

ДВУХСЛОЙНЫЕ НАПЛАВОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ СИСТЕМЫ ЛЕГИРОВАНИЯ Cr–Ti–C

Е.В. СУХОВАЯ

Днепропетр. нац. ун-т им. О.Г. Гончара. 49010. г. Днепропетровск, просп. Гагарина, 72. E-mail: sukhovaja@ukr.net

В работе предложено использовать метод печной наплавки для получения двухслойных макрогетерогенных композиций. Он заключается в последовательной пропитке частиц твердого сплава-наполнителя двумя металлическими сплавами-связками, имеющими различную температуру плавления. В качестве наполнителя использован сплав Cr–Ti–C, в качестве связок – дисперсионно-твердеющий сплав марки МНМц 20-20 и доэвтектический сплав Fe–B–C. В результате пропитки получают двухслойную композицию, слои которой упрочнены частицами одного и того же наполнителя, но различаются составом сплава-связки. Показано, что после печной пропитки формируется практически бездефектная структура двухслойных композиций, пористость которых не превышает 5–7 %. Проведено сравнение скорости растворения первичной и перитектической фаз сплава-наполнителя в расплавах на основе меди и железа. Определены механические свойства слоев наплавочной композиции, предназначенной для упрочнения деталей, работающих в условиях неоднородного распределения температур, напряжений и деформаций. Библиогр. 5, рис. 6, табл. 3

Ключевые слова: печная наплавка, двухслойные наплавочные композиции, межфазное взаимодействие, скорость растворения, механические свойства

Наплавочные композиционные материалы достаточно широко применяются для упрочнения поверхности деталей, эксплуатирующихся в условиях интенсивного абразивного изнашивания. Среди существующих способов получения композиционных наплавленных слоев наиболее известен метод печной пропитки, разработанный сотрудниками ИЭС им. Е.О. Патона [1]. Эта технология отличается простотой, достаточно высокой производительностью и относительно низкой энергоемкостью. Кроме того, она позволяет получать двухслойные и многослойные наплавочные композиции [2].

Наплавочный композиционный материал состоит из частиц твердого сплава-наполнителя и металлического сплава-связки, при этом сплав-связка должен хорошо смачивать частицы твердого сплава-наполнителя и поверхность наплавленной детали. За счет макрогетерогенной структуры наплавленный слой приобретает новые эксплуатационные свойства, которые не имеет каждый из исходных материалов по отдельности. В качестве наполнителей в наплавочных композиционных сплавах используют карбиды, бориды, нитриды, а также дробленые твердые сплавы типа ВК и ТК [3]. Перспективным наполнителем композиционных материалов является сплав 70 % Cr–20 % Ti–10 % C, имеющий высокие механические свойства [4], при условии правильного выбора сплава-связки, которая должна обеспечивать прочное соединение с наполнителем. Поэтому целью данной работы было исследование строения границ раздела между структурными составляющими двухслойных макрогетерогенных компо-

зиций, механических свойств наплавленных композиционных слоев, полученных методом печной наплавки при использовании в качестве наполнителя сплава 70 % Cr–20 % Ti–10 % C, а в качестве сплавов-связок марганцевого мельхиора марки МНМц 20–20 и сплава Fe–3,1% В–0,05% С.

Методика эксперимента. Для наплавки двухслойной композиции в форму, повторяющую поверхность наплаваемой детали, с зазором, равным толщине наплавленного слоя, засыпали и уплотняли гранулы наполнителя 70 % Cr–20 % Ti–10 % C размерами 0,2...2,5 мм. Сверху гранул размещали сплавы-связки, разделенные перегородкой. Нагрев формы в печи при пропитке проводили в два этапа. Вначале нагревали до температуры, которая на 50 °C превышала температуру плавления более легкоплавкого сплава-связки МНМц 20-20 и выдерживали 15 мин. Затем температуру в печи повышали до температуры, которая на 50 °C превышала температуру плавления более тугоплавкого сплава-связки Fe–B–C и снова выдерживали при этой температуре 15 мин. По окончании пропитки форму охлаждали вместе с печью. После удаления формы получали двухслойную композицию, слои которой были упрочнены одинаковым наполнителем, но различались составом сплава-связки.

