

УДК 621.793.7

С.А. Лузан, проф., д-р техн. наук, А.И. Сидашенко, проф., канд. техн. наук, А.С. Лузан, асп.

Харьковский национальный технический университет сельского хозяйства имени П. Василенка, г. Харьков, Украина

E-mail: khadi.luzan@gmail.com

Получение и исследование восстановительных покрытий на деталях машин с использованием механокомпозитов, содержащих $TiSiTiB_2$

В статье описано исследование восстановительных износостойких покрытий для деталей сельскохозяйственных машин с использованием композиционных материалов, представляющих собой смесь матричного материала и механокомпозита, полученного с применением СВС-процесса. В результате разработан композиционный материал на основе самофлюсующегося сплава системы Ni-Cr-B-Si, модифицированный механокомпозитом, содержащим карбид и диборид титана.

СВС-процесс, композиционный материал, механоактивация, матричный материал, карбид, оксид, наплавка, износостойкость

С.О. Лузан, проф., д-р техн. наук, О.І. Сідашенко, проф., канд. техн. наук, А.С. Лузан, асп.

Харківський національний технічний університет сільського господарства імені П. Василенка, м. Харків, Україна

Отримання і дослідження відновлювальних покриттів на деталях машин з використанням механокомпозитів, що містять $TiSiTiB_2$

У статті описано дослідження відновлювальних зносостійких покриттів для деталей сільськогосподарських машин з використанням композиційних матеріалів, що представляють собою суміш матричного матеріалу і механокомпозиту, отриманого з застосуванням СВС-процесу. В результаті розроблений композиційний матеріал на основі самофлюсуючого сплаву системи Ni-Cr-B-Si, модифікований механокомпозитом, що містить карбід і диборид титану.

СВС-процес, композиційний матеріал, механоактивація, матричний матеріал, карбід, оксид, наплавка, зносостійкість

Постановка проблемы. Причина низкого ресурса деталей машин связана преимущественно с износом и коррозионным повреждением их поверхностных слоев. Рабочие органы сельскохозяйственных машин работают в контакте с абразивной средой, детали различных механизмов и устройств, зачастую, взаимодействуют с окружающей агрессивной средой, технологическими средами, применяемыми в производственном процессе при изготовлении продукции. Поэтому проблема создания эффективных защитных покрытий на поверхности деталей машин актуальна.

Анализ последних исследований и публикаций. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является одним из наиболее перспективных направлений в создании новых композиционных материалов [1]. Применение методов механической активации позволяет синтезировать материалы, обладающие более высокими физико-химическими и механическими свойствами. В результате механического воздействия в металле возникают внутренние напряжения, происходит образование и накопление дефектов кристаллической решетки. При обработке

материалов в шаровых мельницах создаются условия для протекания механохимических реакций непосредственно в них или при последующей термической активации превращений в механокомпозитах, полученных активацией двух и более компонентов [2].

На первых этапах механической обработки из исходных смесей порошковых материалов образуются так называемые "слоистые композиты". Продуктами механической обработки обычно являются порошки размером несколько десятков микрон. При обработке с высокой интенсивностью порошки имеют более измельченную структуру и состоят из зерен с наноразмерными включениями, то есть представляют собой нанокпозиционные структуры. Методы механической активации в планетарных шаровых мельницах предоставляют широкие возможности для синтеза нанокпозиционных порошков. Причем, во многих случаях фазовый состав и микроструктура, получаемых таким путем нанокпозиционных, не могут быть достигнуты другими методами синтеза [2]. Добавление матричного материала изменяет реакционную способность веществ-реагентов. Матрица может выступать в роли компонента, с которым исходные реагенты образуют соединения или растворы, химически более активные по сравнению с исходными реагентами. Если реакция осуществляется в пространстве, создаваемом структурой матрицы, то матрица играет роль реактора, ограничивающего реакционное пространство и оказывающего ориентирующее влияние [3, 4].

