

## **Разработка способа упрочнения износостойкого карбидтитанового покрытия, полученного на стали методом электрофореза, и обеспечение адгезионной связи покрытия с основой**

Г. А. Баглюк, Л. М. Апининская, Н. А. Уськова,  
Н. М. Вергелес, А. В. Бездорожев, А. И. Хоменко

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича  
НАН Украины, Киев, e-mail: gbag@rambler.ru

*Исследован вопрос использования метода электрофоретического осаждения для получения карбидтитановых покрытий на стали. При этом показана возможность синтеза суспензии, состоящей из порошкового карбидтитанового твердого сплава, который находится во взвешенном состоянии в водном растворе пропилового спирта. Исследованы закономерности формирования и выбраны оптимальные режимы осаждения электрофоретических покрытий. Проведены работы по упрочнению получаемых покрытий и обеспечению их адгезионной связи со стальной подложкой.*

**Ключевые слова:** электрофоретическое осаждение, карбид титана, подслои, покрытие, электролит, суспензия, спекание.

Сплавы на основе карбидов тугоплавких металлов используются либо как материал для изготовления деталей, либо как покрытие на изделиях из инструментальных сталей. Покрытия наносят в тех случаях, когда изготовление детали целиком из твердого сплава представляет большие технологические трудности или экономически нецелесообразно, например при получении деталей сложной формы, крупных габаритов методами порошковой металлургии. При нанесении покрытий из карбидов тугоплавких металлов удается получить сочетание прочности и пластичности стальной основы с высокой твердостью поверхности. Сравнительно небольшой расход материалов на формирование покрытий при существенном повышении эксплуатационных параметров и срока службы деталей обуславливает высокую рентабельность технологий образования покрытий. Но, несмотря на значительные усилия, предпринимаемые в области разработки покрытий, широкое промышленное применение нашли лишь некоторые из них. Такое положение во многом объясняется тем, что методы нанесения твердосплавных покрытий развиты недостаточно и не удовлетворяют современным требованиям производства.

Весьма интересные перспективы открывает метод электрофоретического осаждения (ЭФО) [1—3]. Он отличается высокой производительностью, хорошей равномерностью покрываемого слоя на деталях сложной конфигурации. Благодаря этим достоинствам метод электрофоретического осаждения широко применяется при нанесении лакокрасочных эмиссионных и электроизоляционных покрытий [3].

© Г. А. Баглюк, Л. М. Апининская, Н. А. Уськова, Н. М. Вергелес,  
А. В. Бездорожев, А. И. Хоменко, 2014

В Институте проблем материаловедения НАН Украины в 1970—1985 годы проведен цикл работ по нанесению карбидохромовых покрытий методом ЭФО на детали пресс-форм, изготовленные из инструментальных сталей. Получены покрытия толщиной 120—150 мкм [4—6].

Расширение области применения метода электрофоретического осаждения поставило перед нами вопрос о возможности использования его для получения равномерных износостойких покрытий на стальных деталях сложной конфигурации. С этой целью выбрана суспензия на основе пропилового спирта. Электролитом-зарядчиком служил раствор азотно-кислого алюминия в пропиловом спирте, связующим для сырого осадка — шеллак [7], дисперсной фазой — порошок карбида титана, производимый ОКБ ИПМ НАНУ (ТУ 48-42-6-84). Гранулометрический состав карбида титана получен по результатам фотоседиментационного анализа и представлен в табл. 1. Для работы использовали порошок TiC с размером частиц 10—15 мкм. Таким образом, состав рабочей суспензии включал компоненты (г): пропиловый спирт — 150—160, дисперсную фазу — 140—150, азотнокислый алюминий — 0,02—0,03, шеллак — 0,4—0,6.

Добавки шеллака в рабочую суспензию способствовали улучшению технологической прочности сырого покрытия до проведения термообработки. Кроме того, достоинства шеллака как связки заключаются в хорошей растворимости в пропиловом спирте, улучшении эластичности и механической прочности получаемого покрытия, а также в том, что при последующей термообработке он легко и полностью удаляется из покрытия, не оставляя каких-либо продуктов разложения [7].