Микроструктуру наплавленных слоев изучали на оптических микроскопах «Neophot», «GX-51» и «Ерутуре-2». Количественные металлографические исследования проводили на структурном анализаторе «Eriquant». Идентификацию фазовых составляющих выполняли методом рентгеноструктурного анализа путем съемки порошковых дифрактограмм на аппаратах ДРОН-УМ1 и

NZG-4A в отфильтрованном K_{α} -железном и медном излучениях. Исследования методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА) выполняли на установках МС-46 с четырьмя каналами регистрации интенсивностей излучения элементов и на сканирующих микроскопах-микроанализаторах «РЭМА 102-02М» и «Камебакс». Последний в качестве приставки был оборудован полупроводниковым детектором фирмы «ЛИНК 860» серия II. Линейную скорость растворения фаз наполнителя в расплавленном металле оценивали как отношение ширины зон контактного взаимодействия (3 кВ), которые образуются на границах раздела, к продолжительности пропитки.

Результаты эксперимента. До пропитки сплав-наполнитель Cr–Ti–C имеет двухфазную структуру, состоящую из темноокрашенных кристаллов карбидов $(Cr, Ti)_3C_2$ на фоне светлых кристаллов карбидов $(Cr, Ti)_7C_3$ (рис. 1). Сплав-связка Fe–3,1 % В–0,05 % С до пропитки имеет доэвтектическую структуру, в которой при комнатной температуре наблюдаются кристаллы α -Fe и эвтектика Fe–Fe₂(В, С) (рис. 2, а). В структуре марганцевого мельхиора марки МНМц 20-20 образуется твердый раствор марганца и никеля на

основе меди, в котором присутствуют дисперсные включения интерметаллической фазы NiMn [5].

После печной пропитки структура наплавленных слоев характеризуется равномерным распределением гранул наполнителя Cr–Ti–C (рис. 2, б). Среднее содержание наполнителя составляет 60 ± 2 %. На границе между слоями отсутствуют дефекты типа несплавлений. Это подтверждают результаты определения пористости композиций, которая не превышает 5...7 %.

В слое $(Cr-Ti-C)/(Fe-B-C)$ на границах раздела между карбидом Cr–Ti–C и связкой на основе железа возникают ЗКВ, характеризующиеся наличием включений карбидов $(Cr, Ti)_3C_2$ и $(Cr, Ti)_7C_3$ в легированной хромом и титаном эвтектике Fe–Fe₃(С, В) (рис. 3, табл. 1). Как показали результаты РСМА после смачивания расплавом Fe–3,1 % В–0,05 % С содержание железа в поверхностном слое карбидов $(Cr, Ti)_7C_3$ повышается до 1,3 % (рис. 4). Состав карбидов $(Cr, Ti)_3C_2$ соответствует исходному.

В закристаллизовавшейся матрице вблизи границы раздела дополнительно присутствует до 0,2 % Cr и около 0,1 % Ti. Концентрация хрома в карбидах $(Cr, Ti)_3C_2$ и, особенно, в карбидах $(Cr, Ti)_7C_3$, наблюдающихся в структуре ЗКВ со стороны наполнителя, понижается, а железа повышает-