Использование матриц обеспечивает стабилизацию мелкодисперсных частиц. Применение наноматериалов затруднено ввиду метастабильности вещества, что связано со значительным увеличением удельной поверхности частиц по мере уменьшения их линейных размеров до нанометровых, возрастанию химической активности и усилению агрегации. Для решения этой проблемы применяются методы получения нанокпозиционных материалов в химически инертной матрице. Это позволяет предотвратить агрегацию наночастиц и защитить их от внешнего воздействия.

Для наноразмерных частиц поверхностная энергия резко возрастает, и, поэтому, роль среды становится определяющей. Наночастицы, диспергированные в газовой фазе, вуглероде, в матрице другого металла, в полимере или в полостях цеолита, будут обладать различными свойствами [5].

Матрицей может быть и компонент, химически инертный по отношению к реагирующим веществам или не вступающий с ними в реакцию и не изменяющийся в условиях синтеза. Роль матрицы может сводиться к разбавлению смеси компонентов. При этом, имеется возможность повлиять на процессы роста частиц продукта целевой реакции, и, следовательно, получить частицы заданных размеров.

В качестве матрицы-разбавителя реакционной смеси могут выступать металлические системы. Помимо создания диффузионных затруднений, пространственного разделения компонентов и, впоследствии, продукции реакции, металлическая матрица участвует в процессах отвода тепла, что особенно важно для экзотермических реакций. Введение металла-разбавителя в реакционную смесь снижает температуру, развивающуюся в процессе реакции, изменяя условия кристаллизации продукта [6, 7].

Наиболее простой способ синтеза композитов с металлической матрицей сводится к смешению готовых компонентов – частиц упрочняющей фазы и металла [2].

Результаты значительного количества экспериментальных работ свидетельствуют о перспективности синтеза упрочняющей фазы непосредственно в присутствии металла [8-13]. При проведении реакции в металлической матрице удается

получить мелкодисперсные частицы продукта и обеспечить их равномерное распределение в матрице [8]. Синтез соединения в металлической матрице приводит к более однородной структуре получаемого композитного продукта, в котором размер и морфологию частиц можно варьировать, изменяя содержание разбавителя [2].

Создан новый класс композиционных материалов для детонационного напыления защитных покрытий, состоящих из металлической матрицы и содержащих в качестве упрочняющей дисперсной фазы равномерно распределенные в объеме синтезированные наноразмерные (величина зерна порядка 15-40 нм.) керамические частицы. Разработаны научные основы получения механохимическим способом многокомпонентных композитов типа: TiC+УДА+Ni-Cr, TiC+WC+Ni-Cr, TiB₂+WC+Ni-Cr, TiB₂+Cu, TiB₂+Ti-Ni, TiB₂+Ti-Al₃. Установлено, что энергия активации реакции высокотемпературного синтеза в механокомпозите в исследованных системах зависит от степени разбавления реагентов металлом матрицы и времени предварительной механоактивации, и является аномально низкой для механоактивированных систем, при изменении в интервале от 20 кДж/моль до 4,4 кДж/моль. Показано, что реагирование механоактивированных наноструктурных компонентов в металлической матрице проходит не по механизму реакционной диффузии, а по иному механизму: механоактивация снимает диффузионные барьеры и процесс реагирования в механоактивированных системах носит характер эстафетной СВС-реакции в микрообъемах композита [14].

Разработаны многокарбидные СВС-механокомпозиты, представляющие собой новые композиционные материалы со структурой типа «упрочняющая фаза – матрица». Применение составов «TiC + (Ni-Cr)», «TiC + SiC + (Ni-Cr)», «TiC + WC + (Ni-Cr)», «TiC + SiC + WC + (Ni-Cr)» позволяет с помощью порошкового электрода сформировать износостойкое покрытие на деталях сельскохозяйственного машиностроения [15]. Установлены зависимости между содержанием, типом упрочняющей фазы и механическими свойствами поверхностных модифицированных слоев. Максимальной износостойкостью обладают образцы, модифицированные потехнологии электродуговой наплавки с использованием смеси состава «15 % TiC + 5 % WC + ПР-Н70Х17С4Р4-3», полученной по технологии механической активации порошковой композиции и СВС.