Перед началом работы пропиловый спирт подвергали очистке перегонкой. Готовую суспензию тщательно перемешивали в аппарате для встряхиваний жидкости типа АВУ-1 в течение 24 ч, а затем с помощью магнитной мешалки (15—20 мин). Осаждение карбидтитанового покрытия проводили в стеклянной цилиндрической ячейке с коаксиальным расположением электродов. Катодом служил стальной электрод, на который наносили покрытие, анодом — никелевый цилиндрический стержень диаметром 3,6 см. Источником постоянного напряжения был стабилизированный ламповый выпрямитель УИП-1. В процессе работы перемешивания не проводили. Напряженность поля варьировали от 50 до 140 В/см, оптимально — 120 В/см. Время осаждения — 2—3 мин. Электрод с осадком карбида титана после извлечения из ячейки высушивали на воздухе и взвешивали с точностью до 0,2 мг.

На следующем этапе работы электрофоретический осадок TiC закрепляли на стальной поверхности. Чтобы превратить пористый рыхлый осадок в плотное покрытие, хорошо сцепленное с основой, необходимо провести высокотемпературную обработку в защитной среде [8]. Образцы состава Fe + 0,45% C с карбидтитановым покрытием, полученным методом ЭФО, спекали в вакууме  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па при температурах 1200 и

**Т а б л и ц а 1. Гранулометрический состав порошка карбида титана**

Размер частиц, мкм	20	15	10	9	7	5	4	3	Менее 2
Содержание, %	5,5	44,5	24	11,6	6	6	0,4	0,25	2,0

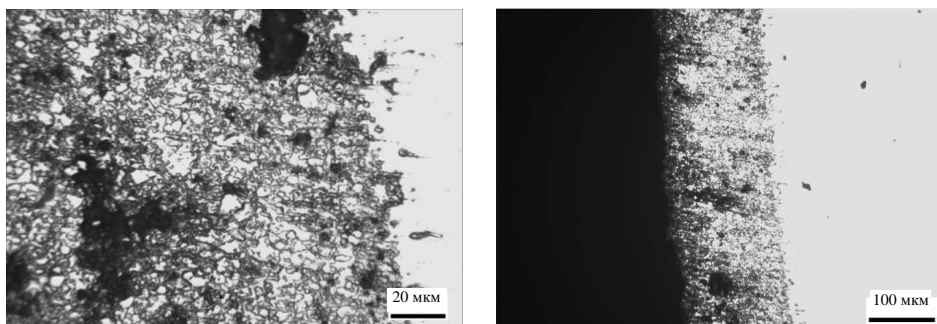


Рис. 1. Структура карбидотитанового покрытия, нанесенного на стальную основу методом ЭФО и спеченного при 1200 °С.

1390 °С и выдержке 10 мин. Микроструктура покрытия, спеченного при 1200 °С, состояла из перлита и мелких выделений карбида титана. Микротвердость покрытия — 5,2 ГПа, толщина — 160 мкм. Структура карбидотитанового покрытия на стальной подложке представлена на рис. 1.

Полученный ЭФО карбид титана на стали спекали в вакуумной печи при температуре 1200 °С в течение 10—15 мин. Видимо, в данном случае имело место в основном твердофазное межчастичное взаимодействие; покрытие получилось пористым при полном отсутствии адгезии к подложке [9]. Необходимо было принять меры, облегчающие образование жидкой фазы и способствующие снижению температуры спекания.

Основными условиями доброкачественного спекания являются [10] смачиваемость карбида расплавленной связкой и растворимость карбида в связке.

Наиболее эффективно упрочнение ЭФО может быть достигнуто при жидкофазном спекании. Однако беспористое карбидотитановое покрытие может быть получено только в том случае, если количества жидкой фазы будет достаточно для того, чтобы обеспечить полную усадку порошкового слоя. Необходимо было найти способы, облегчающие образование жидкой фазы, что привело бы и к снижению температуры спекания слоя карбида титана.

В спеченных системах краевой угол смачивания  $\theta < 90^\circ$  и чем ниже он, тем лучше пропитывается пористая система жидкой связкой. Смачивание карбидной фазы улучшает диспергирование частиц её образующих, а также введение в её состав некоторых металлов (Ni, Mo, Co и др.) [11].

