

Коновал В.П.

Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
м. Київ, Україна
E-mail: akwa@ukr.net

СТІЙКІСТЬ ДО АБРАЗИВНОГО ЗНОШУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ДИБОРИДУ ТИТАНУ - ХРОМУ

УДК 621.9.048.4

Методом спікання отримано композиційні матеріали системи $TiCrB_2 - (NiAlCr)$ з різним співвідношенням тугоплавкої і металевої фаз. Із розроблених матеріалів отримано електроіскрові покриття на зразках із сталі 65Г. Досліджено структуру отриманих матеріалів і покриттів, твердість та зносостійкість в умовах абразивного зношування. Вивчено вплив співвідношення тугоплавкої і металевої фази на зносостійкість матеріалу і покриття на його основі. Встановлено, що компактні матеріали мають в 1,5 - 3 рази вищу зносостійкість у порівнянні з електроіскровими покриттями на їх основі. Показано, що розроблені матеріали і покриття на їх основі з вмістом до 50 % металевої фази можуть успішно експлуатуватись в умовах абразивного зношування при навантаженнях до 2 МПа.

Ключові слова: абразивний знос, диборид титану-хрому, композиційні матеріали, кермети, електроіскрові покриття.

Вступ

Застосування тугоплавких сполук та композиційних матеріалів на їх основі є найбільш ефективним при експлуатації в умовах тертя-ковзання без мастила при високих швидкостях і навантаженнях, при абразивному спрацюванні, тобто в умовах де металеві сплави не працюють. Найбільш розповсюдженими матеріалами даного класу є тверді сплави систем $WC-Co$, $WC-TiC-Co$, $TiC-Ni-Mo$, Cr_3C_2-Ni , $TiCN-Ni$. Матеріали на основі карбиду вольфраму (WC) характеризуються високою міцністю і зносостійкістю, але мають велику щільність ($\rho \approx 15 \text{ г/см}^3$), що робить їх достатньо дорогими. Матеріали на основі тугоплавких сполук титану і хрому мають кращу жаростійкість, твердість, невелику щільність ($\rho \approx 4 - 7 \text{ г/см}^3$), але поступаються по міцності. Це пов'язано як з нижчими значеннями міцності вихідних сполук TiC , Cr_3C_2 , TiB_2 у порівнянні з WC , так і неоптимальним вибором складу металевої зв'язки. Для отримання кермета з високими міцнісними властивостями необхідно щоб металева зв'язка змочувала тугоплавку сполуку з утворенням близьких до нульових контактних кутів і при цьому активно не взаємодіяла з нею.

Перспективними в цьому відношенні є композиційні матеріали на основі дибориду титану-хрому ($TiCrB_2$). Чистий $TiCrB_2$ представляє собою твердий розчин хрому в дибориді титану. Матеріал отримують сумісним відновленням оксидів Cr_2O_3 і TiO_2 карбідом бору в середовищі водню при температурах 1800–1900°C. У порівнянні з TiB_2 і CrB_2 він має вищу твердість, зносо- та жаростійкість.

Відомі композиційні матеріали на основі $TiCrB_2$ в яких у якості металевої зв'язки використовували сплави на основі нікелю ($Ni-Mo$, $Ni-Cr$, $NiAlCr$), міді ($Cu-Ni$), заліза ($Fe-Cr$) [1 - 3]. Ці матеріали характеризуються досить високим рівнем триботехнічних властивостей в умовах тертя-ковзання без мастила, а також хорошими міцнісними властивостями.

Економічно обґрунтованим і достатньо ефективним є використання композиційних матеріалів на основі $TiCrB_2$ для напилення покриттів [4 - 6]. Для експлуатації в умовах абразивного зношування покриття повинно мати високу твердість контактуючої поверхні та міцність як самого покриття, так і міцність зчеплення з основою [7]. В цьому відношенні значний інтерес представляють електроіскрові покриття. При електроіскровому легуванні на границі контакту відбувається утворення мікрочастин, в якій переміщується матеріал основи і покриття, тим самим формується проміжний шар. При подальшому легуванні із збільшенням товщини покриття кількість металевої фази зменшується, а в поверхневому шарі концентрується найбільша кількість тугоплавкої фази [6].