Постановка задания. Разработать композиционный материал на основе порошкового материала системы Ni-Cr-B-Si, модифицированный механокомпозитом, полученным с применением СВС-процесса, содержащий карбид и борид титана.

Изложение основного материала. Карбид титана TiC относится к безкислородным тугоплавким соединениям, которые являются основой современных материалов, предназначенных для работы в экстремальных условиях действия высоких температур, давлений, скоростей, агрессивных сред и т.д. В настоящее время все большее значение приобретает применение порошков карбида титана высокой и особо высокой дисперсности (микро- и нанопорошков), которые обеспечивают существенное улучшение свойств материалов на его основе. Основным способом производства карбида титана является углетермический способ его получения из диоксида титана, который характеризуется большим энергопотреблением на стадии длительного синтеза в печах и при измельчении спеченных брикетов карбида титана в размольных агрегатах. Открытие в 1967 году нового явления, получившее название «твердого пламени» (официальное название «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций») [16] выгодно отличается от применяемых ранее способов малым потреблением энергии, высокой производительностью и простым малогабаритным оборудованием. Твердое пламя позволило получать ценные

тугоплавкие материалы. Это обстоятельство привело к созданию нового высокоэффективного метода их производства – самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Выполнение операции механоактивации реакционной смеси в атриторе позволяет произвести взаимозмельчение исходных порошков и сформировать композиционные частицы с равномерным распределением исходных реагентов по объему, а также снижает теплотери при синтезе, повышает активность системы и гомогенность продукта горения. Наиболее популярными являются композиции на основе карбида титана. Это связано с высоким экзотермическим эффектом реакции образования карбида титана из элементов (179 кДж/моль), обеспечивающим широкий выбор материала связки [17].

В результате выделяющегося тепла температура твердых и расплавленных продуктов реакции достигает 2500-3500 К, поэтому реакция не зависит от внешних источников нагрева и может распространяться как волна горения, сама производящая энергию для своего распространения. Несмотря на высокую температуру, переход любого из компонентов смеси в газовую фазу незначителен, и им можно пренебречь.

Бор является одним из самых эффективных и экономичных микролегирующих элементов стали. В большинстве случаев минимальная концентрация бора в металле для получения положительного результата составляет порядка одной тысячной массовой доли процента. Уникальность бора заключается в том, что при столь малом содержании в стали, он способен оказывать на её свойства влияние, эквивалентное действию значительно большего количества таких легирующих элементов, как Cr, Mo, Ni и др. Использование бора для легирования стали привлекательно также с точки зрения безопасности его применения и экологической безвредности. Однако, существуют определённые трудности с борным микролегированием стали, которые до настоящего времени остаются нерешёнными. Традиционным материалом, используемым для борного легирования стали, является ферробор. Многолетняя практика применения ферробора показала, что осуществить микролегирование стали бором с его помощью довольно сложно. Связано это, в первую очередь, с высокой реакционной способностью бора в стальном расплаве и его высоким химическим сродством по отношению к кислороду и азоту. Кроме того, в большинстве случаев требуется обеспечить в металле крайне малую концентрацию растворённого бора.

Поэтому, при получении композиционного материала будем синтезировать диборид титана:



В качестве исходных материалов для получения порошковых наплавочных смесей использовали порошки титана марки ВТ1-0, бора В, углерода марки ПМ-15 с целью синтеза карбида и диборида титана. Кроме того, для увеличения теплового эффекта в процессе синтеза карбида и диборида титана в механическую смесь, вводится термореагирующий порошок алюминид никеля ПТ-НА-01, алюминиевый порошок ПАП-1 ГОСТ 5494-95 и оксид железа Fe₂O₃. Фракционный состав всех исходных порошковых компонентов находился в пределах (63 ... 100) мкм. Выбранные компоненты смешивались, и полученная порошковая смесь подвергалась механической активации. Выбор данного способа воздействия на материалы обусловлен необходимостью создания композитов, в микрообъёмах которых должна происходить реакция СВС. Функцию матричного материала выполнял самофлюсующийся наплавочный порошок марки ПГ-10Н-01 ТУ 322-19-004-96.

