

УДК 621.359.3+546.76.261

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЗНОСОТРИВКИХ ПОКРИВІВ З КАРБІДУ ТИТАНУ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОФОРЕТИЧНОГО ОСАДЖЕННЯ

Г. А. БАГЛЮК, Л. М. АПІНІНСЬКА, Н. М. ВЕРГЕЛЕС,
Н. О. УСЬКОВА, О. В. БЕЗДОРОЖЕВ

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Подано результати дослідження можливостей застосування методу електрофоретичного осадження для одержання зносотривких покриттів на основі карбіду титану, а також залежності виходу осаду від технологічних режимів процесу. Показано, що адгезійно міцний карбідтитановий покриття на сталевій основі можна отримати шляхом рідкофазного спікання електрофоретичного осаду за умови введення до складу покриття нікель-фосфорного підшару евтектичного складу.

Ключові слова: електрофоретичне осадження, карбід титану, підшар, покриття, електроліт, суспензія, спікання.

Розвиток сучасного машинобудування тісно пов'язаний із вирішенням проблеми суттєвого підвищення надійності та довговічності машин і механізмів через створення нових конструкційних матеріалів, здатних витримувати значні навантаження, чинити опір зносу за різних умов експлуатації. Одним з ефективних і доступних шляхів вирішення цієї задачі є формування на робочій поверхні деталей багатофункціональних захисних покриттів. Покриття, беручи на себе частину функціональних властивостей деталі (зносотривкість, контактну міцність тощо), можуть знижувати вимоги до характеристик матеріалу основи та загальну собівартість деталі в цілому.

До групи найперспективніших зносотривких матеріалів, які успішно використовують для нанесення покриттів, належать сплави на основі карбідів та боридів тугоплавких металів [1]. Найширше застосовують методи хіміко-термічного поверхневого легування, які забезпечують отримання якісних дифузійних покриттів.

Водночас з розвитком нових матеріалів для покриттів вдосконалюються також і методи та способи їх формування. Вельми цікаві перспективи в цьому технологічному напрямку відкриває метод електрофоретичного осадження (ЕФО), який відрізняється високою продуктивністю та рівнотовщинністю шару покриття [2–4]. Ця технологія базується на реалізації направленої руху зважених у рідині твердих частинок під дією електричного поля за дотримання відповідних умов, завдяки чому формуються покриття із прогнозованим складом і властивостями. Ефективним цей метод є не тільки через універсальні технологічні можливості отримання покриттів з різних матеріалів та їх комбінації на поверхнях будь-якої складної форми, але й через низьку собівартість технології, яка не вимагає використання складного обладнання [2].

Мета роботи – дослідити можливості застосування методу електрофоретичного осадження для одержання зносотривких покриттів на основі карбіду титану.

Методика експерименту. Успішність нанесення високоякісних електрофоретичних покриттів значною мірою залежить від складу та якості вихідної суспен-

зії, яка повинна бути стійкою за якістю та складом і не змінюватися під час накладання електричного поля.

Попередні результати показали, що найефективнішими складниками електроліту для суспензії може бути суміш азотнокислого алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ та пропілового спирту. Але через низьку порівняно з водою розчинність солі в спирту для виготовлення електроліту водний розчин $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (з концентрацією 1 mol/l) розбавляли пропіловим спиртом у співвідношенні 10:1.

Важливою для оптимізації складу суспензії є оптимальна дисперсність частинок матеріалу, що осаджуються, оскільки занадто великі частинки не можуть бути утримані електростатичними силами у зваженому стані і, випадаючи в осад, не беруть участь у формуванні покритву, а надто дрібні, порівнянні за розміром з радіусом іонної оболонки, унаслідок гальмівного ефекту останньої характеризуються малою електрофоретичною рухливістю. Важливе значення має природа частинок: що вища щільність матеріалу, то менший оптимальний розмір. Для карбіду титану оптимальними з погляду стійкості суспензії та ефективності електрофоретичного осадження можна вважати розміри частинок в інтервалі 10...15 μm . Гранулометричний склад порошку TiC, отриманий за результатами фотоседиментаційного аналізу, такий: 20 μm – 5,5 mass.%; 15 μm – 44,5 mass.%; 10 μm – 24 mass.%; 9 μm – 11,6 mass.%; 7 і 5 μm – 6 mass.%; 4 μm – 0,4 mass.%; 3 μm – 0,25 mass.%; < 2 μm – 2 mass.%.

