

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА ПОРОШКА НА ОСНОВЕ САМОФЛЮСУЮЩЕГОСЯ СПЛАВА С ТВЕРДЫМИ ТУГОПЛАВКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ШИХТЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ СВС-РЕАГЕНТЫ

А. Ф. Ильющенко¹, А. И. Шевцов², А. И. Лецко¹, И. В. Фомихина¹,
Т. А. Ильющенко¹, К. В. Буйкус³, А. А. Козорез³

¹Институт порошковой металлургии, ул. Платонова, 41, 220005, г. Минск, Беларусь

²ОХП «Институт сварки и защитных покрытий», ул. Платонова, 12, б, 220005, г. Минск, Беларусь

³Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь

Поступила 04.07.2016 г.

Исследованы процессы и оптимизированы технологические параметры синтеза композиционного порошка на основе самофлюсующегося сплава NiCrBSi с твердыми тугоплавкими включениями TiC при использовании шихты, содержащей СВС-реагенты

Введение. Цель работы – разработка композиционных газотермических покрытий повышенной износостойкости на основе самофлюсующегося сплава, модифицированных твердыми тугоплавкими соединениями и импульсными высокоэнергетическими воздействиями.

Износостойкость покрытий зависит от их состава и структуры, что во многом определяет наносимым материалом и технологией его получения. В качестве материала покрытия выбран композиционный порошок, частицы которого представляют собой связующее NiCrBSi с распределенными твердыми включениями TiC, воспринимающими значительную долю нагрузки трибосопряжения. В качестве технологии получения порошка выбран самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) с использованием шихты NiCrBSi, Ti, С и экзотермической реакции карбидообразования Ti + С.

СВС-порошок получен с применением двух вариантов технологии, один из которых предусматривает синтез частиц-агломератов после механической активации (МА) исходной шихты. При этом МА осуществляется в течение более длительного промежутка времени для уменьшения размеров агломератов, что создает предпосылки их необходимого нагрева для развития СВС-процесса непосредственно в плазменной распыляющей струе при нанесении покрытия. В случае неполных СВС-процессов и карбидо-

образования в распыленном покрытии их развитие завершится при последующей высокоэнергетической обработке нанесенного материала импульсами плазмы или лазерного излучения.

Согласно другому направлению технологии при подготовке шихты для гарантированного развития СВС-процесса массовая доля инертной связующей матрицы NiCrBSi не является основной и существенно снижена. Необходимое содержание самофлюсующегося сплава как основы обеспечивается добавлением NiCrBSi к первичному СВС-порошку с повторными перемешиванием и механоактивацией.

При разработке упомянутых направлений технологии исследованы процессы и оптимизированы режимы синтеза композиционных порошков на основе самофлюсующегося сплава. Разработанные порошки предусмотрено использовать при распылении газотермических покрытий с последующими высокоэнергетическими воздействиями на них импульсами плазмы и лазерного излучения. Использование самофлюсующегося сплава NiCrBSi способствует улучшению смачивания карбидных включений наносимого материала твердым раствором на основе никеля. Высокоэнергетические воздействия с локальным оплавлением и сверхбыстрым охлаждением тонких слоев покрытия способствуют формированию в нем нанокристаллических и аморфных фаз. Все это создает предпосылки

нанесения покрытий повышенной прочности и износостойкости для деталей трибосопряжений, эксплуатирующихся при неблагоприятных условиях трения.

Получение СВС-порошка на основе сплава NiCrBSi в виде частиц – агломератов после механической активации исходной шихты. В соответствии с результатами исследований [1, 2] при модифицировании сплава NiCrBSi твердыми включениями содержание последних варьируют в пределах 20–60 мас.%. При этом синтезируют порошки с композиционными частицами типа «связующее – борид титана / карбид титана». Применение таких порошков позволяет наносить покрытия повышенной износостойкости. Это достигается за счет увеличения количества и усиления системы твердых включений, распределенных в активной связке (например, угол смачивания карбидов TiC расплавом NiCrBSi составляет 45°). После нанесения порошка образуется твердое покрытие с минимальными деформацией и площадью его фактического контакта с контртелом трибосопряжения. Снижается вероятность доминирующего изнашивания микроконтактным схватыванием поверхностей трения с последующим разрушением очагов схватывания. Кроме того, за счет активного связующего ограничиваются выкрашивание твердых включений покрытия и развитие абразивного изнашивания. Вместе с тем чрезмерное увеличение количества твердых включений способствует возрастанию вероятности их выкрашивания из рабочей поверхности трения покрытия, что активизирует абразивное изнашивание трибосопряжения. Это подтверждено экспериментальными данными по изнашиванию покрытий типа «связующее – карбид титана» [3].