Постановка проблеми

Серед композиційних матеріалів на основі дибориду титану-хрому одними з найбільш перспективних є матеріали системи $TiCrB_2-(NiAlCr)$. Вони дуже добре зарекомендували себе при роботі в умовах тертя ковзання без мастила, як в компактному виді, так і у виді електроіскрових покриттів. Зносостійкість розроблених компактних матеріалів наближається до твердих сплавів ВК, а покриття на їх основі мають вищу зносостійкість, ніж покриття із стандартних твердих сплавів. Враховуючи це, дані матеріали і покриття є також перспективними для роботи в умовах абразивного зношування.

Метою даної роботи було дослідити зносостійкість в умовах абразивного зношування композиційних матеріалів та електроіскрових покриттів на основі дибориду титану-хрому в залежності від співвідношення тугоплавкої і металевої складової.

Методика і матеріали досліджень

Композиційні матеріали та електроди для електроіскрового легування отримували шляхом пресування із порошкової шихти зразків необхідних форми і розмірів з послідуочим їх спіканням у вакуумі.

Електроіскрові покриття наносили на зразки із сталі 65Г. Режимні параметри процесу легування знаходились в межах: тривалість імпульсу $t_{имп} = 20 - 170$ мкс, енергія імпульсу $E_{имп} = 0,045 - 0,61$ Дж, тривалість напилення $\tau = 2 - 3$ хв/см². Для кожного матеріалу режими були вибрані індивідуально з метою отримання покриттів з оптимальними характеристиками (максимальна товщина і суцільність, мінімальна шорсткість). Для дослідження структури використовували метод оптичної мікроскопії. Твердість вимірювали методом Віккерса при навантаженні 10 Н.

Випробування на стійкість до абразивного зношування проводили на машині тертя, яка використовується для порівняльної оцінки зносостійкості матеріалів і покриттів при терті в присутності вільного абразиву. Даний метод визначення зносостійкості співпадає з польським стандартом [8] і близький до американського методу по стандарту АСТМ С 6585. Сутність методу полягає в тому, що випробовуваний зразок розміром 30 × 30 мм притискається резиновим роликком діаметром 50 мм, при обертанні якого в зону контакту подається вільний абразив із бункера. Зусилля притискування регулювалось навантаженням, швидкість подачі абразивних часток – дозатором. Випробування проводили при швидкості ковзання 0,2 м/с і навантаженнях $P = 0,5 - 2$ МПа. В якості абразиву використовували кварцовий пісок (SiO₂) зернистістю 120 - 160 мкм. Знос вимірювали ваговим методом з точністю 0,0001 г. Перед зважуванням зразки обезжирювали і просушували.

Результати досліджень і обговорення результатів

Серед матеріалів на основі дибориду титану-хрому перспективними для електроіскрового легування є матеріали системи TiCrB₂-(NiAlCr), які характеризуються високою зносостійкістю в умовах тертя-ковзання без мастила [5, 6]. Для випробовувань методом спікання були отримані композиційні матеріали системи TiCrB₂-(NiAlCr) з різним співвідношенням тугоплавкої і металевої фаз, а також зразки із стандартного твердого сплаву ВК6. Із отриманих матеріалів були нанесені електроіскрові покриття на зразки із сталі 65Г. Для отриманих матеріалів і покриттів було визначено щільність та твердість (табл. 1).

