

УДК 621.193.722

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФРИКЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРАТОМ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТОМТОР (ЯКУТИЯ)

© 2015 Л.В. Москвитина, С.Г. Москвитин, А.К. Кычкин

Институт физико-технических проблем Севера им.В.П. Ларионова СО РАН, г. Якутск

Поступила в редакцию 20.03.2015

Проведены сравнительные исследования химического и фазового состава, структуры и микротвердости газотермических покрытий из экспериментальных порошковых проволок с модифицирующими минеральными добавками. Изученные закономерности изнашивания покрытий из порошковых проволок при трении скольжения показали возможность использования минеральных ассоциаций из месторождений Республики Саха (Якутия) в качестве добавок в износостойкие порошковые материалы для получения покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: *трибология, фрикционное покрытие, структура, порошковый материал*

Работа техники в экстремальных условиях характеризуется повышенными эксплуатационными нагрузками, что часто приводит к преждевременному износу её деталей. В настоящее время широкое применение получили различные способы упрочнения поверхности деталей машин и механизмов, подвергающихся интенсивному изнашиванию. Одним из наиболее перспективных методов получения функциональных покрытий является газотермическое напыление порошковых материалов. В зависимости от выбранного порошкового материала рабочая поверхность деталей машин и механизмов приобретает особые эксплуатационные свойства: повышенную износостойкость, жаростойкость, коррозионную стойкость.

Электродуговая металлизация – один из наиболее простых и производительных газотермических методов нанесения покрытий. Использование порошковых проволок различного состава для электродугового напыления покрытий позволяет широко варьировать состав и свойства покрытий, получать покрытия с характеристиками на уровне плазменных, но при значительно меньших затратах. Данная технология наиболее

эффективна, как способ восстановления изношенных деталей техники в ремонтном производстве. В качестве шихты порошковой проволоки в основном используются сплавы на никелевой основе с модификаторами из тугоплавких металлов, карбидов, нитридов, которые обеспечивают образование упрочняющих фаз улучшающих структуру покрытий [1].

В качестве модификаторов могут использоваться природные концентраты редкоземельных минералов (РЗМ), переработанные до оксидов редкоземельных элементов, по дисперсности, химическому и минералогическому составу, способствующего образованию упрочняющих фаз и улучшению структуры. Известно, что износостойкость покрытий в значительной степени определяется составом, количеством, дисперсностью и распределением карбидов и неметаллических включений. Добавки ниобия и РЗМ в порошковые проволоки могут снизить интенсивность коагуляции карбидов и способствовать более равномерному распределению карбидной фазы.

В настоящее время в Якутии начинается промышленное освоение Томторского редкоземельно-ниобиевого месторождения. Разработка этого месторождения обеспечит потребности России в РЗМ на длительную перспективу. Месторождение находится на восточном обрамлении Анабарской антеклизы и приурочено к одноименному карбонатитовому массиву [2]. По ним развивается кора выветривания, с которой связана россыпь редкоземельных металлов ближнего сноса. Главные минералы руд – монацит $\text{La,Ce}[\text{PO}_4]$ и пироклор $(\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F})$. В работе [3] была показана возможность применения природного концентрата Томторского редко-

Москвитина Людмила Викторовна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела физикохимии новых материалов и технологий. E-mail: Horo48@yandex.ru

Москвитин Степан Григорьевич, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник отдела физикохимии новых материалов и технологий. E-mail: smoskvit@yandex.ru

Кычкин Анатолий Константинович, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник отдела физикохимии новых материалов и технологий. E-mail: kychkinplasma@mail.ru

земельно-ниобиевого месторождения. В то же время остается актуальной проблема переработки минерального концентрата, приспособленного для электродуговой металлзации. Новым подходом при подготовке шихты для порошковой проволоки является применение механохимической технологии диспергирования материала.

Цель работы: исследование структуры и трибологических свойств электрометаллизационных наплавов из порошковых проволок с шихтой, полученной механохимическим способом обработки природного ниобийсодержащего редкоземельного концентрата.

Материалы и методика экспериментальных исследований. С Томторского место-

рождения была отобрана технологическая проба руды массой 1000 кг. Из этой пробы получен концентрат минералов – монацита и пирохлора содержащих редкоземельные элементы. Концентрат измельчался и расситовывался на фракции с дисперсностью 40-100 мкм. Разложением тонкодисперсного порошка монацита и пирохлора в соляной кислоте (HCl) и гидроксиде натрия (NaOH) получен концентрат окислов. Одновременно из минералов происходит удаление серы и фосфора. После воздействия кислоты и щелочи оксидный концентрат превращается в ультрадисперсный порошок. Полный химический состав концентрата исследован в заводской лаборатории (табл. 1).