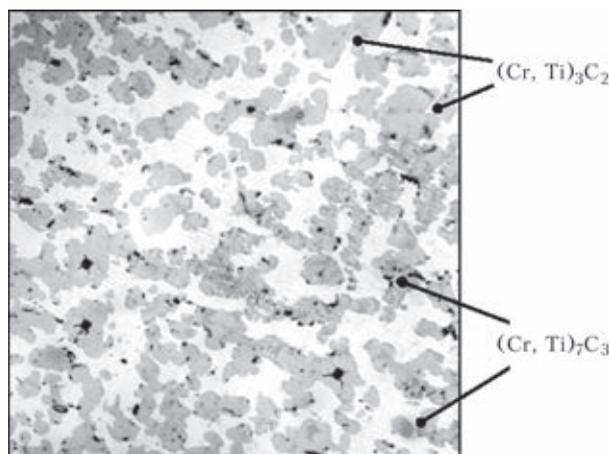


Рис. 1. Микроструктура ($\times 300$) карбида Cr–Ti–C

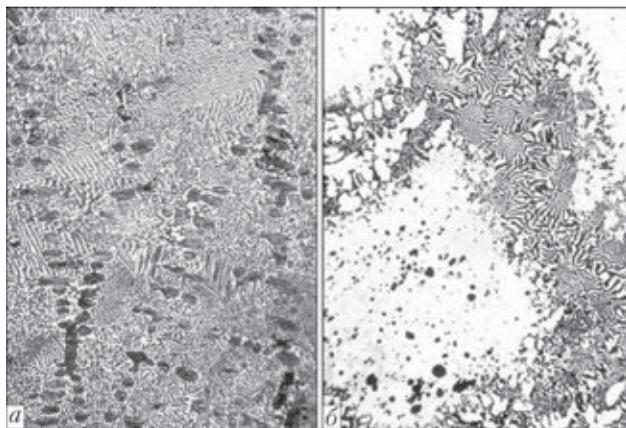


Рис. 2. Микроструктура ($\times 200$) сплава-связки Fe–3,1 % В–0,05 % С (а) и слоя композиции $(Cr-Ti-C)/(Fe-B-C)$ (б)

Таблица 1. Структура и ширина ЗКВ, образующихся между наполнителем Cr–Ti–C и связками на основе меди и железа

| Связка | Исходная структура связки | Структура границ раздела со стороны | | Ширина ЗКВ, мкм |
|---------------------|--|---|---|-----------------|
| | | матрицы | наполнителя | |
| Fe–3,1 % В–0,05 % С | α -Fe, эвт. Fe–Fe ₂ (В, С) | α -Fe, Fe–(Fe, Cr, Ti) ₂ (В, С) | $(Cr, Ti)_3C_2$, $(Cr, Ti, Fe)_7C_3$, Fe–(Fe, Cr, Ti) ₃ (С, В) | 75...80 |
| МНМц 20-20 | тв.р-р (Cu, Ni, Mn) | тв. р-р (Cu, Ni, Mn, Cr, Ti, C) | тв. р-р Ni, Mn, Cu в $(Cr, Ti)_7C_3$, $(Cr, Ti)_3C_2$ | 7...10 |

Таблица 2. Результаты определения микротвердости (в ГПа) структурных составляющих наплавленных слоев с наполнителем Cr–Ti–C и связками на основе меди и железа до и после пропитки

| Связка | Матрица | | Наполнитель | | | | |
|---------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------|
| | Исходный сплав | Граница раздела | Исходный сплав | | Граница раздела | | |
| | | | $(Cr, Ti)_7C_3$ | $(Cr, Ti)_3C_2$ | $(Cr, Ti)_7C_3$ | $(Cr, Ti)_3C_2$ | Fe–Fe ₃ (С, В) |
| Fe–3,1 % В–0,05 % С | 4,7 \pm 0,1 | 5,8 \pm 0,1 | 19,5 \pm 0,5 | 25,1 \pm 0,6 | 17,8 \pm 0,4 | 25,0 \pm 0,5 | 8,1 \pm 0,3 |
| МНМц 20-20 | 0,73 \pm 0,4 | 0,97 \pm 0,2 | 19,5 \pm 0,5 | 25,1 \pm 0,6 | 18,9 \pm 0,3 | 24,7 \pm 0,7 | – |