С целью активирования процесса спекания карбида титана, полученного ЭФО, в осадок нужно было ввести никель для уменьшения пористости покрытия и легировать никелевую связку фосфором [12, 13]. Однако способ введения фосфора — обработка порошка никеля водным раствором фосфорно-кислого аммония, применяемый в производстве карбидохромовых сплавов [14], в нашем случае не может быть использован, поскольку при этом неизбежно попадание в суспензию посторонних ионов, нарушающих устойчивость последней и препятствующих электрофоретическому осаждению. Целесообразным технологическим приемом введения никеля и фосфора в состав покрытия явилось химическое никелирование подложки. Подслоем, полученным восстановлением никеля из водных растворов его солей с помощью гипофосфита натрия, представляет собой бинарную систему Ni—P с содержанием фосфора 2—12% (мас.). Содержание фосфора в подслое, полученном из

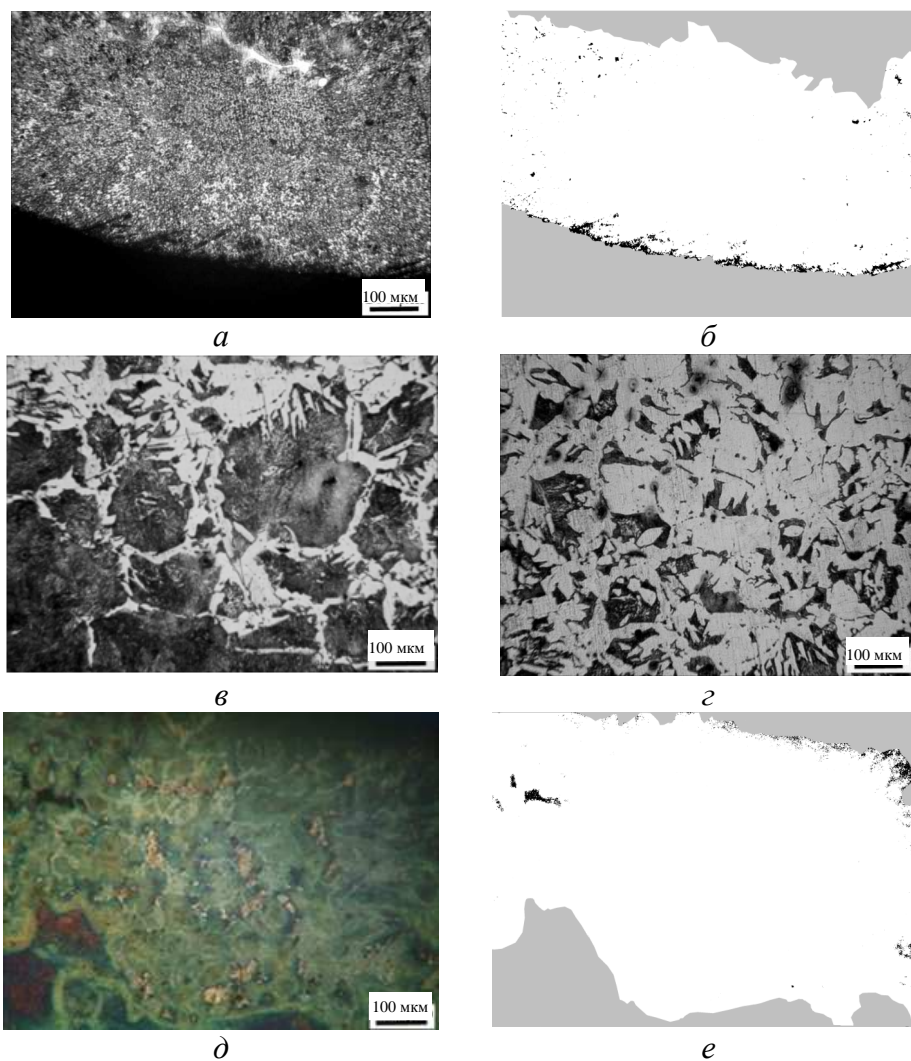


Рис. 2. Микроструктура покрытия из карбида титана на железе, полученного электрофорезом,  $T = 1390\text{ }^{\circ}\text{C}$ , время выдержки — 10 мин: *a* — карбид титана; *б* — область пористости с участка <а>; *в* — переходная зона; *г* — зона контакта переходной зоны с железом; *д* — оплавленная зона; *е* — область пористости с участка <д>; *a*, *в*, *г* — покрытие нанесенное на подслои Ni—P; *д* — покрытие нанесенное непосредственно на основу.