Таблиця 1

Склад та властивості досліджуваних матеріалів і покриттів із них

Назва матеріалу	Склад матеріалу, (% об.)		Відносна щільність компактного матеріалу, %	Твердість HV ₁₀ , ГПа		Товщина покриття, мкм
	TiCrB ₂	NiAlCr		матеріалу	покриття	
ТВ25	75	25	97	22,5	16,8	230
ТВ50	50	50	98	15,1	12,4	350
ТВ75	75	25	98	11,3	9,8	380
ВК6	WC – 6 мас. % Co		96	14,5	11,6	170

Отримані матеріали мають гетерофазну мікроструктуру з рівномірним розподілом фаз (рис. 1, а). Зерна TiCrB₂ утворюють конгломерати розміром 7 - 15 мкм, мікротвердість яких становить 28 - 33 ГПа, а склад близький до вихідного [1]. Навколо зерен тугоплавкої фази знаходиться металевий сплав, мікротвердість якого становить 4 - 6 ГПа. На рис. 1 представлено мікроструктуру матеріалу ТВ25, але для матеріалів ТВ50 і ТВ75 вона аналогічна. Хоча із збільшенням кількості металевої фази розміри зерен TiCrB₂ менший і відсутні їх конгломерати.

Покриття мають дрібнодисперсну структуру майже без пор і тріщин з якісним адгезійним контактом із матеріалом основи (рис. 1, б). Для порівняння також були отримані покриття із стандартного твердого сплаву ВК6. В залежності від напилуваного матеріалу і основи покриття мають різні товщини і значення твердості [5, 6]. Із збільшенням металевої фази в матеріалі легуючого електрода твердість покриття знижується, а товщина збільшується (табл. 1). Шорсткість покриттів ненабагато збільшується із збільшенням кількості металевої фази, але оскільки всі зразки перед випробуванням шліфувались на наждачному папері P120–P2500 (SiC), тому кількісно показники шорсткості необроблених покриттів не визначались. Суцільність покриттів становить більше 80 %.

Абразивне спрацювання деталей машин та механізмів можливе внаслідок контакту з абразивом (лапи культиваторів, лемеші плугів, поверхні транспортерів) або в результаті потрапляння абразивних часток в зону контакту спряжених деталей (направляючі, з'єднувачі, вали і втулки сільськогосподарського обладнання), що є значно жорсткішими умовами роботи.

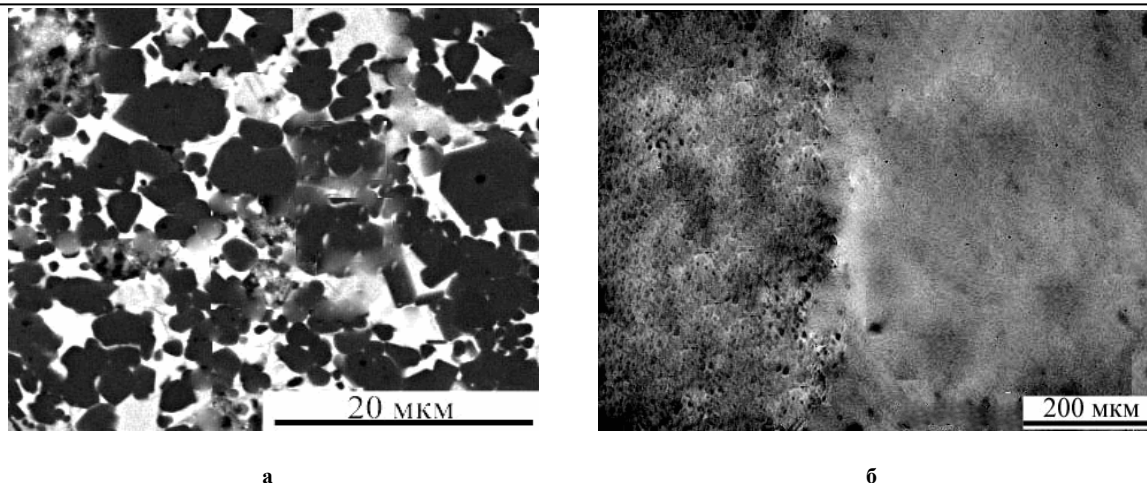


Рис. 1 – Мікроструктури композиційного матеріалу ТВ25 (а) та електроіскрового покриття на його основі (б)