Суттєво впливає на ефективність ЕФО електропровідність як електроліту, так і його суспензії з дисперсними твердими частинками, оскільки частинки тугоплавкого сплаву (TiC) адсорбують іони Al^{3+} , здобуваючи при цьому позитивний поверхневий заряд, під дією якого навколо кожної частинки виникає оболонка іонів NO_3^- . Адсорбційний механізм формування подвійного електричного шару підтверджується тим, що після введення порошку карбіду титану електропровідність пропілового спирту зменшується, оскільки частина іонів виявляється зв'язаною з твердими частинками і не бере участь у переносі електричного струму. Залежність електропровідності електроліту та його суспензії з карбідом титану від концентрації азотнокислого алюмінію наведена в таблиці. Як бачимо, електропровідність як вихідного електроліту, так і суспензії на його основі підвищується зі збільшенням концентрації $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Питома електропровідність вихідного електроліту та суспензії пропіловий спирт + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ + TiC

Концентрація $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в електроліті ($C \cdot 10^{-4}$), mol/l	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0
Питома електропровідність електроліту (пропіловий спирт – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) ($\mu_0 \cdot 10^5$), $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	0,59	0,70	0,82	0,91	1,12	1,33	1,52
Питома електропровідність суспензії ($\mu \cdot 10^5$), $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	0,32	0,42	0,53	0,61	0,76	0,93	1,07

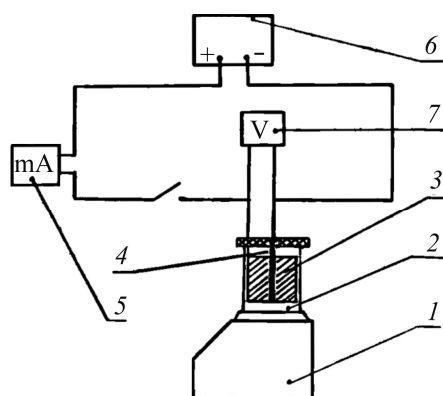
Крім рідини-носія, дисперсної фази і електроліту, у суспензію необхідно ввести в'язуче, роль якого полягає в підвищенні міцності отриманого електрофоретичного осаду. Як в'язуче для вихідної суспензії обрали шелак [5]. Його переваги: добра розчинність у пропіловому спирту, поліпшена еластичність і механічна міцність отриманого покритву, за подальшої термічної обробки він легко і повністю видаляється з покритву, практично не залишаючи будь-яких продуктів розкладу.

Таким чином, для реалізації ЕФО запропонували склад суспензії з таким співвідношенням компонентів (mass.%): пропіловий спирт – 150...160, карбід титану – 140...150, азотнокислий алюміній – 0,02...0,03, шелак – 0,4...0,6.

Осадження карбідо-титанового електрофоретичного покриття виконували в скляному циліндричному контейнері з коаксіальним розташуванням електродів (рис. 1). Як катод використовували сталевий стрижень $\varnothing 1$ см, анод – нікелевий циліндр $\varnothing 3,6$ см. Джерелом постійної напруги служив стабілізований випрямляч типу УИП-1.

Рис. 1. Принципова схема установки для ЕФО карбіду титану: 1 – магнетна мішалка; 2 – скляний контейнер; 3 – нікелевий циліндр; 4 – сталевий стрижень; 5 – самописний міліамперметр; 6 – випрямляч струму; 7 – вольтметр.

Fig. 1. Scheme of the equipment for electrophoretic deposition (EPD) of titanium carbide: 1 – magnetic mixer; 2 – glass container; 3 – nickel cylinder; 4 – steel rod; 5 – recording milliammeter; 6 – rectifier; 7 – voltmeter.



Перед початком роботи приготувану суспензію ретельно перемішували за допомогою магнетної мішалки (під час осадження не перемішували). Напруженість поля коливалася в діапазоні 5...40 kV/m.