кислых растворов, составляет 9—10% (мас.). Химически восстановленный никель-фосфорный подслои имеет слоистую аморфную структуру, которая при последующей термообработке превращается в кристаллическую с появлением двух фаз: насыщенного раствора фосфора в никеле и фосфида никеля  $\text{Ni}_3\text{P}$ .

Химическое никелирование опытных образцов проводили в растворе следующего состава (г/л): никель серно-кислый — 30, гипофосфит натрия — 20, натрий уксусно-кислый — 20, натрий лимонно-кислый — 15, гликоколь — 30, температура ванны — 93—95 °C, pH 5—5,5, время — 1 ч [14]. Толщина никель-фосфорного подслоя составила 8—10 мкм.

В процессе термической обработки в вакууме при температуре 900—950 °C образуется жидкая фаза, ею пропитывается пористый карбидный

каркас (рис. 2, а), что способствует интенсивной усадке Ni-фосфорного подслоя за счет капиллярных сил и перекристаллизации осаждаемого материала. Одновременно идет процесс взаимодействия покрытия с поверхностными силами основы, возникает диффузионная переходная зона (рис. 2, в, з), возрастает адгезия покрытия к основе. Активирующее действие подслоя, содержащего никель и фосфор и полученного химическим восстановлением, проявляется за счет образования жидкофазной эвтектики. В то же время подслоем из чистого никеля, полученный гальваническим осаждением при термообработке после ЭФО не ведет к появлению жидкой фазы и уплотнения осадка практически не происходит [14].

В дальнейшем для улучшения смачивания поверхности осаждение карбида титана осуществляли на никель-фосфорный подслоя. Нанесение карбида титана на предварительно никелированные беспористые образцы и спекание их приводят к получению покрытия карбида титана с никель-фосфорной связкой. Толщина покрытия — 120 мкм, микротвердость — 5,2 ГПа (нагрузка 200 г). В случае осаждения TiC на пористые образцы без подслоя и последующего спекания наблюдается отсутствие закрепления покрытия на образцах.

При определении пористости полученного покрытия использовали метод стереометрической металлографии с применением компьютерной программы "АМИС" [15], что реализует способ обработки цифровых изображений по патенту № 59408 [16]. Пористость карбидтитанового покрытия, полученного методом ЭФО и термообработанного в вакууме при температуре 1390 °С в течение 10 мин составляет 1—2%, то есть покрытие почти беспористое (рис. 2, б, е).

### Выводы

Исследован процесс электрофоретического осаждения карбида титана из различных суспензий, разработана рецептура оптимального состава суспензии на основе пропилового спирта с электролитом-зарядчиком  $Al(NO_3)_3$  и шеллаком в качестве технологического стабилизатора получаемого покрытия.

Подобран необходимый режим электрофоретического осаждения TiC: напряженность поля — 110—140 В/см, время выдержки — 2—3 мин.

Установлено, что адгезионно-прочное карбидтитановое покрытие на стальной основе можно получить путем термообработки электрофоретического осадка без механического уплотнения при условии введения в состав покрытия никель-фосфорной связки эвтектического состава.

Рациональным способом легирования карбидтитанового покрытия является нанесение никель-фосфорного подслоя путем химического никелирования стальной основы.

Карбидтитановое покрытие имеет гетерогенную структуру, составными элементами его являются карбидный скелет и включения цементирующей металлической связки, представляющей собой твердый раствор фосфора в никеле с добавками  $Ni_3P$ .

1. Fukada Y. Electrophoretic deposition — mechanisms, myths and materials / [Y. Fukada, N. Nagarajan, W. Mekky et al.] // J. Mater. Sci. — 2004. — 39. — P. 787—801.

