

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ВОДОРОДОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ САМОФЛЮСУЮЩИХСЯ СПЛАВОВ И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

*Докт. техн. наук, проф. ПРИСЕВОК А. Ф., канд. техн. наук, проф. БЕЛЯЕВ Г. Я.,
канд. пед. наук, доц. СМЕТКИН В. А., ПАНКОВ А. Б., ОПЕКУНОВА Т. Э.*

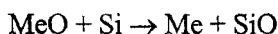
Белорусский национальный технический университет

Самофлюсующиеся сплавы, содержащие бор и кремний, по значимости представляют собой важную самостоятельную группу. Они многофазны и состоят из матричного α и γ – твердого раствора, боридов и карбидов.

Результаты исследований состава и структуры покрытий из наиболее распространенных самофлюсующихся сплавов на никелевой основе позволяют сделать следующие обобщения [1...3]: формирование защитного покрытия с заданным структурным состоянием определяется оптимальным температурно-временным воздействием, превышение которого активизирует диффузионные процессы и шлакообразование, резко снижает процентное содержание легирующих элементов, главным образом бора и кремния.

Самофлюсующиеся многокомпонентные Ni–Cr–B–Si–C сплавы являют собой композицию элементов, позволяющую формировать покрытия, обладающие следующими свойствами:

1) способностью сплава в процессе термической обработки к восстановлению окисных пленок, образовавшихся на подложке и частицах порошка, и образованию монолитного покрытия. Это свойство достигается за счет наличия в составе сплава флюсующих элементов бора и кремния, которые по реакции замещения



раскисляют окисные пленки и выходят на поверхность в виде боросиликатного шлака;

2) относительно невысокой температурой плавления (1100...1150 °С), обеспечивающейся за счет образования в сплаве сложной легкоплавкой эвтектики Ni–B–Si, преимущественно γ – Ni + Ni₃B.

Практика нанесения защитных покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами из самофлюсующихся сплавов [4, 5] свидетельствует о необходимости применения термической обработки напыленных слоев с использованием традиционных методов объемного нагрева (в печи, газовой горелкой) и методов локального нагрева (ТВЧ, лучом лазера) в диапазоне температур 1150...1180 °С, которые (методы нагрева) по-разному влияют на фазовый состав и структуру сплавов.

В качестве объектов исследования были приняты покрытия из самофлюсующихся сплавов ПГ-12Н-03 и ПГ-10Н-01, которые наносились плазменным напылением. Оплавление проводили локальным и объемным нагревом. Химический состав сплавов приведен в табл. 1.

Таблица 1
Химический состав самофлюсующихся сплавов

Марка сплава	Содержание элемента, %					
	Cr	Si	B	C	Fe	Ni
ПГ-10Н-01	16	2,6	2,9	0,7	4,4	ОСН
ПГ-12Н-03	16	3,5	3,7	0,8	3,3	ОСН

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Дрон-3,0 в CuK_α -излучении. Количественный фазовый анализ проводили по методике [5...7]. Микроструктуру исследовали на оптическом микроскопе Neophot-21, растровом электронном микроскопе 09ИОЭ-200-004.

Основной трудностью при рентгеноструктурном фазовом анализе является выделение из общей дифракционной картины линий, относящихся к отдельным фазам. В интервале углов от 30° до 60° в CuK_α -излучении каждая из фаз, входящих в покрытие, имеет примерно по 20 дифракционных линий (рис. 1а), которые, взаимно накладываясь и изменяя интенсивности друг друга, значительно искажают весь спектр, что часто приводит к ошибкам при расшифровке. Кроме того, хромсодержащие фазы имеют массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей на порядок больше, чем никельсодержащие фазы, а следовательно, и низкую интенсивность линий. Однозначно установить фазовый состав удалось рентгеноструктурным анализом образцов, поверхность которых обогащалась исследуемой фазой в результате избирательного электрохимического растворения отдельных компонентов покрытия.

Сложность металлографического анализа связана с высокой чувствительностью структуры к режимам оплавления. Для идентификации структурных составляющих использовали методы цветного химического и электрохимического избирательных травлений.