С учетом вышеизложенного, а также источников [1–3] предусмотрено получение СВС-порошка на основе самофлюсующегося сплава, предназначенного для нанесения газотермических

покрытий NiCrBSi + 40 % TiC. Согласно разработанному методическому подходу, композиционный порошок получен в виде частиц-агломератов после механической активации исходной шихты. При подготовке последней СВС-реагенты Ti и C (соотношение масс 4,263 : 1) перемешивали в устройстве типа «пьяная бочка» в течение 4 ч. Затем реагенты и порошок сплава ПР – H70X17C4P4 – 3 производства НПО «Тулачермет» перемешивали в планетарной мельнице «Pulverisette 6» производства Германии. Угловая скорость противоположных вращений размольного стакана и опорного диска на уровне 100 об/мин поддерживалась в течение трех минут с переходом на 150 об/мин в течение двух минут. Подготовленная шихта имела следующий состав ингредиентов: 60 мас.% сплав ПР – H70X17C4P4 – 3; 32,4 мас.% Ti и 7,6 мас.% C.

С применением упомянутой планетарной мельницы осуществлялась также механическая активация подготовленной шихты. При этом частицы шихты дробились и измельчались с образованием агломератов в специальном стакане при помощи стальных мелющих шаров диаметром 5 мм и общей массой 1 кг. За счет противоположных вращений стакана и опорного диска с угловой скоростью 530 об/мин происходит перекатывание шаров с эффектами трения и удара. Возрастает уровень микродеформации и дефектности кристаллической решетки обрабатываемых частиц, в большей степени аккумулируется избыточная энергия материала частиц-агломератов. Все это актуально для стимулирования химического взаимодействия и твердого горения СВС-реагентов Ti и C в агломератах при использовании их для формирования покрытий. Укрупненная схема МА с функциональными связями между частицами шихты представлена на рис. 1.

При исследовании процессов, показанных на рис. 1, критерием оптимизации МА служила

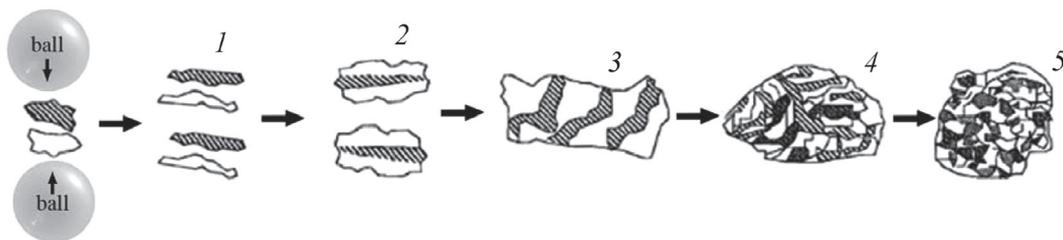


Рис. 1. Укрупненная схема МА: 1–5 – этапы образования агломератов (механокомпозитов)

стабилизация образования агломератов (этап 5), внутри которых существенно увеличивается площадь контакта между реагентами, уменьшается их характерный размер и растёт концентрация дефектов кристаллической структуры. Это приводит к заметному росту скорости экзотермической реакции $Ti + C$ и повышению полноты превращения при формировании из агломератов газотермических покрытий. В соответствии с рис. 1 и выбранным критерием оптимизации МА необходимо изучение ее динамики с определением продолжительности процессов, при которой достигается стабильная конструкция механокомпозигов.

Изучение динамики МА путем анализа шлифов и внешнего вида частиц порошковой шихты по результатам металлографии и сканирующей электронной микроскопии дает основание полагать, что вначале происходит измельчение частиц и увеличение их удельной поверхности. Затем титан, как более пластичный материал, первым намазывается и теряет свою исходную форму (рис. 2).