2. Corni I. Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology / I. Corni, M. P. Ryan, A. R. Boccaccini // J. Eur. Ceram. Soc. — 2008. — **28**. — P. 1353—1367.
3. Bersa L. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) / L. Bersa, M. Liu // Prog. Mater. Sci. — 2007. — **52**. — P. 1—61.
4. Апининская Л. М. Исследование электрофоретического осаждения карбида хрома / Л. М. Апининская, В. В. Фурман // Порошковая металлургия. — 1974. — № 2. — С. 40—42.
5. Фурман В. В. Электрофоретическое осаждение карбида хрома // Материалы и изделия, получаемые методом порошковой металлургии. — Киев: Ин-т проблем материаловедения АН УССР, 1974. — С. 19—26.
6. Лавренко В. А. Особенности электрохимического получения нанопокрывтий и нанопорошков металлов, оксидов и нитридов методом электролиза ацетонитрила при высоких напряженностях электрического поля / В. А. Лавренко, В. В. Скороход, А. А. Чеховский // Доп. Національної Академії наук України. — 2012. — № 11. — С. 95—100.
7. Зефирова Н. С. (гл. ред.). Химическая энциклопедия. В 5 т. / [Ред. кол. Ю. А. Золотов и др.]. — М. : Большая Российская энциклопедия, 1995. — Т. 4. — 639 с.
8. Григорьева В. В. Сплавы на основе карбида хрома / В. В. Григорьева, В. Н. Клименко. — Киев: Изд-во АН УССР, 1961. — 55 с.
9. Zhang S. Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties // Mater. Sci. Eng. — 1993. — **163**, No. 1. — P. 141—148.
10. Нарва В. К. Порошковые износостойкие покрытия карбид титана—железо / В. К. Нарва, В. М. Калиниченко, Л. М. Бейлина // Порошковая металлургия. — 1980. — № 11. — С. 39—42.
11. Брондзя Е. В. Влияние добавок фосфора на температуру спекания и свойства сплавов карбид хрома – никель / [Е. В. Брондзя, В. Н. Клименко, В. А. Маслюк, И. Д. Радомысльский] // Там же. — 1971. — № 9. — С. 22—25.
12. Ажогин Ф. Ф. Гальванотехника: (Справ. изд.) / [Ф. Ф. Ажогин, М. А. Беленький, И. Е. Галль и др.]; под ред. А. М. Гинберга. — М. : Металлургия, 1987. — 736 с.
13. Balaraju J. N. Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni—P composite coatings / J. N. Balaraju, T. S. N. Sankara Narayanan, S. K. Seshadri // Mater. Res. Bull. — 2006. — **41**, No. 4. — P. 847—860.
14. Фурман В. В. Исследование условий получения и свойств износостойких электрофоретических покрытий на основе карбида хрома: Дис. ... канд. техн. наук. — Киев, 1975. — 136 с.
15. Хоменко А. И. Программа автоматизации микроструктурного анализа материалов / А. И. Хоменко, Е. В. Хоменко // Порошковая металлургия. — 2007. — № 1/2. — С. 122—127.
16. Пат. 59408 України. Спосіб автоматизованого аналізу структурних складових багатоконпонентних зображень мікроструктур / Г. А. Баглюк, О. І. Хоменко. — Опубл. 10.05.2011, Бюл. № 9.

**Розробка способу зміцнення зносостійкого карбідотитанового покриття, отриманого на сталі методом електрофорезу, і забезпечення адгезійного зв'язку покриття з основою**

Г. А. Баглюк, Л. М. Апинінська, Н. О. Уськова,  
Н. М. Вергелес, О. В. Бездорожев, О. І. Хоменко

*Досліджено питання використання методу електрофоретичного осадження для отримання карбідотитанових покриттів на сталі. При цьому показана*

можливість синтезування суспензії, що складається з порошкового карбідо-титанового твердого сплаву, який знаходиться в зваженому стані у водному розчині пропилового спирту. Досліджено закономірності формування та обрано оптимальні режими осадження електрофоретичних покриттів. Проведено роботи по зміцненню одержуваних покриттів і забезпеченню їх адгезійного зв'язку зі сталевую підкладкою.

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

### **Development of hardening process of a wear-resistant carbide-titanium coating received on steel by an electrophoresis and ensure adhesion of the coating with the substrate**

G. A. Bagliuk, L. M. Apininskaya, N. A. Uskova, N. M. Vergeles,  
O. V. Bezdorozhev, O. I. Homenko

*The use of electrophoretic deposition method for obtaining carbide-titanium coatings on steel has been investigated. It is shown that the possibility of suspension synthesizing consisting of powdered titanium carbide in suspension in an aqueous solution of propyl alcohol. The regularities of formation and the best modes of deposition electrophoretic coatings has been investigated and chosen. A study of the strengthening the obtained coatings and providing them the adhesive bond to the steel substrate was conducted.*

**Keywords:** *electrophoretic deposition, titanium carbide, underlayer, coating, electrolyte, suspension, sintering.*