Вихід електрофоретичного осаду розраховували як відношення приросту ваги до площі електроду, визначеної за результатами вимірювання висоти нанесеного шару. Електрод з осадом карбіду титану після вилучення з контейнера висушували на повітрі і зважували з точністю до 0,2 mg.

Результати дослідження виходу осаду m карбіду титану залежно від напруженості електричного поля E та тривалості осадження τ за постійних напруги і щільності струму наведені на рис. 2.

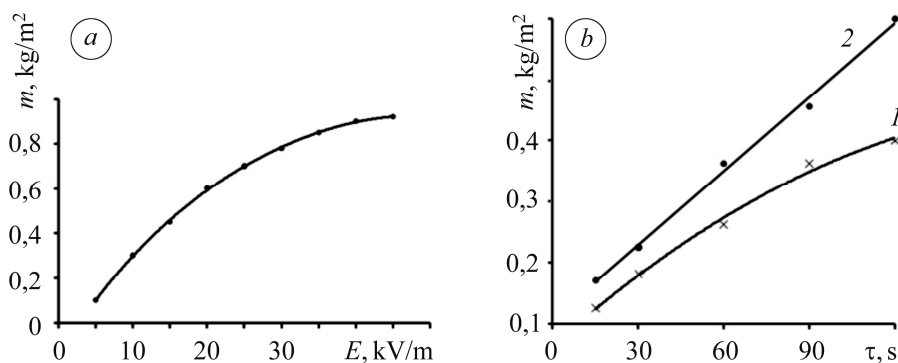


Рис. 2. Залежність виходу осаду карбіду титану під час ЕФО від напруженості поля (a) та тривалості осадження (b) за постійних напруги (1) і щільності струму (2).

Fig. 2. Dependence of titanium carbide precipitation yield under EPD on the field strength (a) and duration of precipitation (b) at constant field strength (1) and constant current density (2).

Аналіз результатів (рис. 2a) вказує на монотонний характер залежності виходу осаду від напруженості поля, причому за напруженості, що перевищує

25...30 kV/m швидкість росту осаду сповільнюється, що можна пояснити протіканням побічних електрохімічних процесів, зокрема розкладанням дисперсного середовища, яке супроводжується виділенням газів, інтенсивність якого зростає з ростом напруженості.

Залежність виходу осаду карбіду титану від тривалості осадження (рис. 2b) характеризується уповільненням інтенсивності осадження в часі за постійної напруги і одночасного зменшення щільності струму (крива 1). В разі компенсації цього зменшення вихід осаду зростає практично пропорційно тривалості осадження (крива 2). Однак необхідно брати до уваги, що значне підвищення напруженості поля призводить до інтенсивного газовиділення і погіршення якості осаду. Тому оптимальними є напруженість поля ~110... 140 V/cm і час витримки ~2...3 min.

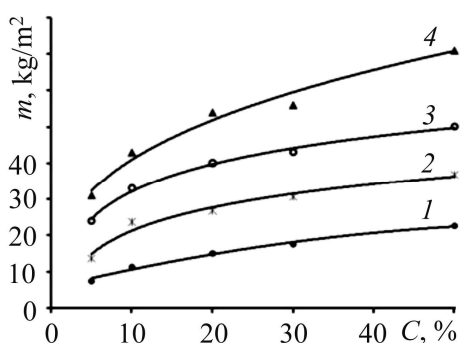


Рис. 3. Залежність виходу осаду від концентрації дисперсної фази в суспензії за напруженості поля: 1 – 60 V/cm; 2 – 120; 3 – 180; 4 – 240 V/cm.

Fig. 3. Dependence of precipitation yield from dispersed phase concentration in the suspension for the field strength: 1 – 60 V/cm; 2 – 120; 3 – 180; 4 – 240 V/cm.

На рис. 3 подана залежність виходу осаду m від концентрації C дисперсної фази суспензії. Зі збільшенням концентрації порошку майже в 10 разів вихід осаду зростає приблизно у 2 рази.