Для получения механоактивированных порошковых смесей применялся метод механической активации в планетарных шаровых мельницах АГО-2.

В проведенных экспериментах объем барабанов – 160 см³, диаметр шаров – 4-5 мм, масса шаров 200 г. Время процесса механоактивации варьировалось в диапазоне от 2 до 6 минут.

Дуговая наплавка осуществлялась на заготовки из стали 20. Наплавку выполняли с использованием инверторного источника питания Патон ВДИ-200Р DC TIG.

Наплавочную смесь получали по следующей технологии:

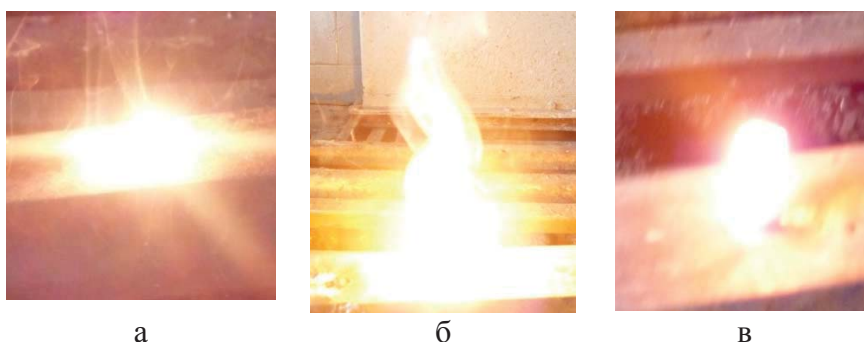
- смешивание и механоактивация порошков Ti, B, C, Fe₂O₃, Al;
- добавка связующего – клей марки «Метилан»;
- формовка цилиндра и сушка;
- инициирование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза;
- дробление и механоактивация композита, полученного на первом этапе, и добавление матричного материала ПГ-10Н-01.

Наплавки СВС-механокомпозитов проводилось графитовым электродом диаметром 10 мм.

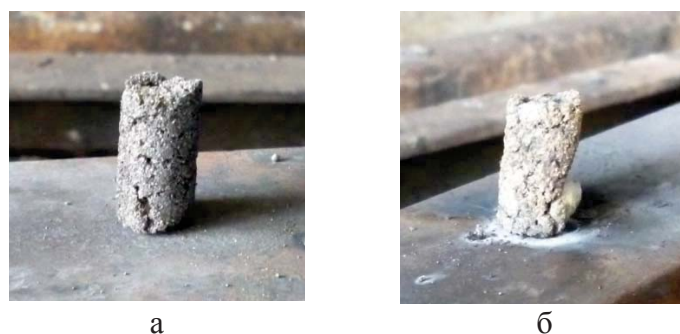
Исследовали структуры с помощью оптического микроскопа МИМ-8.

Микротвердость покрытий измерялась на твердомере марки ПМТ – 3 согласно ГОСТ 9450-76.

СВС проводили на цилиндрических образцах в условиях фронтального осуществления синтеза. Поджигания реагирующего состава осуществлялось электрической дугой (рис. 1, 2).



а – начальная; б – максимальное горение; в – завершающая
Рисунок 1 – СВС-процесс формирования композиционного материала из компонентов (Ti+B+C+Fe₂O₃+Al), стадии



а – формовки; б – СВС-процесса

Рисунок 2 – Композиционный материал (Ti+B+C+Fe₂O₃+Al) после

После получения композиционного материала в виде спека (рис. 2, б) производили его дробления, осуществляли механоактивационную обработку и добавляли матричный материал ПГ-10Н-01 в количестве 80-90% для улучшения технологических свойств при наплавке (рис. 3).