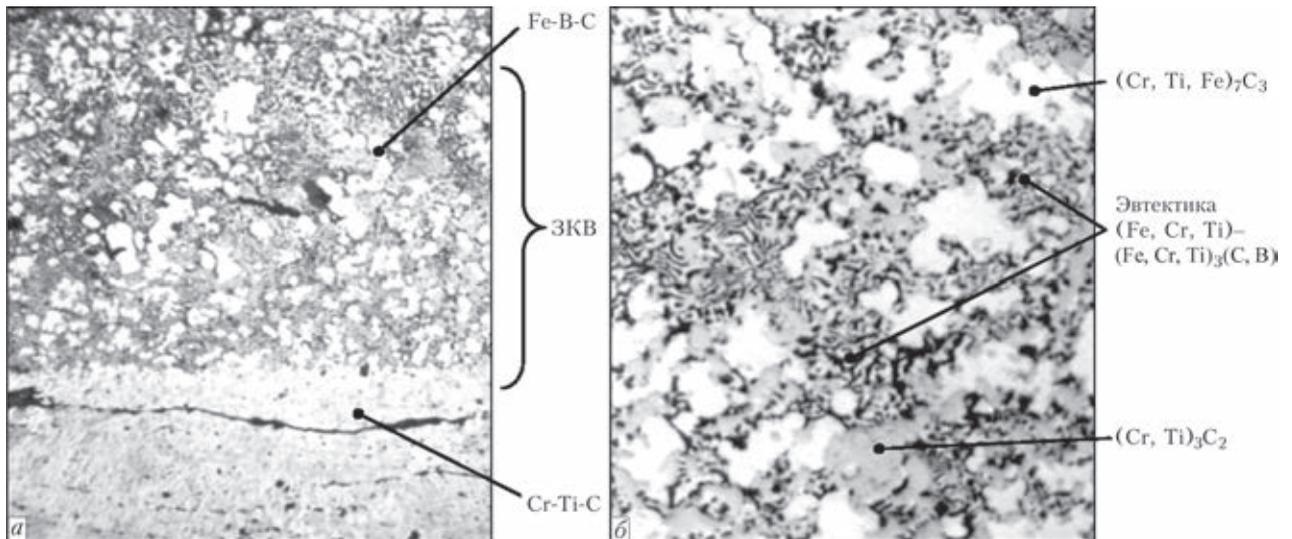


Рис. 3. Микроструктура ЗКВ между карбидом Cr-Ti-C и сплавом-связкой Fe-3,1 % В-0,05 % С: а — ×300; б — ×1000

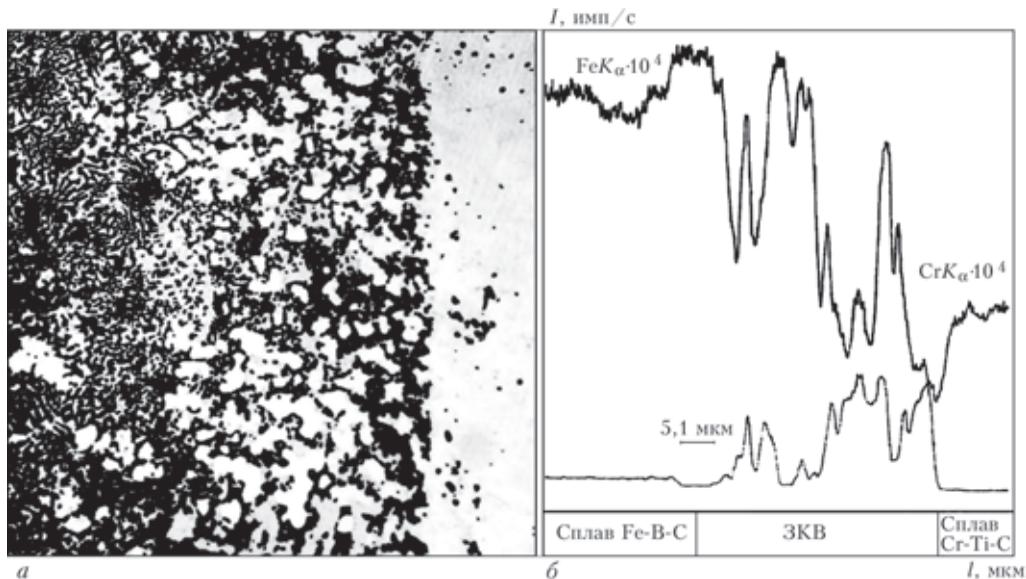


Рис. 4. Микроструктура (×300) (а) и диаграмма распределения интенсивности излучения элементов при прохождении зонда через участок границы раздела (Cr-Ti-C)/(Fe-B-C) (б)