В зависимости от вида и длительности термической обработки (оплавления) напыленных слоев (например, при поверхностном оплавлении) происходит локальный разогрев покрытия с неравномерным распределением температуры по сечению ванны расплава, направленным теплоотводом и высокими скоростями охлаждения. При объемном оплавлении газовой горелкой, когда одновременно разогреваются не только большие площади поверхности, но и сама обрабатываемая деталь, отсутствует значительный градиент температур и скорости охлаждения ниже, чем при локальном оплавлении. Все это обуславливает разницу в морфологии структурных составляющих покрытий обоих типов.

При поверхностном оплавлении в отличие от объемного наблюдается неоднородная дендрит-

ная структура, происходит рекристаллизационный рост зерна, проявляются крупные дендриты и первичные кристаллы упрочняющих фаз. В центре ванны расплава формируется структура тонкодифференцированных эвтектик и твердого раствора на основе никеля. При газопламенном объемном оплавлении все фазы, входящие в состав покрытия, равномерно распределены по его сечению.

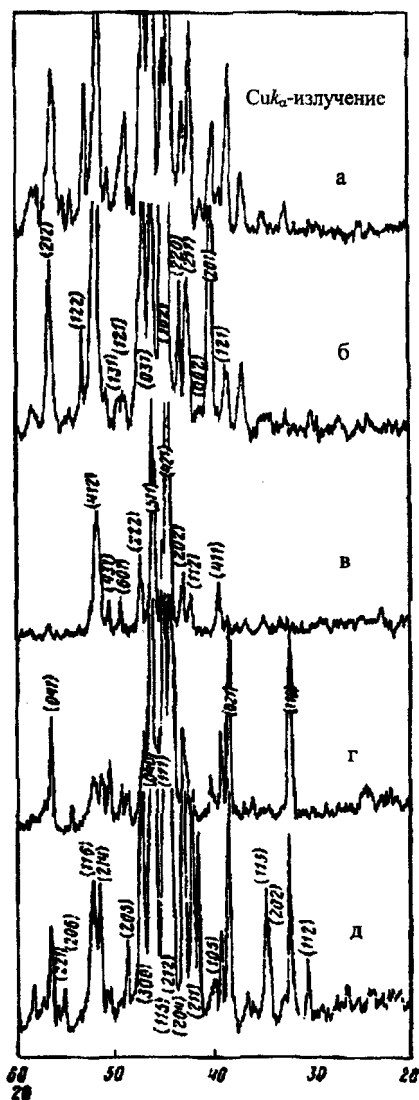


Рис. 1. Рентгенофаммы оплавленного лазером сплава ПГ-ХН80СЗРЗ (а) и выделенных из него методом избирательного электрохимического растворения фаз Ni_3B (б), Cr_7C_3 (в), CrB (г), Ni_3Si_2 и CrB (д)

Несмотря на морфологические различия, фазовый состав покрытий при различных видах оплавления одинаков, изменяется только содержание отдельных фаз, зависящее от режимов обработки.

Покрытия, полученные из самофлюсующихся сплавов марок ПГ-10Н-01 и ПГ-12Н-03, состоят из твердого γ -раствора на основе никеля (γ -Ni) с кубической решеткой, борида никеля Ni_3B с орторомбической решеткой, борида хрома CrB с орторомбической решеткой, карбида хрома Cr_7C_3 и силицида никеля Ni_5Si_2 с гексагональной решеткой.

Основной объем в сплавах занимает γ -Ni, образующий при оплавлении дендритную или ячеисто-дендритную структуру (рис. 2а) с микротвердостью H_d 4,1...5,6 ГПа. Все приведенные значения микротвердости получены при нагрузке 0,5 Н. На рентгенограммах, полученных после 10 мин электрохимического избирательного травления образцов в 3%-м растворе NaCl при $\varphi = +300$ мВ относительно насыщенного хлорсеребряного электрода, исчезают самые интенсивные линии, соответствующие линиям никеля, одновременно на металлографических шлифах появляются пустоты в местах расположения дендритов или округлых зерен. Этот процесс сопровождается растворением легирующих никель элементов, о чем свидетельствует уменьшение периода его решетки с 0,3536 до 0,3526 нм в сплаве ПГ-10Н-01 и с 0,3541 до 0,3537 нм – в сплаве ПГ-12Н-03. При электрохимическом цветном травлении на катоде в реактиве, состоящем из 2 г $KMnO_4$ + 2 г KOH + 50 мл H_2O , обозначаемом далее 1, в течение 10 с γ -Ni окрашивается в светло-зеленый цвет. При химическом травлении в растворе Марбле γ -Ni окрашивается в светлый оранжевый цвет. Таким же методом избирательного растворения и цветного травления можно установить, что в покрытиях, оплавленных горелкой, никель формируется в виде зерен неправильной формы, равномерно распределенных по объему (рис. 3а), с микротвердостью H_d 4,1...4,7 ГПа. Растворение его в 3%-м растворе NaCl происходит в 2 раза быстрее, чем в покрытиях при локальном оплавлении, что связано с меньшей степенью легированности. Период решетки γ -никелевого твердого раствора изменяется при растворении от 0,3531 до 0,3525 нм в сплаве ПГ-10Н-01 и от 0,3538 до 0,3534 нм – в сплаве ПГ-12Н-03. Принято считать [2], что борид никеля Ni_3B (рис. 16) входит в состав легкоплавкой пластинчатой эвтектики γ -Ni- Ni_3B или образует зерна округлой формы.

