

МОРФОЛОГИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ СВС-КОМПОЗИТОВ*

А.В. СОБАЧКИН, аспирант

И.В. НАЗАРОВ, аспирант

В.И. ЯКОВЛЕВ, канд. техн. наук, доцент

*А.А. СИТНИКОВ, доктор техн. наук, профессор
(АлтГТУ им. И. И. Ползунова, г. Барнаул)*

П.С. ЯРЦЕВ, аспирант

(НГТУ, г. Новосибирск)

Статья поступила 5 сентября 2012 года

Собачкин А. В. – 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 46,
ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова»,
e-mail: anicpt@rambler.ru

Настоящая работа посвящена изучению тонкой структуры и химического состава многокомпонентных, механоактивированных СВС-композиатов, а также наплавленных электродуговым способом покрытий на их основе. Кроме того, в полученных покрытиях исследованы микроструктура, морфология поверхностного слоя и его микротвердость.

Ключевые слова: композиционный материал, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), механоактивационная обработка, электродуговая наплавка.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется методам получения сверхмелкозернистых объемных и дисперсных композиционных материалов. Одним из эффективных способов получения подобных материалов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – высокоэкзотермическое взаимодействие порошковых смесей, протекающее в режиме горения, в результате которого образуются твердые вещества [1]. Приоритет в области СВС принадлежит России, также работы по изучению СВС интенсивно ведутся в США, Китае, Японии и других странах.

В последние годы наблюдается растущий интерес к такому методу получения дисперсных порошковых материалов, как механически активируемый самораспространяющийся высокотемпературный синтез, основанный на сочетании технологий механоактивационной обработки и СВС [2]. Предварительная механическая активация порошковых реагирующих смесей является эффективным способом управления реакцией безгазового горения для синтеза неорганических материалов [3, 4]. Благодаря этому интенсивно

расширяется область применения композиционных материалов, синтезированных по технологии механически активируемого СВС. Например, современной тенденцией использования порошковых СВС-механокомпозиатов является их применение в целях создания защитного слоя на деталях и изделиях промышленного машиностроения с помощью электродуговой наплавки как наиболее простого и универсального метода получения покрытий [5, 6]. Также активно ведутся исследования в направлении совершенствования композиционных материалов, состоящих из различных компонентов: например, разработан наплавочный материал «сталь Р6М5 – тугоплавкий карбид», предназначенный для упрочнения рабочих поверхностей типа опорных шеек «вал-шестерня», действующих в тяжело нагруженных условиях [7].

Одним из направлений исследования механически активируемого СВС является проведение реакции синтеза компонентов в «инертной» матрице. Путем применения технологии механоактивации и СВС в «инертной» матрице возможно создать смесь, содержащую различные высокодисперсные карбиды металлов, равномерно распределенные по объему матрицы.

* Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0253.

Покрyтия, полученные из таких многокомпонентных СВС-композитов, могут обладать свойствами каждого из компонентов, в результате чего покрытие в целом будет иметь взаимодополняющие физико-механические характеристики. Исследование структуры и свойств покрытий, полученных из подобных СВС-композитов, представляет большой научный и практический интерес.

Цель работы – изучить после предварительной механоактивации и СВС элементный состав и структуру многокомпонентных композиционных смесей типа «наплавочный порошок – смесь тугоплавких карбидов титана, кремния и/или вольфрама», необходимых для электродуговой наплавки, а также исследовать структуру, химический состав и свойства композиционных покрытий в зависимости от наличия в составе наплавочной смеси TiC, WC и SiC.

Методика проведения исследований

В качестве исходных реагентов для создания многокомпонентной композиционной наплавочной смеси использовались порошки титана, углерода, карбида кремния и карбида вольфрама. В качестве матрицы применялся наплавочный порошок марки ПР-Н70Х17С4Р4-3. Карбид титана синтезировался из порошков титана и углерода в режиме фронтального горения с локальным иницированием процесса СВС-реакции.

Механическая активация порошковых смесей проводилась с помощью планетарной шаровой мельницы-активатора АГО-2С с возможностью варьирования интенсивности размола от 10 до 100 м/с².

Электродуговая наплавка осуществлялась в три прохода на подложку из стали 45 трубчатым порошковым электродом, содержащим следующие составы СВС-механокомпозитов:

– 1-й состав: 15 % TiC + 5 % SiC + ПР-Н70Х17С4Р4-3;

– 2-й состав: 15 % TiC + 5 % WC + ПР-Н70Х17С4Р4-3;

– 3-й состав: 15 % TiC + 5 % SiC + 5 % WC + ПР-Н70Х17С4Р4-3.