В таких умовах важливе значення мають навантаження на контактуючі поверхні та швидкість їх переміщення. Використовувана в даній роботі схема випробувань передбачає прикладення навантаження на поверхню зразка, а в зону контакту подається абразив. Швидкість обертання ролика встановлюємо 0,2 м/с, оскільки при такій швидкості забезпечується рівномірна і постійна подача абразиву в зону тертя. При збільшенні швидкості обертання інтенсивність зношування практично не змінюється. Також більшість деталей працюючих в подібних умовах мають невисокі швидкості переміщення (до 1 м/с). Значно більший вплив на зносостійкість має питомий тиск в зоні тертя. При малому тиску зношування може взагалі не відбуватись або бути мізерно малим, а при занадто великому буде відбуватись катастрофічно швидко спрацювання. В таких умовах оцінити потенціал матеріалів і покриттів та порівняти їх між собою неможливо. Тому нам важливо визначити діапазон навантажень, в яких використання розроблених матеріалів і покриттів є найбільш ефективним.

При навантаженні 0,5 МПа компактні матеріали ВК6 і ТВ25, а також покриття із них мають практично однакові значення зносу (рис. 2). Із збільшенням навантаження інтенсивність зношування зростає, але для компактних матеріалів значно повільніше, ніж для покриттів. Для матеріалів із збільшенням навантаження до 1 МПа інтенсивність зношування практично не змінюється, тоді як для покриттів зростає майже в 2 рази. В цілому, навантаженнях до 1 - 1,5 МПа для покриттів і 2 МПа для компактних матеріалів є допустимими.

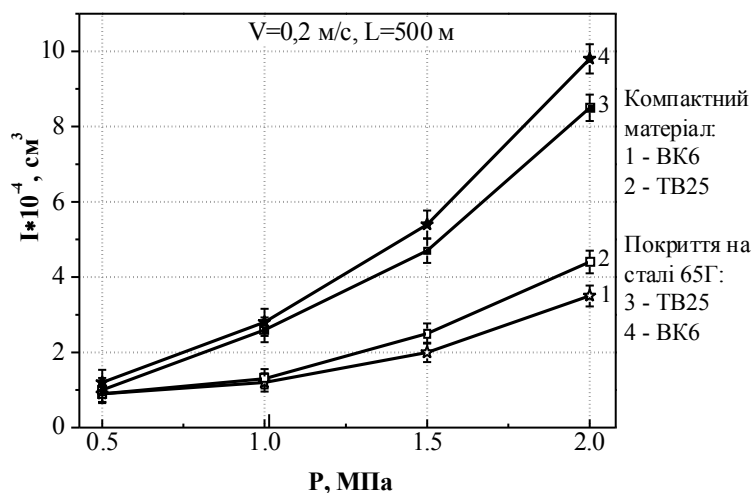


Рис. 2 – Залежність інтенсивності зносу композиційних матеріалів і покриттів із них від навантаження

Подальші дослідження впливу дистанції тертя (тривалості експлуатації) на інтенсивність зношування будемо проводити при $P = 1 \text{ МПа}$. В результаті проведених випробувань було встановлено, що із збільшенням кількості металевої зв'язки в матеріалі його стійкість до абразивного зношування знижується. При вмісті в матеріалі $\geq 50 \%$ твердої фази (TiCrB_2) матеріал зберігає достатньо високий рівень зносо-

стійкості. При переході від кермету до металокерамічного (дисперсно зміщеного) матеріалу відбувається значне зниження зносостійкості, як компактних матеріалів, так і покриттів із них (рис. 3).

Не дивлячись на те, що найвищу твердість має матеріал ТВ25, по зносостійкості він все ж поступається твердому сплаву ВК6 (рис. 3). Це пов'язано з більш високими міцністими властивостями сплаву ВК6 та особливостями механізму зношування в застосованих умовах випробувань. Абразивне спрацювання матеріалу можна розглядати як дію твердих часток на поверхню контактуючої деталі (процес тертя твердих часток по поверхні деталі). В деяких випадках, частинки можуть ковзати по поверхні контакту, викликаючи їх пластичну деформацію або проникати в об'єм матеріалу переміщуючись разом з ним, зминаючи і руйнуючи макрооб'єми матеріалу. Інтенсивність абразивного руйнування залежить від твердості, розмірів і форми абразивних часток. Механізм спрацювання матеріалу залежить від співвідношення твердості абразиву до твердості випробовуваного матеріалу (H_{ab}/H_m) [9].