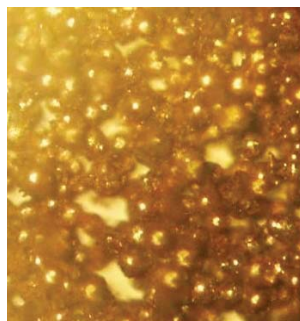


Рисунок 3 – Композиционный материал 10% (Ti+B+C+Fe₂O₃+Al) +90% ПГ-10Н-01,×35

Результаты исследования микротвердости наплавленных покрытий из композиционных материалов состава {10% (Ti+B+C+Fe₂O₃+Al) + 90% ПГ-10Н-01} и {20% (Ti+B+C+Fe₂O₃+Al) + 80% ПГ-10Н-01}, показали, что в наплавленном слое присутствуют твердые включения – предположительно этокарбид (TiC) и диборид титана (TiB₂), карбид железа (Fe₃C). Так, микротвердость покрытия композиционным материалом {20% (Ti+B+C+Fe₂O₃+Al) + 80% ПГ-10Н-01}, полученного электродуговой наплавкой на стальную основу (сталь 20), превышает микротвердость наплавленного покрытия ПГ-10Н-01, равную 760 HV, и составляет 787 HV.

На рис. 4 представлены результаты износных испытаний покрытий ПГ-10Н-01 и композиционного материала {20% (Ti+B+C+Fe₂O₃+Al) + 80% ПГ-10Н-01} на машине трения типа МИ по схеме диск-колодка в среде индустриального масла с удельной нагрузкой 8 МПа.

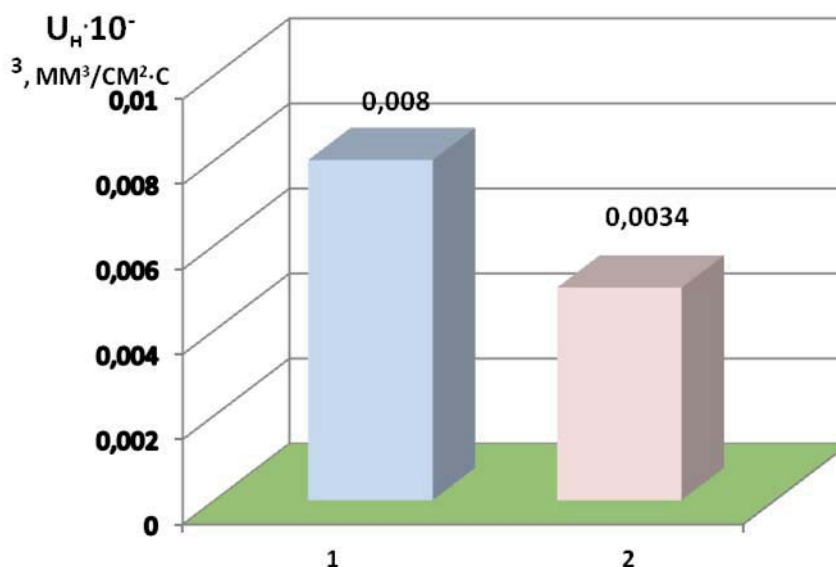
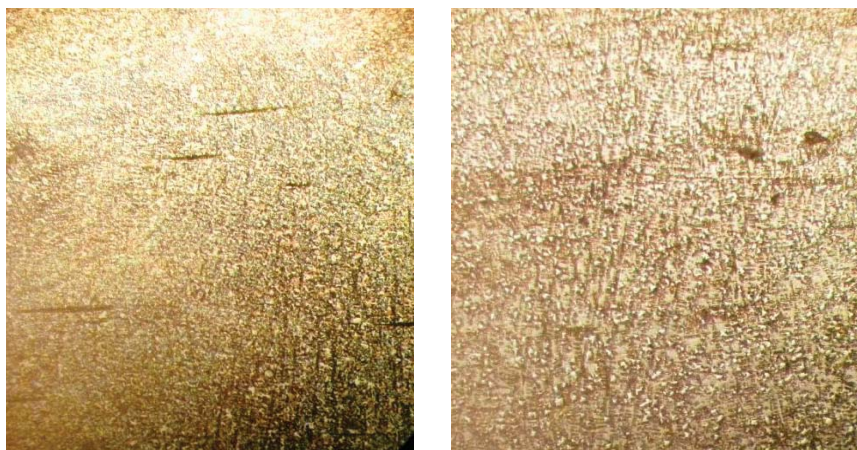