ся (рис. 4). При перемещении зонда в сторону наполнителя содержание хрома в карбидных фазах постепенно увеличивается, а концентрация железа уменьшается. При удалении от ЗКВ в сторону матрицы содержание железа растет. Матрица композиционных материалов имеет структуру легированной хромом и титаном эвтектики Fe-Fe₃(C, B), которая отличается от исходной структуры связки, в которой присутствовали α-Fe и эвтектика Fe-Fe₂(B, C). Микротвердость матрицы композиционных материалов составляет 4,7...5,8 ГПа в зависимости от содержания легирующих элементов (табл. 2). Вблизи границы раздела микротвердость карбидов (Cr, Ti)₇C₃, дополнительно легированных железом, уменьшается по сравнению с этой характеристикой карбидов исходного сплава Cr-Ti-C. Микротвердость карбидов (Cr, Ti)₃C₂ практически не изменяется.

При контактном взаимодействии хромтитанового карбида с расплавом на основе железа на границах раздела наблюдаются процессы сильного химического взаимодействия, характеризующиеся растворением карбидов (Cr, Ti)₇C₃ в расплавленном металле. Расплавленный металл преимущественно проникает вдоль границ зерен карбидов (Cr, Ti)₇C₃, диффузия атомов железа вдоль которых облегчена. Растворение легированного железом карбида (Cr, Ti)₇C₃ происходит со скоростью 2,0...2,5 мкм/мин за короткий промежуток времени. Быстрому растворению карбидов (Cr, Ti)₇C₃ также может способствовать превращение карбида (Cr, Ti)₇C₃ в низший карбид (Cr, Ti)₂₃C₆, вызванное потерей углерода при диффузии.

Карбид (Cr, Ti)₃C₂ растворяется в расплавленной матрице со скоростью 0,4...0,7 мкм/мин. При этом проникновение атомов железа из расплава в этот карбид практически отсутствует. Карбиды

Таблица 3. Результаты определения механических свойств наплавленных слоев

| Слой | Твердость HRC | Общая микротвердость, ГПа | Прочность на сжатие, МПа |
|----------------------|---------------|---------------------------|--------------------------|
| (Cr-Ti-C)/МНМц 20-20 | 43±3 | 8,1±0,3 | 3105±5 |
| (Cr-Ti-C)/Fe-B-C | 60±2 | 10,8±0,4 | 2240±10 |

(Cr, Ti)₃C₂ сохраняются практически неизменными в течение пропитки и присутствуют в виде темных включений в эвтектике Fe-Fe₃(C, B), легированной хромом и титаном.

В структуре слоя (Cr-Ti-C)/(МНМц 20-20) на границах раздела с матрицей поверхность частиц твердого сплава не изменяется (рис. 5). Однако метод РСМА и микроюротметрические измерения подтверждают образование между наполнителем и матрицей ЗКВ (табл. 1, 2). Титан и хром из хромитанового карбида проникают в мельхиоровый расплав (рис. 6). Из расплавленного металла в твердый сплав, в основном по границам зерен, диффундирует никель и марганец. В присутствии этих элементов также облегчается диффузия меди в карбид. На границах раздела протекают процессы слабого химического взаимодействия, которые включают стадию растворения хромитанового карбида в мельхиоре со скоростью 0,2...0,6 мкм/мин.

На границе между слоями наплавочной композиции со стороны связки МНМц 20-20 дополнительно появляются кристаллы фазы на основе железа, легированные медью и никелем. Структура эвтектической связки практически не изменяется. При переходе от слоя со сплавом-связкой МНМц 20-20 к слою со сплавом-связкой Fe-B-C общая микротвердость повышается в 1,3 раза, твердость — в 1,4 раза, а прочность на сжатие снижается в 1,4 раза (табл. 3).