Выбор процентного содержания TiC, SiC и WC в металлической матрице обуславливается проведенными ранее исследованиями [5, 6, 8], опытом российских ученых [7], а также требованиями к качеству напавленного слоя.

Электронно-оптический и спектральный анализ элементного состава порошковой смеси и покрытий был выполнен с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 50 с микроанализатором EDS X-Act «OXFORD». При проведении исследований образцов с покрытием использовался

метод металлографического анализа (Carl Zeiss Axio Observer Z1).

Для исследования общей структуры покрытий применялось химическое травление 3 %-м раствором азотной кислоты в этиловом спирте, а при исследовании тонкой структуры покрытий применяли химическое травление в течение 5 мин водным раствором 20 %-й красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ и 20 % KOH.

Качество напавленного металла оценивали методом визуально-измерительного контроля, а свойства покрытия – по его твердости в поперечном и продольном направлениях. Для измерения твердости использовался микротвердомер для проведения испытаний по Виккерсу 402 MVD.

Результаты исследований и их обсуждение

Электронно-оптическое исследование структуры наплавочных смесей показало, что все три состава в результате механической активации имеют сходное строение вещества, которое условно можно разделить на две укрупненные категории: мелкие частицы субмикронных размеров ярко выраженной осколочной формы и частицы размером до 150...200 мкм округлой формы, сформировавшиеся в результате агломерации частиц первой группы (рис. 1).

Выполненный спектральный анализ многокомпонентных наплавочных смесей подтвердил наличие в их составе синтезированного карбида титана, карбидов кремния и вольфрама, а также основных компонентов матрицы – Fe, Ni и Cr (см. таблицу).

Распределение карбидной фазы и микроструктуру напавленного покрытия изучали сначала на образцах, полученных из порошков композиционной наплавочной смеси состава № 1. В напавленном металле покрытий из порошков этого состава были обнаружены включения карбидов титана и кремния (рис. 2, а). По данным элементного анализа установлено, что TiC в основном содержится в напавленном металле в виде цепочек по границам зерен, а также в виде одиночных мелких включений. SiC находится в структуре напавленного слоя в виде включений неправильной формы более крупного по сравнению с зернами TiC размера.

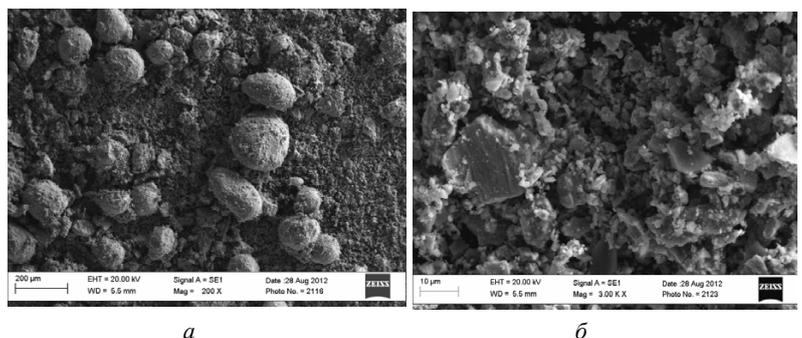


Рис. 1. Микроструктура наплавочной смеси состава 15 % TiC + 5 % SiC + ПР-Н70Х17С4Р4-3 в целом (а) и поверхности сформировавшегося агломерата (б)

**Весовое распределение химических элементов
в частицах многокомпонентных наплавочных механокомпозитов**

Состав № 1: 15 % TiC + 5 % SiC + ПР- H70X17C4P4-3		Состав № 2: 15 % TiC + 5 % WC + ПР-H70X17C4P4-3		Состав № 3: 15 % TiC + 5 % SiC + 5 % WC + ПР- H70X17C4P4-3	
Элемент	Весовой %	Элемент	Весовой %	Элемент	Весовой %
C	17.37	C	11.68	C	14.58
Si	11.14	Si	0.66	Si	10.71
Ti	31.57	Ti	33.87	Ti	31.13
Cr	2.03	Cr	2.28	Cr	1.86
Fe	27.53	Fe	35.02	Fe	26.76
Ni	10.36	Ni	10.57	Ni	9.09
		W	5.92	W	5.85

Для определения размеров карбидных частиц различной формы, образовавшихся в наплавленных покрытиях, были проведены дополнительные исследования тонкой структуры. Морфология включений карбидов титана и кремния приведена на рис. 2, б.