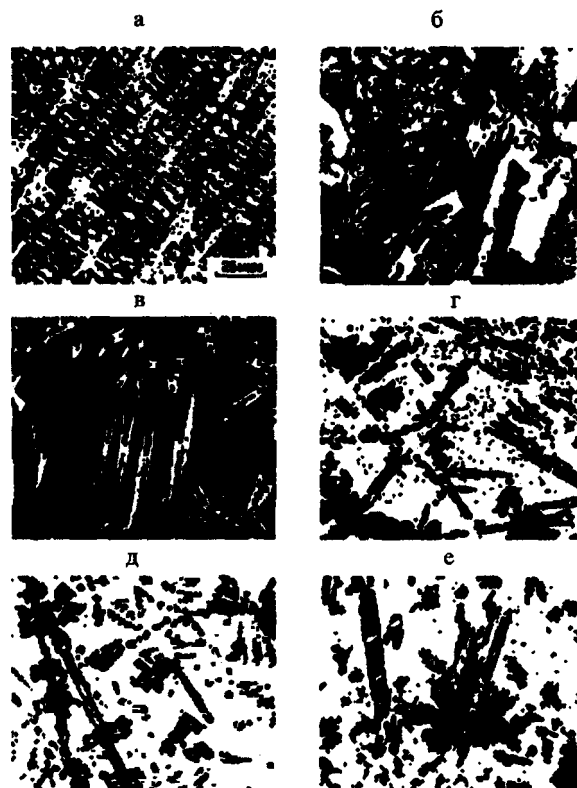


Рис. 2. Микроструктура сплавов ПГ-10Н-01 и ПГ-12Н-03 после поверхностной термической обработки: а – дендриты никеля; б – пластинчатая эвтектика: $CrB-Ni_3B$ и скелетная эвтектика $Cr_7C_3-\gamma-Ni$ карбид хрома (светлые кристаллы); в – первичные кристаллы Cr_7C_3 (белые); г – борид хрома CrB (темные кристаллы) и дендриты борид хрома; д – дендриты борид хрома CrB ; е – борид хрома CrB (черные розетки) и иглы карбида хрома Cr_7C_3 ($\times 500$)

Избирательное цветное травление оплавленных покрытий по методу, предложенному в [5] для выявления фазы Ni_3B , позволяет установить, что борид никеля действительно входит в состав пластинчатой эвтектики (рис. 16). При этом он окрашивается в темно-коричневые и бурые тона. Причем в сплаве ПГ-12Н-03 он занимает больший объем, чем в сплаве ПГ-10Н-01. Однако после избирательного электрохимического растворения γ -Ni и Ni_3B в 3%-м растворе NaCl, когда на рентгенограмме полностью отсутствуют их линии, на месте расположения этих фаз образуются пустоты, и в то же время сохраняются зерна эвтектических колоний пластинчатого типа (рис. 26). Рентгенографическим анализом установлено, что вторая фаза, входящая в состав пластинчатой эвтектики, – борид хрома CrB . При наличии в сплаве борид хрома, имеющего более слож-

ную по сравнению с никелем кристаллохимическую природу, а также более высокую температуру плавления, образование эвтектики, в которой в качестве ведущей выступает фаза Cr_7C_3 , предпочтительнее. Эвтектика $\text{CrB}-\text{Ni}_3\text{B}$ в сплавах ПГ-10Н-01 и ПГ-12Н-03 имеет микротвердость H_n 7,0...8,0 ГПа – при поверхностном оплавлении и H_n 10,1–12,0 ГПа – при объемном оплавлении. В последнем случае размеры эвтектических колоний и их зерен пластинчатого типа в 2...3 раза больше, чем при поверхностном оплавлении, что, возможно, и объясняет их более высокую микротвердость.