Враховуючи, що твердість абразивних часток близька до твердості випробовуваних матеріалів, то ймовірно одночасне протікання обох механізмів зношування. Домінування ж того, чи іншого механізму визначається механічними властивостями матеріалу, тому в даних умовах бажано досягти оптимального поєднання твердості і міцності матеріалу. Матеріали з високими значеннями твердості є досить крихкими, що може приводити до утворення тріщин, та крихкого руйнування поверхневих шарів, особливо при наявності ударних навантажень. При низьких значеннях твердості матеріал буде інтенсивно деформуватись і виноситись абразивними частками.

Зі збільшенням дистанції тертя інтенсивність зношування всіх розроблених композиційних матеріалів залишається постійно, про що свідчить лінійний характер графіків кінетики зносу (рис. 3). Тобто механізм зносу на дистанції тертя 0 - 1000 м ($t = 0 - 83$ хв) не змінюється.

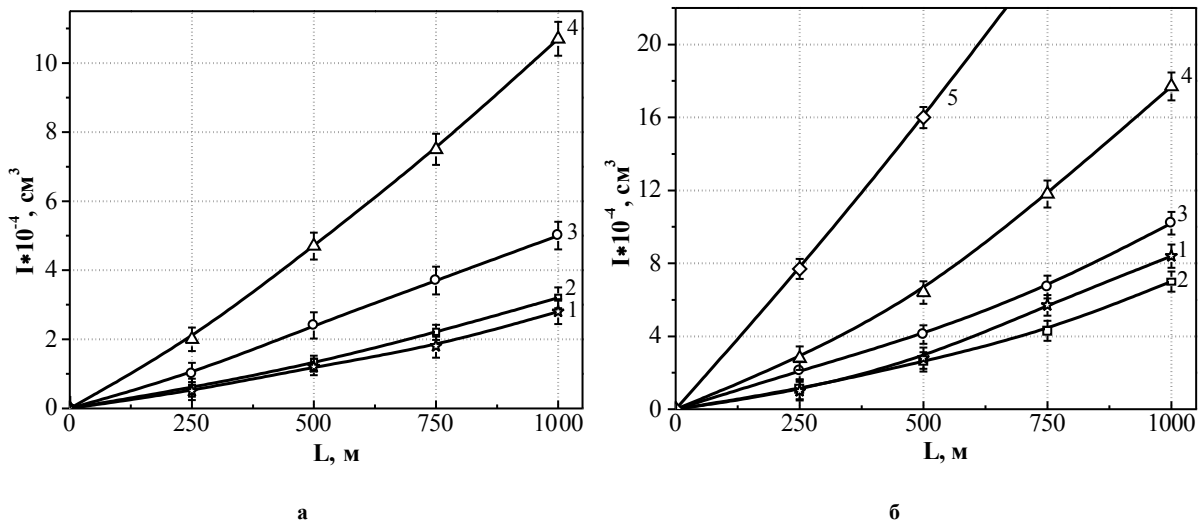


Рис. 3 – Кінетика абразивного зносу композиційних матеріалів (а) та покриттів із них (б) при навантаженні $P = 1$ МПа і швидкості тертя $V = 0,2$ м/с:

