заданной формы. Параметры шликерного слоя подбирались экспериментально. Для получения после оплавления слоя покрытия толщиной 600 мкм необходим слой шликера толщиной около 1,5 мм.

Оплавление покрытий осуществлялось в вакууме лучше 10^{-4} тор с последующей протяжкой образцов с покрытием через печь с контролируемым градиентом температуры 150 - 200 °C / см со скоростью 80...200 мм/ч.

В процессе высокотемпературной обработки методом дифференциального термического анализа фиксировались температурные интервалы твердофазных реакций (экзоэффекты на кривой нагревания), плавления (эндоэффекты) и кристаллизации (экзоэффекты на кривой охлаждения).

Испытание полученных образцов с покрытием на задираание проводили при изменяющихся нагрузках от 25 до 100 кг / мм² на машине трения по стандартной методике анализа и обобщения.

Металлографический и рентгеноструктурный анализы (МИМ-8, ДРОН-3), а также измерение микротвердости (ПМТ-3) образцов с покрытиями состава 70Ni-20Cr-5Si-5B показали, что основой покрытия является эвтектика Ni-3,8%B (мас. %). Избыточное содержание бора по отношению к эвтектическому составу (Ni-B) в исходном порошке обусловлено ролью бора как восстановителя окисных пленок в покрытии. Эвтектика Ni-Ni₃B обеспечивала однородное растекание расплава по поверхности подложки, смачивание и высокую адгезию покрытия на стали. Температура T_0 образования сплошного покрытия сплавов составляла 1080 - 1100 °C, для сплавов Ni-0,9%B повышалась до 1280 °C, что находится между солидусом и ликвидусом. Установлено, что существенное влияние на подвижность покрытия оказывает форма кривой ликвидуса эвтектики никель - бор. При крутой линии ликвидуса небольшие колебания температуры при эксперименте мало влияют на соотношение твердой и жидкой фаз и практически не влияют на подвижность (доэвтектический состав). Наоборот, у эвтектических составов, где диаграмма имеет пологую линию ликвидуса, незначительный перегрев ведет к резкому увеличению жидкой фазы и, соответственно, подвижности расплава. Определено, что на подвижность расплава в виде покрытия влияет отношение твердой и жидкой фаз, их природа, форма кривой ликвидуса и взаимодействие расплава с подложкой. Как показали исследования, в результате расплавления покрытий и последующего контролируемого охлаждения (видоизмененный метод Бриджмена) обеспечивалось получение беспористого покрытия. В зависимости от направления теплоотвода ориентация упрочняющих покрытие боридов (CrB и Ni₃B) устанавливалась вдоль или перпендикулярно поверхности подложки, что существенно изменяло прочностные характеристики системы. Микроструктура покрытия представляет собой примыкающую к подложке зону борирования шириной 0,015 - 0,02 мм, нетравящуюся полосу твердого раствора

(~ 0,02 мм) и основной слой, состоящий из кристаллов боридов хрома и зерен различной морфологии твердого раствора, распределенных в эвтектике. Тонкопластинчатая эвтектика выполняет роль матрицы и состоит из боридов никеля Ni_3B и никелевого твердого раствора, легированного хромом и никелем. В ней также распределены кристаллы боридов хрома длиной до 100 мкм. В случае быстрого охлаждения оплавленного металлокерамического покрытия крупные пластинчатые бориды содержат внутренние трещины, как это свойственно литым материалам, и легко растрескиваются при нагрузках ниже предела текучести матрицы. В зависимости от условий охлаждения микротвердость (при нагрузке на индентор 50 г) твердого раствора на основе никеля составляет 400 - 500 кг/мм², в случае чистой эвтектики микротвердость твердого раствора бора в никеле составляет ~190 кг/мм², у направленно закристаллизованной эвтектики Ni-B - 800 - 920 кг/мм², у эвтектической матрицы — 850 - 1150 кг/мм², у боридов хрома и никеля соответственно 1800 - 2300 кг/мм² и 1100 - 1250 кг/мм².

В процессе создания покрытия естественным образом сформировались промежуточные слои - твердые растворы, снижающие градиент свойств и напряжения между покрытием и основой. Установлено, что бор, обладающий малым ионным радиусом, диффундируя в подложку, уплотняет ее и препятствует диффузии хрома и кремния. Характерно, что присутствие углерода в стальной подложке в количестве ~0,45 мас% также обеспечивало тормозящий эффект для диффузии бора в подложку, на глубине ~100 мкм содержание бора составляло всего ~0,001 мас%. Аналогичные результаты получены авторами [6] при термоциклировании (940 - 800 °С, 6 циклов по 1 часу).

В результате однонаправленной кристаллизации получено беспористое, без шлаковых включений покрытие с однородной гетерогенной структурой, имеющей ориентированные вдоль направления теплоотвода кристаллы боридов никеля и хрома. В покрытии устанавливается наиболее выгодная взаимная ориентация выделений боридов и никелевой матрицы, что является причиной образования весьма равновесных структур, характеризующихся повышенной прочностью, термо- и износостойкостью, превышающей в 3 - 4 раза аналогичные показатели покрытия, полученного по общепринятой шликерной методике [7].

При испытании на износ пары покрытие - покрытие в условиях сухого трения при комнатных температурах при нагрузках 25 ... 100 кг/мм² износ практически отсутствовал (число циклов 3000 при возвратно-поступательном движении образцов со скоростью 0,2 м/с и длине пути 0,1 м.). С ростом температуры до 100 °С при остальных фиксированных параметрах износ пары составил 2 мкм.

Проведенные испытания указанных покрытий при работе в узлах трения оборудования Рубежанского картонно-тарного комбината показали перспективность их использования при адаптации к эксплуатационным условиям конкретных устройств для замены применяющегося плазменного покрытия SPRABOND.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] М.И.Пашечко, В.М.Голубец, М.Ф.Черепец. Формирование и фрикционная стойкость эвтектических покрытий. Киев, Наукова думка, 1993. - 344 с.
- [2] А.А.Морозюк, А.А.Титкин, Н.Б.Фомичева и др. Проблемы трения и изнашивания. Киев, Техника, 1992. - с.49-52.
- [3] V.Semenenko, G.Kovtun. Functional Materials. 1998, 5, #2, p. 1-7.
- [4] А.Л.Борисова, Б.Г.Губенко, Г.Н.Гордань, И.В.Миц. Автомат. сварка, 1997, № 2, с. 29-33.
- [5] Г.Н.Лукина, М.В.Большаков. ФХММ, 1996, № 5, 63-66.
- [6] А.С.Опальчук, К.Г.Лопатько. МФ и НТ. 1997, 19, №3, с. 39-41.
- [7] Е.А.Антонова, Л.И.Бурькова, Б.З Певзнер. Температуроустойчивые покрытия, Л., 1987, с. 83-90.