Упрочняющей фазой в сплавах ПГ-10Н-01 и ПГ-12Н-03 является карбид хрома Cr_7C_3 . Рентгенограмма карбида, полученного электрохимическим растворением сплавов в 3%-м растворе и электролите, приведена на рис. 1в. При локальном оплавлении значительный прогрев расплава и высокие скорости охлаждения в центре дорожки приводят к выделению карбида хрома в виде тонкодифференцированных эвтектик без первичных кристаллов. По краям дорожки в зонах с меньшей температурой создаются условия для рекристаллизационного роста первичных кристаллов, представляющих собой шестигранные стержни, вытянутые в направлении (0001). В плоскости среза – это гексагональные или Н-образные кристаллы (рис. 2в). Дендриты карбида хрома образуются за счет роста от основного стержня ветвей второго порядка в шести направлениях, однако в плоскости среза обычно видны две ветви, образующие между собой угол 60° . При травлении на аноде в растворе 1 первичные кристаллы карбида хрома и его дендриты окрашиваются в радужные тона (от красного до зеленого в зависимости от того, какая это кристаллографическая плоскость) в сплаве ПГ-10Н-01 и в голубовато-коричневые – в сплаве ПГ-12Н-03, что, по-видимому, связано с различной степенью легирования карбида хрома железом.

При объемном оплавлении покрытие нагревают до температуры, превышающей необходимую для рекристаллизационного роста кристаллов, а значительно меньший по сравнению с локальным оплавлением перегрев и низкие скорости охлаждения приводят к выделению карбида хрома в виде равномерно распределен-

ных по объему мелких (порядка 1 мкм) первичных кристаллов (рис. 3в) и развитых эвтектических колоний. При избирательном цветном травлении на аноде в реактиве 1 первичные кристаллы окрашиваются в оранжевый цвет. Основная же часть карбида хрома входит в состав эвтектики $\text{Cr}_7\text{C}_3-\gamma\text{-Ni}$ (рис. 3в), размеры которой достигают 30 мкм, а микротвердость H_n равна 7,5...8,0 ГПа.

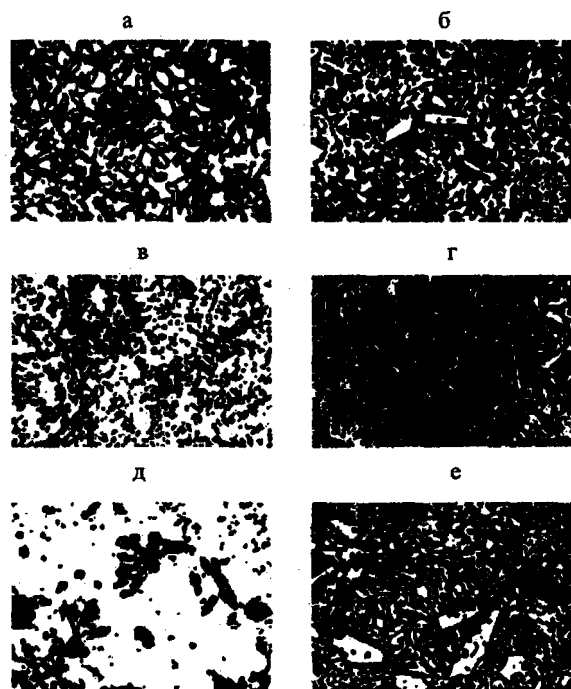


Рис. 3. Микроструктура сплавов ПГ-10Н-01 и ПГ-12Н-03 после объемной термической обработки: а – зерна никеля (темные); б – пластинчатая эвтектика $\text{CrB}-\text{Ni}_3\text{B}$; в – борид хрома CrB (темные) и карбид хрома Cr_7C_3 (светлые, очень мелкие зерна); г – эвтектика $\text{Cr}_7\text{C}_3-\gamma\text{-Ni}$ (фаза Cr_7C_3 – белая, $\gamma\text{-Ni}$ – серая, CrB – черный); д, е – борид хрома CrB при перегреве и карбид хрома ($\times 500$)

В случае как объемного, так и локального оплавления карбид хрома входит, как уже было отмечено, в состав скелетной или армированной эвтектики, возникающей тогда, когда ведущая фаза (в данном примере Cr_7C_3) растет в виде разветвляющегося остова и образует архитектуру колонии, а ведомая фаза (никель) формирует матрицу колонии. Такое армирование структуры представляет значительный практический интерес. Так как в качестве ведущей выступает более твердая и прочная фаза, выполнение скелета колонии из этой фазы создает конструкцию, аналогичную железобетону: ар-

мирование более пластичной матричной фазы скелетной позволяет получить оптимальное сочетание прочностных и пластических характеристик сплава [7].