Свежеобразованные поверхности частиц очень активны и начинают слипаться с углеродом (сажей) и друг с другом, формируя слоистые агломераты (рис. 3). Чем больше продолжительность МА, тем плотнее становятся агломераты (механокомпозигов), количество слоев увеличивается. Вместе с тем при механической активации постоянно происходят образование и разбивание агломератов, о чем свидетельствуют их существенно отличающиеся размеры (рис. 4).

Необходимо отметить, что слоистые механокомпозигов при недостаточной продолжительности МА неэффективны. Их структуры состоят

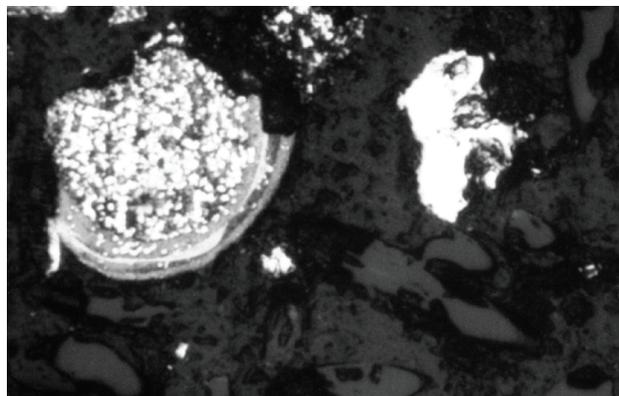


Рис. 2. Намазывание титана при образовании агломерата ($\times 750$)

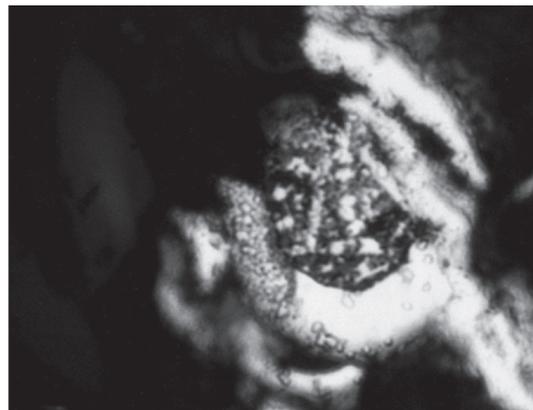


Рис. 3. Формирование слоистого агломерата ($\times 750$)

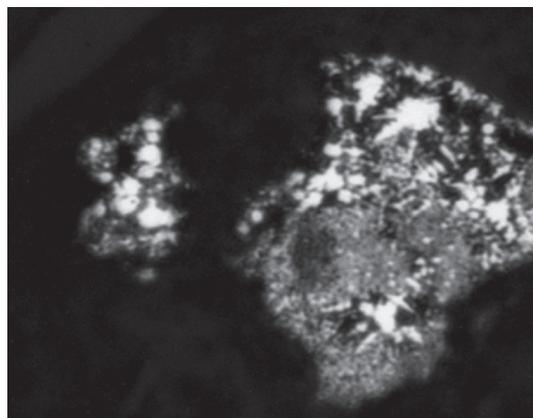


Рис. 4. Пример изменения размеров агломератов в процессах МА ($\times 500$)

из чередующихся слоев материалов, представляющих собой компоненты исходной порошковой шихты, в том числе СВС-реагенты. Имеет место неравномерность слоев, они характеризуются неодинаковой толщиной. Это важный фактор, поскольку при СВС образование фаз внутри агломерата начинается на границах контакта слоев. При этом различные их толщины могут оказывать существенное влияние на формирование тех или иных фаз.

Изучение динамики МА свидетельствует о том, что оптимальная продолжительность механической активации как технологического параметра находится в пределах 3–4 мин. После 3 мин обработки шихты в планетарной мельнице получены достаточно однородные агломераты, уменьшается пористость (рыхлость) и стабилизируется структура механокомпозигов (рис. 5). Создаются предпосылки стимулирования и роста скорости химических реакций, полноты превращения при СВС.