Обсуждение результатов. Обобщенно последовательность процессов, происходящих при про-

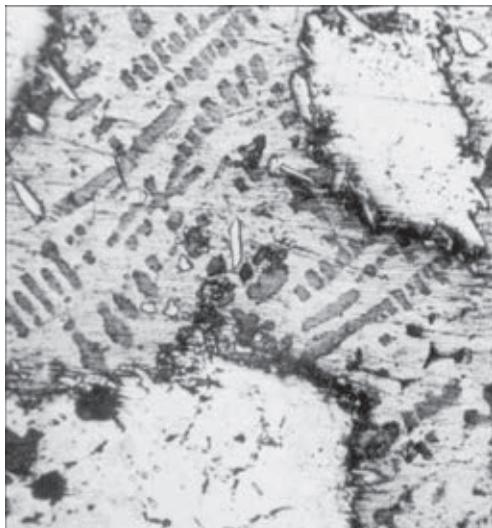


Рис. 5 Микроструктура (×200) слоя композиции (Cr-Ti-C)/(МНМц 20-20)

питке наполнителя Cr-Ti-C расплавами на медной или железной основе, можно представить следующим образом. Вначале расплавленная связка проникает в промежутки между свободно насыпанными частицами наполнителя, заполняет поры, трещины и другие дефекты. Затем происходит взаимная диффузия компонентов связки и наполнителя. В случае смачивания хромитанового карбида расплавленным мельхиором в основном наблюдается проникновение компонентов наполнителя в связку. Фазы наполнителя растворяются в мельхиоре с наименьшей скоростью. Поэтому после затвердевания композиционных материалов с матрицей на медной основе на границах раздела отсутствуют изменения структуры и только при помощи метода РСМА удастся обнаружить присутствие элементов наполнителя в матрице и наоборот.

Предел взаимного насыщения компонентами связки и наполнителя при смачивании расплавами на железной основе не достигается в течение процесса пропитки. В этом случае компоненты связки проникают в твердый сплав в гораздо большем количестве. Растворимость железа в фазе (Cr, Ti)₇C₃ хромитанового карбида в десятки раз выше, чем никеля и марганца, которые диффундируют из мельхиоровой связки. Кроме того, по сравнению

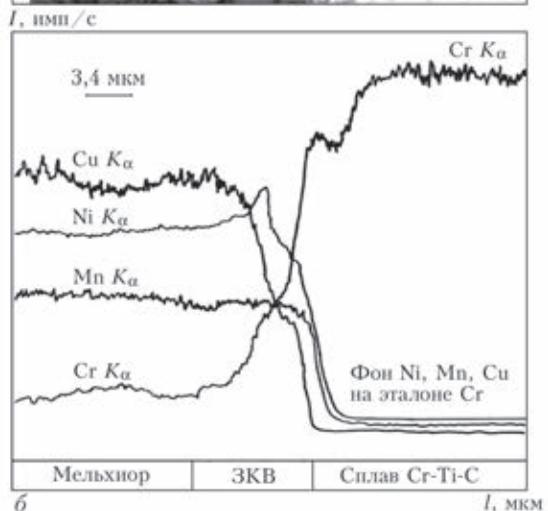
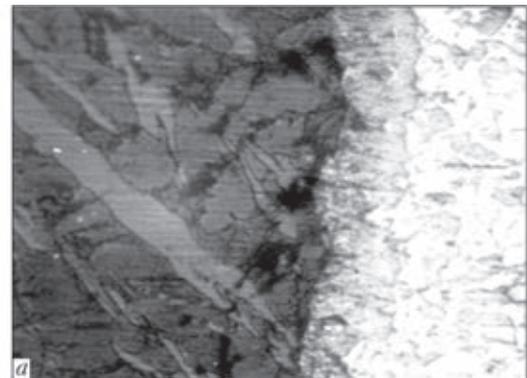


Рис. 6. Микроструктура (×200) (а) и диаграмма распределения интенсивности излучения элементов при прохождении зонда через участок границы раздела (Cr-Ti-C)/(МНМц 20-20) (б)

с мельхиором расплавленная железная связка проникает вдоль границ зерен карбида $(Cr, Ti)_7C_3$ на большую глубину и почти полностью растворяет карбиды $(Cr, Ti)_7C_3$, присутствующие в поверхностном слое наполнителя. Карбиды $(Cr, Ti)_3C_2$ растворяются в расплавленном металле с гораздо меньшей скоростью.