Карбид хрома, входящий в состав эвтектики Cr_7C_3 - γ -Ni, можно выявить при химическом травлении в реактиве Марбле. Если в сплаве ПГ-10Н-01 основной по количеству упрочняющей фазой является карбид хрома, то в сплаве ПГ-12Н-03 возрастает содержание борида хрома CrB. Последовательное электрохимическое травление в 3%-м растворе NaCl и в 5%-м растворе H_2SO_4 при $\varphi = 250$ мА позволяет выделить борид хрома в чистом виде. Рентгенограмма его представлена на рис. 1г. При электрохимическом травлении в растворе 1 на аноде бориды остаются бесцветными с черными контурами в сплаве ПГ-10Н-01 или приобретают оттенки от сиреневато-голубого до коричневого в сплаве ПГ-12Н-03.

Форма зерен борида хрома в сплавах очень чувствительная к режимам оплавления. Так, при локальном оплавлении в ПГ-10Н-01 первичные кристаллы борида хрома формируются в виде вытянутых ромбов с отверстием внутри или зерен неправильной формы (рис. 2г) с микротвердостью H_d 10,1–15,0 ГПа. При перегреве в центре ванны оплавления ромбы вытягиваются в длинный игольчатый стержень, на боковых гранях которого вырастают ромбические ветви второго порядка, образуя дендриты (рис. 2д). Кроме того, борид хрома может образовывать сильно разветвленные розетки (рис. 2е), которые при травлении окрашиваются в черный цвет. В сплаве ПГ-12Н-03 при поверхностном оплавлении первичные кристаллы борида хрома, имеющего орторомбическую решетку, встречаются в виде четырех крестообразно расположенных ромбов, а также дендритов и сильно разветвленных розеток. При объемном оплавлении покрытий фаза CrB представляет собой стержни и многогранники (рис. 3в) длиной 2...20 мкм. CrB также входит в состав пластинчатой эвтектики CrB - Ni_3B (рис. 2б).

Для проведения количественного анализа локально оплавленное покрытие, отделенное от основы, взвешивали и растворяли в смеси 1 часть HNO_3 (конц.) + 3 части HCl (конц.). Нерастворившийся остаток, состоящий из кристаллов и эвтектик карбида хрома, промывали,

высушивали и взвешивали. Процентное содержание фаз Cr_7C_3 и CrB определяли рентгеновским методом. В качестве эталона использовали порошок Cr_7C_3 . Установлено, что в сплаве ПГ-10Н-01 содержится 4,8...5,3 % Cr_7C_3 и 3,2...3,7 % CrB, а в сплаве ПГ-12Н-03 – 7,4...8,0 % Cr_7C_3 и 6,5...6,9 % CrB. Изменение содержания карбида и бориды хрома связано с тем, что в зависимости от режимов оплавления они могут выделяться как в чистом виде по границам зерен никеля, так и входить в состав твердого раствора.

Пятой фазой, входящей в состав сплавов, является силицид никеля Ni_5Si_2 . Обнаружить его можно только после того, как будут растворены фазы γ -никеля и бориды никеля (40 мин в 5%-й $\text{H}_2\text{SO}_4 = 100$ мА/см²) (рентгенограмма на рис. 1д). Силицид никеля образуется по перитектической реакции на границе зерен никеля и из-за высокой хрупкости может быть причиной появления трещин в покрытии.