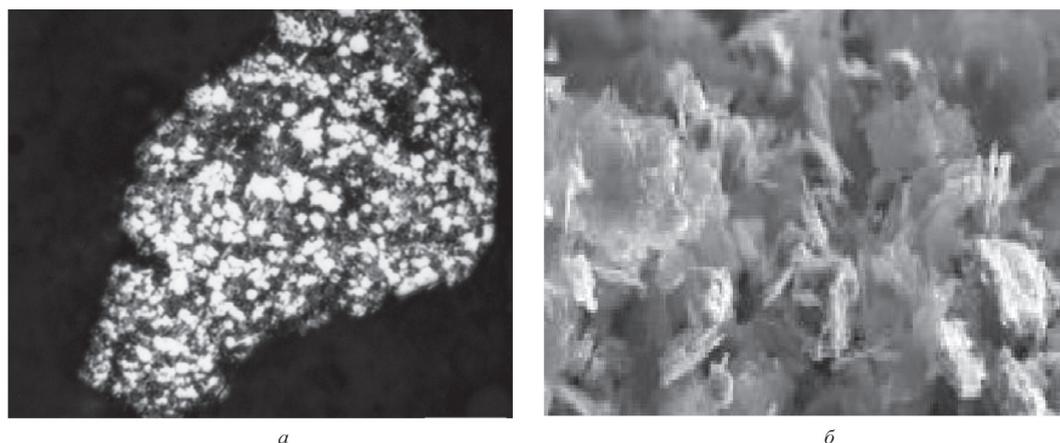


Рис. 5. Агломерат после 3 мин МА в планетарной мельнице «Pulverisette 6»: *а* – характерное внутреннее сечение ($\times 1000$); *б* – морфология агломерата ($\times 2000$)

Продолжительность активации более 3 мин не изменяет структуру механокомпозиатов. При этом уменьшаются размеры частиц-агломератов, что облегчает их нагрев при газотермическом распылении полученного порошка на подложку. Улучшаются условия развития СВС, формирования карбидной фазы TiC и нанесения прочных износостойких покрытий.

Таким образом, в оптимальных пределах 3–4 мин более длительная механическая активация предпочтительна для создания предпосылок развития СВС в частицах-агломератах непосредственно в распыляющей струе при нанесении покрытия. В случае неполных СВС и карбидообразования в распыленном покрытии их развитие завершится при последующей высокоэнергетической обработке нанесенного материала импульсами плазмы или лазерного излучения.

При распылении полученного СВС-порошка экзотермические реакции карбидообразования могут завершаться на подложке с микроприваркой частиц-агломератов к основному материалу изделия. Это позволяет увеличить адгезионную прочность и работоспособность наносимого износостойкого покрытия.

Получение композиционного порошка в виде частиц-агломератов после механической активации шихты, содержащей измельченную СВС-спеку ($\text{NiCrBSi} + \text{TiC}$) и добавочный NiCrBSi . Как отмечалось, в рассматриваемом варианте при подготовке шихты для гарантированного развития СВС-процесса массовая доля инертной связующей матрицы NiCrBSi не является основой и существенно снижена. Необходимое содержание самофлюсующегося сплава как

основы обеспечивается добавлением NiCrBSi к первичному СВС-порошку с повторными перемешиванием и механоактивацией.

Критерием оптимизации первоначальной массовой доли матричного материала служила скорость развития СВС-процесса, так как она характеризует активность и полноту химических превращений с формированием карбидной фазы TiC. Скорость контролируют по времени перемещения фронта горения активированной шихты. Методика контроля поясняется рис. 6, в соответствии с которым в точках А и В контейнера находятся вольфрамо-родиевые термопары

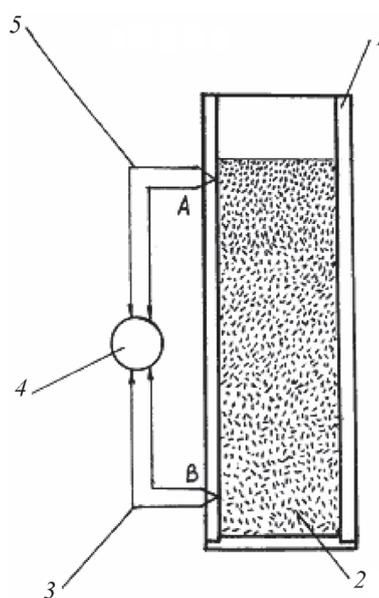


Рис. 6. Схема контроля скорости развития СВС-процесса по перемещению фронта горения шихты: 1 – контейнер; 2 – шихта; 3, 5 – термопары; 4 – прибор для регистрации температуры