Повний цикл нанесення зносо-травних покриттів з використанням ЕФО передбачає поряд з власне операцією осадження виконання подальшої термічної обробки для припікання електрофоретичного покриття до металевої підложки, що мало б забезпечити необхідну адгезійну міцність покриття. Однак результати дослідження властивостей покриттів з карбіду титану, нанесених безпосередньо на сталь Ст.3 та спечених у вакуумній печі за температури 1200°C упродовж 15 min, показали вкрай низьку адгезійну міцність матеріалу покриття та його високу пористість, що обумовлено низькотемпературним твердофазним режимом термічної обробки.

З огляду на це ефективніше зміцнювати рідкофазним спіканням.

Для активації спікання ЕФО карбідних покриттів та підвищення адгезійної міцності перед електрофоретичним осадженням карбіду титану на матеріал основи наносили нікель-фосфорний перехідний прошарок. Під час вибору складу матеріалу прошарку брали до уваги те, що згідно з бінарною діаграмою стану системи Ni-P [6] сплав з 10...15 mass.% фосфору плавиться за температури 1173... 1193 K. Нікель-фосфорний сплав, який містить від 3 до 10 mass.% фосфору, отриманий шляхом хімічного відновлення солі нікелю гіпофосфітом натрію.

Хімічне нікелювання дослідних зразків виконували в розчині такого складу (g/l): нікель сірчаноокислий – 30, гіпофосфіт натрію – 20, натрій оцтовокислий – 20, натрій лимоннокислий – 15, глікокол – 30, температура ванни 93...95°C, рН 5...5,5, тривалість – 1 h. Хімічно відновлений нікель-фосфорний підшар має шарувату аморфну структуру, яка за подальшої термообробки перетворюється в кристалічну з появою двох фаз: насиченого розчину фосфору в нікелі і фосфіду нікелю Ni₃P [7]. Товщина нікель-фосфорного підшару 8...20 μm.

Під час спікання електрофоретичного покриття, нанесеного на відповідний підшар, у вакуумі за температури 1390°C з'являється рідка фаза, якою просочується пористий карбідний каркас, що сприяє його інтенсивній усадці завдяки ка-

пілярним силам і перекристалізації осажджуваного матеріалу. Одночасно відбувається взаємодія покритву з поверхневими силами основи, утворюється дифузійна перехідна зона та зростає адгезія покритву до основи.

Карбідотитановий покритв з нікель-фосфорним підшаром (рис. 4) містить такі шари:

– карбідотитановий, який складається з дисперсних зерен мікротвердістю 4,5...4,7 GPa, в якому спостерігають скупчення світлих плям мікротвердістю до 10...11 GPa (рис. 4a);

– перехідна зона – перліт мікротвердістю 3,2...3,3 GPa і яскраво виражена сітка фериту (рис. 4b);

– пластинчатий перліт і зародження несучільної феритної сітки на межах зерен аустеніту з мікротвердістю ~ 1,5 GPa (рис. 4c).

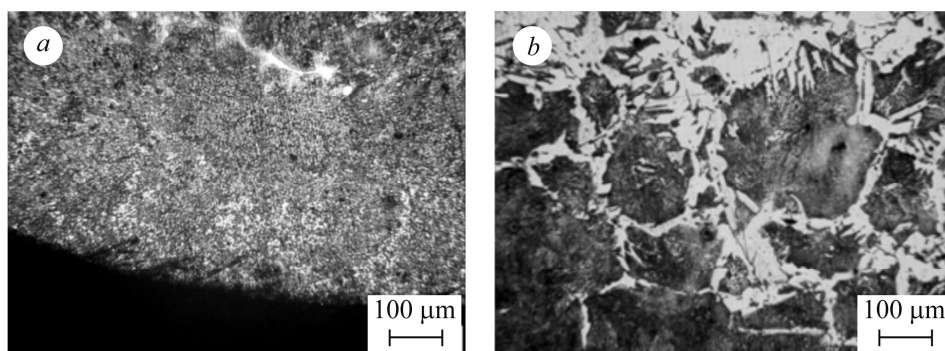


Рис. 4. Мікроструктура шарів покритву з карбиду титану на армко-залізі, отриманого електрофорезом, $T_{\text{sin}} = 1390^{\circ}\text{C}$, час витримки – 10 min: *a* – карбід титану; *b* – перехідна зона; *c* – зона контакту перехідної зони з матеріалом основи.