- 1 – ВК-6;
- 2 – ТВ25;
- 3 – ТВ50;
- 4 – ТВ75;
- 5 – сталь 65Г

Зносостійкість компактних матеріалів виявилась в 1,5 - 3 рази вищою у порівнянні з електроіскровими покриттями із них (рис. 3, б). Це пов'язано з тим, що при електроіскровому легуванні досить складно відтворити структуру і властивості вихідного матеріалу. Покриття мають нижчі значення твердості (табл. 1) та щільності, ніж вихідний матеріал отриманий методами порошкової металургії, тому відповідно й мають нижчу зносостійкість. Причому така закономірність характерна для більшості матеріалів і покриттів із них. У порівнянні із зразком загартованої сталі 65 Г без покриття, що широко застосовується для виготовлення землеобробного обладнання, зразки з покриттями мають суттєву перевагу, підтверджуючи ефективність їх використання. Порівнюючи покриття між собою, слід відмітити, що найкращу зносостійкість мають покриття із матеріалу ТВ25, потім ВК6, ТВ50 і ТВ75, тоді як при випробуванні компактних матеріалів найвищу зносостійкість мав твердий сплав ВК6. Це означає, що із розроблених матеріалів можна отримувати електроіскрові покриття із кращими якісними характеристиками (міцність, суцільність, твердість, товщина), ніж із сплаву ВК6. Тому при виборі матеріалу для нанесення зносостійких покриттів рівень його механічних і триботехнічних властивостей не є визначальним. Для

отримання якісних покриттів слід також враховувати ерозійну стійкість матеріалу, електропровідність, коефіцієнти термічного розширення, характер взаємодії з матеріалом основи, тощо.

Кінетичні криві зносу покриттів (рис. 3, б), на відміну від компактного матеріалу (рис. 3, а), поступово приймають параболічний вид. Тобто, із збільшенням дистанції тертя, інтенсивність зношування повільно збільшується. Хоча таке збільшення не носить критичного характеру, а відбувається внаслідок накопичення мікроцарапин та інших пошкоджень і може бути пов'язане з меншою міцністю покриття ніж компактного матеріалу. Але в цілому, отримані значення зносостійкості показали, що в даних умовах експлуатації, як компактні матеріали, так і покриття із них можуть успішно використовуватись.

Висновки

Проведені дослідження показали, що розроблені композиційні матеріали системи $TiCrB_2$ –(NiAlCr) та електроіскрові покриття на їх основі характеризуються порівняно високим рівнем зносостійкості в умовах абразивного зношування. Із збільшенням кількості металевої зв'язки в матеріалі його зносостійкість не лінійно знижується. При вмісті до 50 % металевої зв'язки як матеріал, так і покриття зберігають порівняно високу зносостійкість. Компактні матеріали мають кращу зносостійкість в порівнянні з покриттями, що пов'язано з кращими їх твердістю, міцністю та щільністю. Але все ж покриття досить ефективно захищають сталь, збільшуючи її зносостійкість в 2–5 разів. При використанні матеріалу для нанесення покриття поряд з його властивостями в компактному вигляді важливим є можливість формування покриття з високим рівнем міцнісних властивостей.

Розроблені композиційні матеріали і покриття на їх основі є перспективними для захисту деталей, працюючих в абразивному середовищі при навантаженнях до 2 МПа.

Література

1. Konoval V.P. Structure and properties of titanium-chromium diboride composites / V.P. Konoval, V.Zh. Shemet, B. Grushko, et. al. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2012. – Vol.51. – No.7–8. – P.429–436.
2. Козина Г.К. Наполнитель композиционного наплавочного износостойкого материала на основе диборида титана-хрома / Г.К. Козина, И.Г. Прихно, И.Я. Дзыкович, С.А. Артемюк // Сверхтвердые материалы.– 1996. – №3.– С. 14-21.
3. Evtushok T.M. Tribological properties of composite materials based on refractory titanium compounds / T.M. Evtushok, O.N. Grigor'ev, A.D. Kostenko, et al. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2005. – Vol.44. – No.7–8. – P.353–357.
4. Konoval V.P. Formation of electric-spark coatings from composite materials based on titanium-chromium carbide and diboride / V.P. Konoval, O.P. Umanskii, A.D. Panasyuk, et al. // Journal of Superhard Materials. – 2009. – Vol.31. – No.4. – P.274–280.
5. Konoval V.P. Effect of the chemical composition of electrode materials and deposition parameters on the properties of electrospark-deposited coatings. I. Mass transfer rate and coating composition / V.P. Konoval, O.P. Umanskii, A.D. Panasyuk, O.F. Lukyanchuk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2014. – Vol.53. – No.1–2. – P.31–39.
6. Konoval V.P. Effect of the chemical composition of electrode materials and deposition parameters on the properties of electrospark-deposited coatings. II. Coating hardness and wear resistance / V.P. Konoval, O.P. Umanskii, O.D. Kostenko, I.S. Martsenyuk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2014. – Vol.53. – No.3–4. – P.210–218.
7. Linmin Wu. Abrasive Resistant Coatings – A Review / Linmin Wu, Xingye Guo, Jing Zhang // Lubricants. – 2014. – Vol.2. – P.66–89.
8. Кашеев В.Н. Абразивное разрушение твёрдых тел. Наука, 1970. – 246 с.
9. Khrushchov M. M. Principles of abrasive wear. // Wear. – 1974. – Vol.28. – P.69–88.