Рисунок 4 – Интенсивность износа в процессе нормального трения в среде индустриального масла пар: покрытия ПГ-10Н-01 – сталь 45 HRC 50 (1); покрытия из композиционного материала {20% (70% (Ti+C+Fe₂O₃+Al) + 20% ПГ-10Н-01 + 10% ПТ-НА-01) + 80% ПГ-10Н-01} – сталь 45 HRC 50 (2)

Результаты испытаний свидетельствуют о более высокой износостойкости предлагаемого механокомпозита {20% (Ti+V+C+Fe₂O₃+Al) + 80% ПГ-10Н-01}, которая в 2,35 раза превышает износостойкость самофлюсующегося сплава ПГ-10Н-01.

Микроструктура наплавленных покрытий представляет собой матричный материал – сплав ПГ-10Н-01, в котором равномерно распределены твердые включения, предположительно, основываясь на результатах выполненных исследований, это частицы карбида (TiC) и диборида титана (TiB₂), карбида железа (Fe₃C) (рис. 5).



а

б

а – 10% (Ti+V+C+Fe₂O₃+Al) + 90% ПГ-10Н-01; б – 20% (Ti+V+C+Fe₂O₃+Al) + 80% ПГ-10Н-01

Рисунок 5 – Микроструктура наплавленных композиционных покрытий, ×100

Данные включения обеспечивают высокую износостойкость композиционного материала. При увеличении содержания твердых включений в матричном материале его износостойкость увеличивается.

Выводы. Разработан композиционный материал на основе самофлюсующегося сплава системы Ni-Cr-B-Si (порошок марки ПГ-10Н-01 ТУ У 322-19-004-96), модифицированный механокомпозитом состава (Ti+V+C+Fe₂O₃+Al), полученным с применением СВС-процесса, содержащим карбид и диборид титана.

Композиционный материал 20% (Ti+V+C+Fe₂O₃+Al) + 80% ПГ-10Н-01 имеет более высокую износостойкость по сравнению с самофлюсующимся сплавом ПГ-10Н-01.

Микроструктура наплавленных покрытий представляет собой матричный материал – сплав ПГ-10Н-01, в котором равномерно распределены твердые включения, предположительно, это частицы карбида (TiC) и диборида титана (TiB₂), карбида железа (Fe₃C).

Список литературы

1. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение [Текст] / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян. – М. : ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.
2. Получение и исследование наноструктурных детонационных покрытий на деталях машиностроения с использованием механокомпозитов типа TiB₂-Cu [Текст] / В.В. Евстигнеев, В.И. Яковлев, С.И. Гибельгауз [и др.] // Ползуновский вестник. – 2007. – № 4. – С. 155-161.
3. Сергеев, Г.Б. Нанохимия металлов [Текст] / Г.Б. Сергеев // Успех в химии. – 2000. – Т.70, №10. – С.915-933.