В жидком состоянии на поверхностях раздела между наполнителем и матрицей протекают диффузионные процессы. При последующем охлаждении вследствие ограниченной растворимости компонентов из расплава выделяются кристаллы карбидов $(Cr, Ti)_7C_3$, легированные железом. Их зарождение облегчено на поверхности нерастворившейся фазы $(Cr, Ti)_7C_3$. Оставшаяся жидкость кристаллизуется с образованием по границам зерен эвтектики $Fe-Fe_3(C, V)$, легированной хромом и титаном, вследствие обогащения расплава, соответствующего составу исходной эвтектики $Fe-Fe_2(V, C)$, углеродом, хромом и титаном при растворении хромтитанового карбида.

На границах раздела между слоями двухслойного композиционного покрытия также протекают процессы растворения и диффузии. Новые фазы появляются только в переходной зоне между слоями на медной и железной основе. Они представляют собой твердый раствор на основе железа, образующийся при охлаждении вследствие ограниченной растворимости компонентов в меди.

В заключение можно отметить, что метод печной пропитки можно использовать для наплавки

двухслойных композиций, упрочненных наполнителем одинакового состава, но различающихся составом матрицы. Исследования физико-химических процессов, протекающих при формировании границ раздела между наполнителем и матрицей в структуре наплавленных слоев, показывают перспективность применения сплава $Cr-Ti-C$ в качестве наполнителя и металлических сплавов МНМц 20-20 и $Fe-3,1\% V-0,05\% C$ в качестве связок в двухслойной композиции. Она характеризуется практически бездефектной структурой и наличием градиента механических свойств вдоль сечения. Это позволяет использовать предложенную композицию для упрочнения поверхности деталей, эксплуатирующихся в условиях неоднородного распределения температур, напряжений, деформаций и т.д.

1. А.с. 562393 СССР, МПК В 23 К 9/04, В 22 D 19/08. Способ износостойкой наплавки / И.В. Нетеса, Д.А. Дудко, Б.И. Максимович и др. – Заявл. 18.07.75; Оpubл. 08.06.1977, Бюл. № 23.
2. Пат. 96921, МПК (2011.01) В23К 35/00, С23С 28/00, С22С 29/08 (2006.01). Спосіб отримання композиційного матеріалу / О.В. Сухова, І.М. Спиридонова, В.Ф.Бутенко та ін. – Оpubл. 26.12.2011, Бюл. № 24.
3. Стабільність композиційних матеріалів / І.М. Спиридонова, А.Д. Панасюк, Е.В. Сухова, А.П. Уманський. – Днепропетровск: Свидлер, 2011. – 244 с.
4. Косолапова Т.Я. Карбиды. – М.: Металлургия, 1969. – 300 с.
5. Захаров А.М. Промышленные сплавы цветных металлов. – М.: Металлургия, 1980. – 256 с.

Поступила в редакцию 10.04.2015

Металлургия дуговой сварки и сварочные материалы / Составители: И. К. Походня, А. С. Котельчук. — К. : Академперіодика, 2012. — 526 с.



Сборник включает 120 статей сотрудников отдела исследований физико-химических процессов в сварочной дуге Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины. В нем обобщен полувековой опыт научно-исследовательской деятельности отдела. Представленные статьи охватывают широкий круг вопросов металлургии дуговой сварки плавлением и разработки сварочных материалов. Сборник может быть интересен и полезен специалистам и научно-техническим работникам, а также аспирантам и студентам вузов, изучающим проблемы металлургии дуговой сварки и разрабатывающим сварочные материалы.

По вопросам приобретения сборника просьба обращаться в редакцию журнала «Автоматическая сварка»