Поступила в редакцію 15.01.2015

Konoval V. P. Abrasive wear-resistance of composite materials and coatings on titanium-chromium diboride based.

Composites of TiCrB₂–(NiAlCr) systems with different ratio of refractory and metal phase have been produced by sintering. The coatings on the base of TiCrB₂–(NiAlCr) composites were electrospark method deposited on 65G steel. The structure, mechanical and tribotechnical properties of the composites and coatings have been studied. The obtained composites have heterophase fine structure with uniform phase distribution, high hardness (HV11–23 GPa) and wear-resistance under abrasive wear conditions. It was determined that wear-resistance of coatings is 30 to 60 % lower than of the initial compact material. It is due to that the coatings have been lower hardness (HV9–17 GPa). This results from the formation of ultrafine coating microstructure and partial mixing of the coating and substrate materials. The wear resistance of the composites and coatings improves with a higher amount of the refractory phase in their composition. In general, the wear rates are quite low and testify that composite materials and electrospark-deposited coatings which consist over 50 % of refractory phase are suitable for the operating under abrasive wear conditions at loads up to 2 MPa.

Key words: abrasive wear, titanium-chromium diboride, composite materials, cermets, electrospark-deposited coatings.

References

1. V.P. Konoval, V.Zh. Shemet, B. Grushko, et. al. Structure and properties of titanium-chromium diboride composites, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2012, Vol.51, No.7–8, pp.429–436.
2. G.K. Kozina, I.G. Prikhno, I.Ya. Dzykovich, S.A. Artemyuk. Napolnitel' kompozitsionnogo naplavochnogo iznosostoyikogo materiala na osnove diborida titana-khroma, *Sverkhtverdye materialy*, 1996, No. 3, pp. 14–21.
3. T.M. Evtushok, O.N. Grigor'ev, A.D. Kostenko, et al. Tribological properties of composite materials based on refractory titanium compounds, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2005, Vol.44, No.7–8, – pp.353–357.
4. V.P. Konoval, O.P. Umanskii, A.D. Panasyuk, et al. Formation of electric-spark coatings from composite materials based on titanium-chromium carbide and diboride, *Journal of Superhard Materials*, 2009, Vol.31, No.4, pp.274–280.
5. V.P. Konoval, O.P. Umanskii, A.D. Panasyuk, O.F. Lukyanchuk. Effect of the chemical composition of electrode materials and deposition parameters on the properties of electrospark-deposited coatings. I. Mass transfer rate and coating composition, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2014, Vol.53, No. 1–2, P.31–39.
6. V.P. Konoval, O.P. Umanskii, O.D. Kostenko, I.S. Martsenyuk. Effect of the chemical composition of electrode materials and deposition parameters on the properties of electrospark-deposited coatings. II. Coating hardness and wear resistance, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2014, Vol.53, No.3–4, pp.210–218.
7. Linmin Wu, Xingye Guo, Jing Zhang. Abrasive Resistant Coatings – A Review, *Lubricants*, 2014, Vol.2, pp.66–89.
8. Kashev V.N. *Abrazivnoe razrushenie tverdykh tel*. Nauka, 1970. 246 p.
9. Khrushov M.M. Principles of abrasive wear, *Wear*, 1974, Vol.28, pp.69–88.