4. Бучаченко, А.Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы [Текст] / А.Л. Бучаченко // Успехи химии. – 1999. – Т.68, № 2. – С. 99-118.
5. Губин, С.Ш. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии [Текст] / С.Ш. Губин // Росс. хим. журнал. – 2000. – Т.44, № 6. – С. 23-31.
6. Formation of nanosized metal particles of cobalt, nickel and copper in the matrix of layered double hydroxide [Text] / K.A.Taiasov, V.P. Isupov, B.B. Bokhonov and others // J. Mater. Synth. Proc. – 2000. – Vol. 8, №1. – P.21-27.
7. Сата, Н. Синтез керамических порошков [Текст] / Н. Сата // Вкн. «Химия синтеза сжиганием». - Пер. с японского. – М.: Мир, 1998. – С. 100-109.
8. Kaczmar, J.W., Pietrzak, K., Wlosinski, W. The production and application of metal matrix composite materials // J. Mater, Sci. Process. Tech.2000. – Vol. 106. – P.58-67.
9. Tjong, S.C., Ma, Z.Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites [Text] / Mater. Sci.Eng. – 2000. – Vol. 29. – P. 49-113.
10. Zhaug, X., Han, J., Kvanin, V.L. Combustion synthesis and densification of titanium diboride coppermatrix composite [Text] // Materids Letters. – 2003. – Vol. 57. – P. 4439-4444.
11. Tu, T.P., Wang, N.Y., Yang, Y.Z., Qi, W.X., Liu, Zhang, X.B., Lu, H.M., LiiL, M.S. Preparation and properties of TiB2 nanoparticle reinforced copper matrix composites by in situ processing // Mater.Lett. – 2002. – Vol.52. – P.448-452.
12. Dong, S.J., Zhou, Y., Shi, Y.W., Cbang, B.H. Formation of a TiB2-remforced copper-based composite by mechanical alloying and hot pressing // Metall. Mater. Trans. A. –2002. – Vol.33A. – Issue 4. – P.1275-1280.
13. Lee, J., Jung, J.Y., E.-S.J.ce., Park,W.J., Ahn, S., Kim, N.J. Microstructure and properties of titanium boride dispersed Cu alloys fabricated by spray fonnmng // Mater. Sci. Eng. A277. – 2000. –P.274-283.
14. Яковлев, В.И. Научно-технологические основы создания защитных покрытий из композиционных механоактивированных СВС-материалов методом детонационно-газового напыления [Текст] : автореф. дис. ... докт. техн. наук : спец. 05.03.06. «Технология и машины сварочного производства» / В.И. Яковлев. – М, 2008. – 50 с.
15. Собачкин, А.В. Формирование износостойких покрытий для деталей сельскохозяйственного машиностроения при электродуговой наплавке многокомпонентных механоактивированных СВС-материалов [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : спец. 05.16.09 «Материаловедение (в машиностроении)» / А.В. Собачкин. – Барнаул, 2013. – 22 с.
16. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций [Текст] / Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М. (СССР); диплом № 287. Приор.от 05.07.67, Бюл. 1084, № 32; Вестн. АН СССР, 1984, № 10.
17. Лузан, С.А. СВС-процессы в технологиях упрочнения и восстановления деталей машин наплавкой и газотермическими способами напыления покрытий (обзор) [Текст] / С.А. Лузан, А.И. Сидашенко, А.С. Лузан // Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів. – Харків: 2016. – № 6. – С. 152-162.

Sergiy Luzan, Prof., DSc., Olexandr Sidashenko, Prof., Phd tech. sci., A. Luzan, post-graduate

Petro Vasylenko Kharkiv National Technical University of Agriculture, Kharkiv, Ukraine

Receiving and Researching Reparative Coatings on Machine Parts Using Mechanocomposites Containing TiC and TiB₂

The article describes the study of restorative wear-resistant coatings for agricultural parts using composite materials, which are a mixture of matrix material and mechanocomposite obtained using the SHS process.

As a result, a composite material based on a self-fluxing Ni-Cr-B-Si alloy modified with a mechanocomposite containing carbide and titanium diboride was developed.

The microstructure of surfaced coatings is the matrix material, which is the granulated powder 10 grinded cladding powder 01 alloy, in which solid inclusions are uniformly distributed, presumably, these are titanium diboride (TiB₂), iron carbide (Fe₃C) particles.

SHS-process, composite material, mechanoactivation, matrix material, carbide, oxide, surfacing, wear resistance

Одержано 02.11.17