3 и 5, контактирующие с горячей шихтой 2. Термопары соединены с электронным автоматическим потенциометром 4. Изменение температуры шихты в точках А и В записывается на диаграммной ленте. При перемещении фронта горения шихты и достижении им указанных точек наблюдается резкое возрастание измеряемых величин. По расстоянию между точками замеров и промежутку времени между резкими возрастаниями в них температуры шихты рассчитывается скорость перемещения фронта горения, которая характеризует активность СВС-процесса и качество продуктов синтеза.

При проведении исследования исходную шихту (сплав ПР – Н70Х17С4Р4 – 3, Ti, С) механически активировали с использованием вышеизложенных результатов, продолжительность МА составляла 3 мин. Закономерность изменения скорости перемещения фронта горения шихты при варьировании в ней первоначальной массовой доли матричного материала ПР – Н70Х17С4Р4 – 3 характеризуется данными в таблице.

Результаты исследования скорости развития СВС-процесса

Доля матричного материала в шихте, мас.%	Скорость перемещения фронта горения шихты, мм/с	Динамика изменения скорости перемещения, мм/с
50	8,5	
40	10,2	1,7
30	13,7	3,5
20	14,9	1,2

Как видно из таблицы, при уменьшении доли матричного материала в шихте скорость ее горения возрастает. Низкие скорости при повышенном содержании сплава NiCrBSi объясняются следующим механизмом процессов. Известно, что расплавы металлов под действием капиллярных сил стремятся заполнить поры элементарной ячейки агломерата активированной шихты для СВС. При этом движение расплавов по капиллярам можно считать вязким пуазейлевским течением. Когда пористость меньше суммарной объемной доли металлов, в элементарной ячейке происходит смыкание менисков расплавов титана и матричного материала NiCrBSi. Часть реакционной поверхности изолируется инертным компонентом (расплавом NiCrBSi). Эта часть доступна только для диффузионного массопереноса титана и углерода через расплав матричного материала. Последний является диф-

фузионным барьером, обуславливающим меньшую глубину превращения в зоне горения, так как характерное время пребывания элементарной ячейки в зоне прогрева по завершении стадии капиллярного растекания (10^{-3} с) намного меньше характерного времени диффузионного смешивания. Поэтому в зоне горения в реакцию вступает меньшее количество компонентов, а первичные кристаллы карбида титана являются нестехиометрическими. Дальнейшее насыщение карбида углеродом осуществляется в зоне дореагирования.

Низкие скорости развития СВС при повышенном содержании NiCrBSi объясняются также дополнительными затратами тепловой энергии на нагрев инертного сплава на основе никеля. При этом уменьшается эффективность нагрева для развития экзотермической реакции карбидообразования (Ti + C), замедляется перемещение фронта горения шихты.

Максимальное увеличение скорости развития СВС наблюдается при уменьшении содержания NiCrBSi от 40 до 30 мас.%. Дальнейшее удаление из шихты сплава на основе никеля не вызывает существенного возрастания скорости горения. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что содержание сплава ПР – Н70Х17С4Р4 – 3 в шихте на уровне 30 мас.% является оптимальным технологическим параметром.

С учетом полученного результата приготовления шихта, которая имела следующий состав ингредиентов: 30 мас.% сплав ПР – Н70Х17С4Р4 – 3; 56,7 мас.% Ti и 13,3 мас.% С. По завершении механической активации шихта загружалась в реактор, высокотемпературный синтез композиционного материала осуществлялся в режиме самораспространения без подвода энергии от внешнего источника, извлеченная из реактора спека имельчалась в щековой дробилке. На рис. 7 представлена структура синтезированных композиционных частиц NiCrBSi + 70 % TiC.