Fig. 4. Microstructure of the titanium carbide coating layer on armco-iron obtained by electrophoresis, $T_{\text{sin}} = 1390^{\circ}\text{C}$, exposure time – 10 min: *a* – titanium carbide; *b* – transition zone; *c* – zone of contact with transition zone of the substrate material.

Пористість покритву, отриманого з використанням нікель-фосфорного підшару та спеченого за вказаної температури, не перевищувала 2%.

Таким чином, інтенсивну усадку і утворення щільного покритву TiC спостерігали тільки за умови попереднього хімічного нікелювання. Активація полягає в тому, що за плавлення отриманого нікель-фосфорного підшару з'являється рідка фаза, змочуються тверді частинки, що знаходяться поблизу сталеві основи, і полегшується взаємодія між ними. Цей процес, розпочавшись у глибині ЕФО, поступово поширюється на всю його товщину. У результаті розчинення нікелю і фосфору в розплаві збільшується об'єм рідкої фази і зменшується в'язкість розплаву. Завдяки цьому стає можливим ущільнення електрофоретичного осаду і закріплення його на сталевій поверхні без механічного обтиснення, а лише за допомогою спікання за температури 1390°C.

Активувальна дія підшару, отриманого хімічним відновленням, який містить Ni та P, підтверджується тим, що під час отримання гальванічним способом підшару, який містить виключно Ni, термообробка ЕФО проходить без появи рідкої фази і ущільнення осаду з TiC практично не відбувається.

ВИСНОВКИ

Таким чином, наведені результати свідчать про доцільність та ефективність використання методу електрофоретичного осадження для отримання високозносоотривких покриттів з карбїду титану на залізовуглецевих сплавах. Показано, що адгезійно міцний карбїдотитановий покриття на сталевій основі можна отримати шляхом рідкофазного спікання електрофоретичного осаду без механічного ущільнення за умови введення до складу покриття нікель-фосфорного підшару евтектичного складу шляхом, зокрема, хімічного нікелювання сталевї основи.

РЕЗЮМЕ. Представлены результаты исследования возможностей применения метода электрофоретического осаждения для получения износостойких покрытий на основе карбида титана, а также зависимости выхода осадка от технологических режимов процесса. Показано, что адгезионное прочное карбидотитановое покрытие на стальной основе можно получить путем жидкофазного спекания электрофоретического осадка при условии введения в состав покрытия никель-фосфорного подслоя эвтектического состава.

SUMMARY. The results of investigation of electrophoretic deposition possibility for wear-resistant coatings based on titanium carbide are presented. The experimental data regarding the relation between yield of precipitate from the technological regimes at the electrophoretic deposition process is discussed. It is shown that strong-adhesion titanium carbide coating on steel substrate can be obtained by liquid phase sintering of the electrophoretic precipitation if the nickel-phosphorous underlayer of the eutectic composition is added to the coating composition.

1. *Диффузионные карбидные покрытия* / В. Ф. Лоскутов, В. Г. Хижняк, Ю. А. Куницкий и др. – К.: Техника, 1991. – 168 с.
2. *Voccaccini A. R. and Zhitomirsky I.* Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramic processing // *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.* – 2002. – № 6. – P. 251–260.
3. *Besra L. and Liu M.* A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) // *Progress in Mater. Sci.* – 2007. – № 52. – P. 1–61.
4. *Serkar P. and Nicholson P. S.* Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, kinetics and application to ceramics // *J. of Amer. Ceram. Soc.* – 1996. – № 79. – P. 1987–2002.
5. *Зефирова Н. С.* Химическая энциклопедия. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. – Т. 4. – 638 с.
6. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справ. в 3 т. / Под общ. ред. Н. П. Лякишева.* – М.: Машиностроение, 2001. – Т. 3. Кн. I. – 872 с.
7. *Balaraju J. N., Narayanan T. S., and Seshadri S. K.* Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni-P composite coatings // *Mater. Res. Bull.* – 2006. – **41**, № 4. – P. 847–860.

Одержано 03.12.2013