ВЫВОД

Теоретически обосновано и экспериментально доказано, что на формирование структуры покрытий существенно влияют режимы термической обработки (оплавления). Установлено, что перегрев покрытий приводит к образованию структуры перегретого твердого раствора на основе никеля, а содержание боридной и карбидной фаз, выделяющихся в виде тонкодифференцированных эвтектик, между зернами твердого раствора минимально, и возникают условия для формирования структуры развитых эвтектических колоний, выделения зерен первичных кристаллов и роста дендритов упрочняющих фаз. Если покрытие не прогрето, тогда напыленный порошок не успевает проплавляться, микроструктура его характеризуется высокой пористостью, большинство частиц сохраняет исходную структуру, а интенсивность линий карбидной и боридной фаз снова понижается, так как они насыщают твердый раствор на основе никеля. Визуальный контроль температуры при оплавлении не позволяет строго выдерживать режимы оплавления. Перегрев приводит к росту зерен бориды хрома, которые разрастаются в виде разветвленных черных (при травлении в электролите 1) ро-

зеток (рис. 3д). Зерна карбида хрома, входящие в состав эвтектики, укрупняются, увеличивается структурная неоднородность покрытия, что отрицательно сказывается на его эксплуатационных свойствах, особенно в химически активных водородосодержащих средах [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Prisevok A. F.** Effekt der Verschleißfestigkeit und Treibtechnologie // Deutschland. – Magdeburg, 1993. – № 1. – S. 46–59.
2. **Получение и структура газотермических покрытий на основе Ni–Cr–B–Si сплавов** / Ю. С. Борисов, И. Н. Горбатов, Б. З. Калиновский и др. // Порошковая металлургия. – 1985. – № 9. – С. 22–26.
3. **Присевко А. Ф., Даукнис В. И., Яковлев Г. М.** Структурное состояние сплавов – основной показатель их износостойкости // Прогрессивная технология машиностроения. – Мн.: Вышэйш. шк., 1972. – С. 41–47.
4. **Спирidonov Н. В., Опекунова Т. Э., Панков А. Б.** Особенности формирования микроструктуры и фазового состава покрытий из самофлюсующихся сплавов при лазерном и газопламенном оплавлении // Физика и химия обработки материалов. – М.: АН СССР, 1989. – С. 56–63.
5. **Ощепков Ю. Н., Ощепкова Н. В.** Особенности структурообразования сплавов системы Ni–Cr–B–Si–C при индукционной наплавке // Металловедение и термообработка металлов. – 1979. – № 10. – С. 14–18.
6. **Хасуй А., Моригахы О.** Наплавка и напыление / Пер. с яп. – М.: Машиностроение, 1985. – 240 с.
7. **Борисов Ю. С.** Порошки для газотермических покрытий. – Киев, 1984. – 16 с.
8. **Присевко А. Ф.** Механизм водородного изнашивания металлов и сплавов // Вестник БГПА. – 2002. – № 3. – С. 23–36.

УДК 621.937

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ШАРЖИРОВАНИЯ РАСПИЛОВОЧНЫХ ДИСКОВ ПО ИХ АБРАЗИВНОЙ СПОСОБНОСТИ

Докт. техн. наук, проф. КИСЕЛЕВ М. Г., НОВИКОВ А. А., СТЕПАНЕНКО Д. А.

Белорусский национальный технический университет

Цель данной работы – определение оптимальных режимов двустороннего шаржирования с ультразвуком боковых поверхностей распиловочных дисков, обеспечивающих их наибольшую абразивную способность.

Распиловочный диск представляет собой режущий инструмент, применяемый для механического распиливания монокристаллов алмаза и других сверхтвердых материалов. Он изготовляется из оловянисто-фосфористой бронзы (БрОФ 6,5–0,15) диаметром 76 мм и толщиной 0,05...0,09 мм в зависимости от массы распиливаемого кристалла алмаза. На боковых сторонах заготовки распиловочного диска тем или иным способом формируется алмазонасный слой [1, 2]. Наиболее широко применяется способ механического шаржирования зерен алмазных микропорошков в боковую поверхность

инструмента благодаря его простоте при обеспечении удовлетворительных показателей формирования алмазонасного слоя.

Основными эксплуатационными показателями распиловочных дисков являются: режущая способность, которая оценивается по объему или весу алмаза, удаляемого в единицу времени; стойкость, характеризуемая количеством удаленного алмаза одним распиловочным диском; толщина распила и качество площадок распиленных полуфабрикатов, определяющие выход годного алмазного сырья. На обеспечение высокого уровня этих показателей доминирующее влияние оказывает состояние алмазонасного слоя, получаемого при шаржировании боковых поверхностей распиловочных дисков. Оно характеризуется количеством, размерами, формой, глубиной внедрения, прочностью за-