Необходимое содержание самофлюсующегося сплава как основы обеспечивалось добавлением NiCrBSi к первичному СВС-продукту, показанному на рис. 7. Полученную шихту, содержащую 60 мас.% сплава ПР–Н70Х17С4Р4–3 и 40 мас.% TiC, повторно перемешивали и механически активировали. В данном случае МА способствует формированию достаточно прочных частиц-агломератов (механокомпозиатов) с равномерным распределением фазы TiC в объеме матричного сплава NiCrBSi и усилением

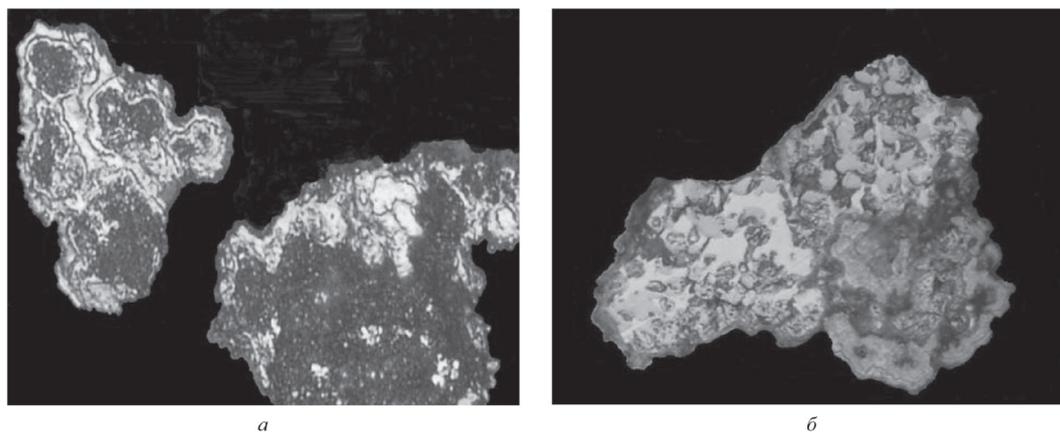


Рис. 7. Структура частиц NiCrBSi + 70 % TiC: а – $\times 750$; б – $\times 750$

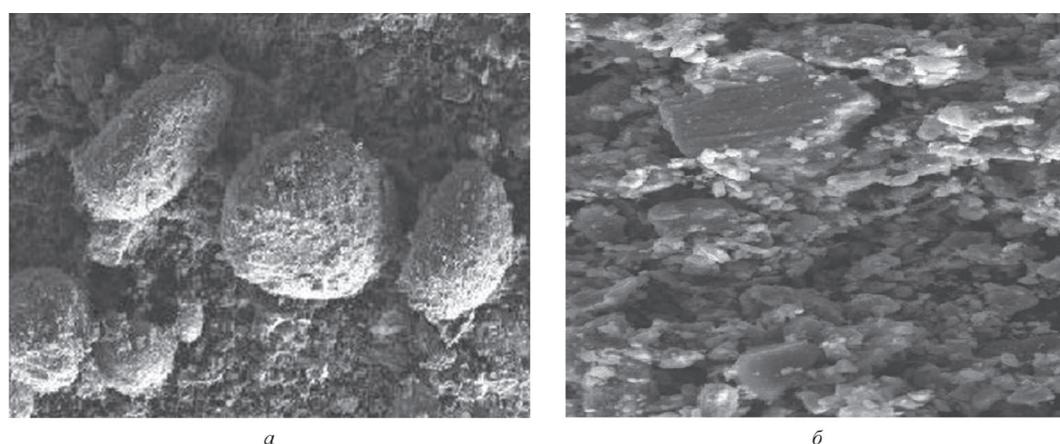


Рис. 8. Частицы-агломераты NiCrBSi + 40 % TiC после повторной МА шихты, содержащей первичный СВС-продукт: а – характерная форма частиц ($\times 250$); б – морфология агломерата ($\times 2000$)

системы твердых включений сплава. Технологическую операцию МА осуществляют до получения агломератов, размеры которых не превышают 100 мкм. СВС-порошок с такими частицами, классифицированными путем ситового анализа, может применяться для газотермического напыления износостойких покрытий. На рис. 8 представлены характерные частицы указанного порошка.

Согласно рис. 8, агломераты характеризуются достаточно развитым микрорельефом поверхности, на которой возможны капиллярный эффект и аккумуляция влаги. Это создает предпосылки гигроскопичности предлагаемого СВС-порошка. В определенной степени ужесточаются условия его хранения и применения при нанесении газотермических покрытий.