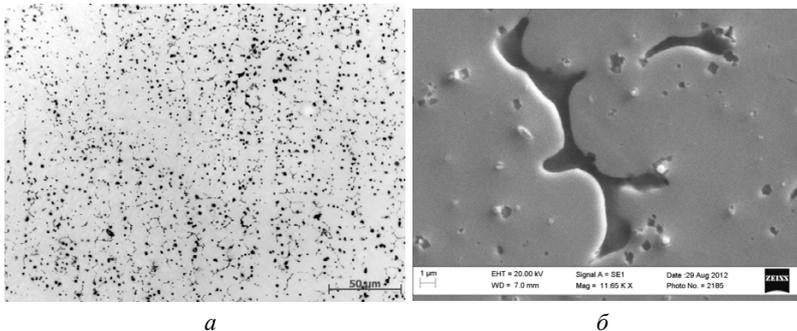


Рис. 2. Микроструктура и морфология покрытия, наплавленного смесью состава 15 % TiC + 5 % SiC + ПР-H70X17C4P4-3:

а – оптическая микроскопия; б – растровая электронная микроскопия

Значения микротвердости в покрытии этого типа превышают показатели в основном металле в 3-4 раза, пиковые значения составляют около 900 HV. Переходная зона между наплавленным слоем и основным металлом составляет около 300 мкм. Общая картина распределения микротвердости является типичной для деталей, подверженных термомеханическому воздействию на металл при электродуговой наплавке.

Проведение металлографических исследований на образцах, наплавленных композиционной смесью состава № 2, показало, что в наплавленном металле, наряду с цепочками и мелкими единичными включениями карбида титана выделяются мелкие одиночные частицы карбида вольфрама различной формы. При этом, по данным спектрального анализа, введение в состав наплавочной смеси TiC и WC приводит к более близкому расположению включений этих двух карбидов друг к другу. Пиковые значения микротвердости

наплавки достигают 950 HV, однако имеет место более неоднородное распределение карбидного зерна в зоне проведения испытаний, что повлияло на среднее значение микротвердости (750...800 HV).

По результатам исследований образцов покрытий, наплавленных композиционной смесью состава № 3, установлено, что введение в поверхностный слой карбидов нескольких типов приводит к увеличению доли мелких карбидных соединений, выпадающих по границам зерен в виде сетки (рис. 3, а). При этом возрастает доля крупных карбидов, образующихся, в том числе, и внутри зерен. Проведенный химический анализ подтвердил наличие в структуре наплавки включений всех трех типов карбидов – TiC, WC и SiC. Морфологию содержащихся в наплавленном покрытии карбидов можно оценить, используя рис. 3, б. Пиковые значения микротвердости в покрытии этого типа составляют 1050 HV, среднее значение микротвердости по покрытию колеблется в пределах 900 HV. Распределение карбидного зерна по объему наплавки в данном случае более равномерное по сравнению с предыдущим типом покрытия.

По итогам проведенных исследований установлено, что в процессе наплавки металлическая матрица

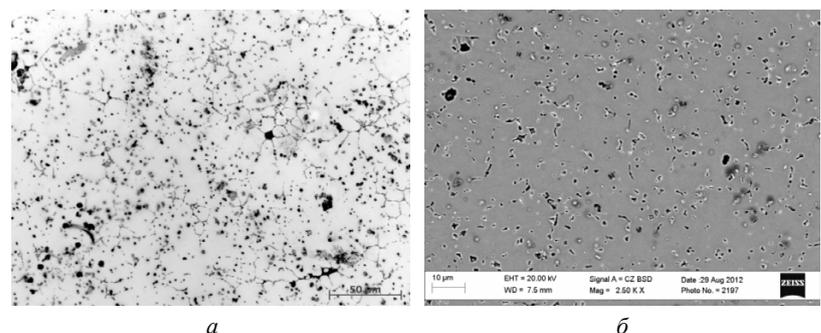


Рис. 3. Микроструктура и морфология покрытия, наплавленного смесью состава 15 % TiC + 5 % SiC + 5 % WC + ПР-H70X17C4P4-3:

а – оптическая микроскопия; б – растровая электронная микроскопия

СВС-механокомпозитов в первую очередь подвергается плавлению под воздействием высоких температур сварочной дуги, предохраняя тем самым карбиды от диссоциации. Термодинамически устойчивые соединения карбидов крупных размеров попадают в расплавленную ванну жидкого металла холодными, являясь дополнительными центрами кристаллизации, что приводит к измельчению зерен наплавленного металла.