Заключение. С учетом условий трения и изнашивания, для которых предназначены разрабатываемые газотермические покрытия, а также с учетом известных результатов триботехни-

ческих испытаний показана целесообразность получения композиционного порошка для распыления покрытия на основе самофлюсующегося сплава NiCrBSi с твердыми тугоплавкими включениями TiC в количестве 40 мас.%. Исследованы процессы и оптимизированы технологические параметры синтеза упомянутого порошка при использовании шихты, содержащей СВС-реагенты. Предложены варианты синтеза, один из которых касается получения порошка в виде частиц-агломератов после механической активации (МА) исходной шихты. Согласно другому направлению технологии порошок получают в виде частиц-агломератов после МА-шихты, содержащей измельченную СВС-спеку (NiCrBSi + TiC) и добавочный NiCrBSi.

Изучение динамики механической активации исходной шихты (60 мас.% сплав ПР – Н70Х17С4Р4 – 3; 32,4 мас.% Ti и 7,6 мас.% С) свидетельствует о том, что оптимальная продолжительность МА как технологического па-

раметра находится в пределах 3–4 мин. Продолжительность активации более 3 мин не изменяет структуру полученных агломератов. При этом уменьшаются их размеры и облегчается нагрев агломератов при газотермическом распылении полученного порошка на подложку. Улучшаются условия развития СВС, формирования карбидной фазы TiC и нанесения прочных износостойких покрытий. Поэтому в оптимальных пределах 3–4 мин более длительная МА предпочтительна. В случае неполных СВС и карбидообразования в распыленном покрытии их развитие завершится при последующей высокоэнергетической обработке нанесенного материала импульсами плазмы или лазерного излучения.

При исследовании процессов получения порошка по другому направлению технологии оптимизирована первоначальная доля инертного матричного сплава NiCrBSi в исходной шихте для гарантированного развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в ре-

акторе. С использованием установленного состава шихты (30 мас.% сплав ПР – H70X17C4P4 – 3; 56,7 мас.% Ti и 13,3 мас.% C) синтезирован первичный СВС-продукт, после измельчения которого компенсировано недостающее содержание сплава NiCrBSi как основы порошка. С учетом компенсирующей добавки шихту (60 мас.% сплав ПР – H70X17C4P4 – 3; 40 мас.% TiC) повторно перемешивали и механически активировали. В данном случае МА способствует формированию достаточно прочных частиц-агломератов (механокомполитов) с равномерным распределением фазы TiC в объеме матричного сплава NiCrBSi и усилением системы твердых включений сплава. Технологическую операцию МА осуществляют до получения агломератов, размеры которых не превышают 100 мкм. СВС-порошок с такими частицами, классифицированными путем ситового анализа, может применяться для газотермического напыления износостойких покрытий.

Литература

1. Терентьев, А. Е. Закономерности структурообразования композиционных материалов на основе самофлюсующихся сплавов с добавками тугоплавких соединений для газотермических покрытий с повышенной износостойкостью: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. Е. Терентьев. – Киев, 2015. – 20 с.
2. Собачкин, А. В. Применение методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механоактивной обработки для создания новых наплавочных материалов / А. В. Собачкин, В. И. Яковлев, А. А. Ситников // Заготовительные производства в машиностроении. – 2012. – № 9. – С. 17–22.
3. Friction and wear of powder coatings produced by using high-energy pulsed flows / A. Ph. Ilyuschenko [et al.] // High Temperature Material Processes. – 2015. – Vol. 19. – № 2. – P. 141–152.

RESEARC OF PROCESSES AND OPTIMIZATION OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF SYNTHESIS OF POWDER ON A BASIS OF SELF-FLUXING ALLOY WITH HARD REFRACTORY INCLUSIONS AT USING THE FURNACE CHARGE CONTAINING SHS-REAGENTS

A. Ph. Ilyuschenko¹, A. I. Shevtsov¹, A. I. Letsko¹, I. V. Fomikhina¹, T. A. Ilyuschenko¹,
K. V. Buikus², A. A. Kozorez²

¹Powder Metallurgy Institute, Minsk, Belarus

²Belarusian national technical university, Minsk, Belarus

Processes are researched and technological parameters of synthesis of composite powder on a basis self-fluxing alloy NiCrBSi with hard refractory inclusions of TiC at using the furnace charge containing SHS-reagents are optimized