Установлено, что в структуре всех наплавленных образцов, полученных электродуговой наплавкой композиционной порошковой смесью трех составов, преобладают именно карбидные включения титана, кремния и вольфрама неправильной формы по сравнению с кубической (рис. 2, б и 3, б).

Таким образом, использование для электродуговой наплавки многокомпонентных порошков СВС-мехакомпозитов составов:

– 15 % TiC + 5 % SiC + ПР-Н70Х17С4Р4-3;

– 15 % TiC + 5 % WC + ПР-Н70Х17С4Р4-3;

– 15 % TiC + 5 % SiC + 5 % WC + ПР-Н70Х17С4Р4-3

дает возможность получать в структуре металла покрытия наряду с крупными карбидами различной формы преимущественно более мелкие одиночные карбиды и их цепочки. Следовательно, полученная структура наплавленного металла из-за измельчения зерна должна обеспечивать значительную износостойкость за счет высокой твердости покрытия.

Выводы

1. С помощью использованных методик растровой электронной микроскопии и микроспектрального анализа было установлено, что в результате механоактивационной обработки компонентов шихты и проведения СВС-реакции в составе наплавочной смеси синтезируются карбиды титана, кремния и вольфрама.

2. Путем оптической металлографии, растровой электронной микроскопии и микроспектрального анализа было установлено, что в результате электродуговой порошковой наплавки многокомпонентной электродной смесью в структуре покрытия присутствуют частицы карбидной фазы – TiC, SiC и WC – разной формы и размеров в объеме металлической матрицы (ПР-Н70Х17С4Р4-3), что свидетельствует о возможности управления структурой покрытия изменением вида и содержания упрочняющей фазы.

3. Предварительная механоактивационная обработка порошковых смесей в планетарной шаровой мельнице АГО-2С и проведение реакции высокотемпературного синтеза в смешанной системе позволяют получить композиционный гетерогенный материал (СВС-механокомпозит), что позволит за счет высокой микротвердости покрытия получить высококачественный износостойкий слой методом электродуговой наплавки на основе смеси карбидов титана, кремния и вольфрама.

Список литературы

1. Евстигнеев В.В., Вольпе Б.М., Милукова И.В., Сайгутин Г.В. Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: Высшая школа, 1996. – 284 с.
2. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 168 с.
3. White J.D.E., Mukasyan A.S., Reeves R.V., et al. Thermal explosion in Ni-Al system: influence of mechanical activation // The Journal of Physical Chemistry A (Dynamics, Kinetics, Environmental Chemistry, Spectroscopy, Structure, Theory). – 2009. – V. 113, № 48. – P. 13541–13547.
4. Ситников А.А., Яковлев В.И., Семенчина А.С. и др. Термодинамический анализ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в многокомпонентных системах // Ползуновский вестник. – 2009. – № 1–2. – С. 132–138.
5. Ситников А.А., Яковлев В.И., Собачкин А.В. и др. Покрытия из механоактивированных СВС-материалов для рабочих органов сельскохозяйственных машин, наплавленные ручным дуговым способом // Ползуновский вестник. – 2012. – № 1/1. – С. 273–277.
6. Ситников А.А., Яковлев В.И., Сейдуров М.Н. и др. Структура и свойства наплавленных электродуговых покрытий из порошков механоактивированных СВС-композитов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2011. – № 3 (52). – С. 51–54.
7. Гнусов К.С. Формирование структуры и свойств покрытий на основе композиционного материала сталь Р6М5–тугоплавкий карбид: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2009. – 18 с.
8. Собачкин А.В., Ситников А.А., Яковлев В.И. и др. Повышение износостойкости рабочих органов сельскохозяйственных машин электродуговой наплавкой порошковым электродом // Ползуновский альманах. – 2011. – № 4/2. – С. 133–136.

Morphology of the coatings from multi previously mechanically activated SHS-composite powders

A. V. Sobachkin, I. V. Nazarov, V. I. Yakovlev, A. A. Sitnikov, P. S. Yartsev

This paper studies the fine structure and chemical composition of multicomponent mechanically activated SHS-composites and based on them coatings, welded by the electric arc method. In addition, microstructure of the obtained coatings, morphology of the surface layer and its microhardness were researched.

Key words: composite material, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), the mechanical activation treatment, arc welding.