Таблица 1. Состав ниобий-редкоземельного концентрата из руд Томторского месторождения, обработанных HCl и NaOH

Вид обработки	Компоненты, %								
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO, SrO, BaO	РЗЭ	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	P	S
кислотный HCl	20	6	20	6	2	28	14	4	0
щелочной NaOH	5	8	13,5	7	31	18	15	2,5	0

Как видно из таблицы, щелочной способ обработки сохраняет больше полезных компонентов и способствует более интенсивному удалению вредного компонента – фосфора. Средние содержания элементов в полученном концентрате следующие (в %): Nb₂O₅ – 5,0; Y₂O₃ – 0,8; La – Nd – 12,0; Sm – Dy – 1,0; Ho – Lu – 0,1; Sc₂O₃ –

0,06; TiO₂ – 8,0; P₂O₅ – 13,0; SiO₂ – 4,0; Al₂O₃ – 14,0; Fe₂O₃ – 8,0; FeO – 5,0; Y₂O₃ – 0,9. В качестве матрицы для набивки порошковой проволоки выбран жаростойкий и износостойкий порошок ПГСР-40, ТУ-14-1-3785-8. Состав основных компонентов шихты и проволоки приведен в табл. 2.

Таблица 2. Химический состав исходных материалов для порошковой проволоки

Наименование материала	Химический состав, %							
	Ni	C	Mn	Cr	Si	B	примеси не менее	
							S	P
ПГ-СР4	основа	0,60	-	15	3,50	4	0,04	0,04
Св-08 оболочка проволоки	-	0,1	0,5	0,4	0,2	-	-	-

Методом механоактивации на планетарной мельнице изготовлено 4 состава наплавочного порошка с содержанием ниобий-редкоземельного концентрата: состав №1 – ПГ-СР4 – 100%; состав №2 – ПГ-СР4 + 3% РЗМ; состав №3 – ПГ-СР4 + 5% РЗМ; состав №4 – ПГ-СР4 + 9% РЗМ. Гранулометрический состав порошков после механоактивации 40-100 мкм. Из приготовленных составов шихт изготовлены порошковые проволоки для электродуговой металлзации. Электродуговой металлзацией на промышленной установке ЭДУ-500С получены образцы модифицированных износостойких покрытий для аналитических исследований. В качестве подложки использовались стандартные образцы из

Ст 3. Режимы металлзации выбраны из условия устойчивой работы дуги промышленной установки: ток дуги 200 А, напряжение 36 В, дистанция – 150 мм.

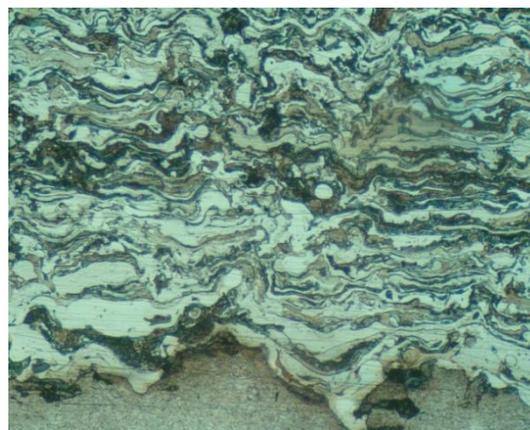
Результаты исследований и обсуждение. В процессе металлзации происходят плазмохимические реакции, в результате которого ниобий и РЗМ легируют металл наплавленного покрытия. Как известно, важнейшая характеристика обработанной поверхности деталей – износостойкость, в основном определяется твердостью нанесенного покрытия. Для исследования микротвердости были изготовлены шлифы покрытий из порошковых проволок с минеральными модифицирующими добавками.

В образцах без модификатора покрытие преимущественно состоит из фаз аустенитного сплава Fe-Ni с дисперсионным упрочнением карбидами Cr, Si, боридами Cr. При изучении шлифа под растровым электронным микроскопом (РЭМ) фазы выделяются чередованием полос белого и серого цвета. Светлые полосы, представленные сплавом Fe-Ni-Cr, содержат Ni 5-15%, серые полосы Fe-Ni-Cr состава содержат Ni от 3% до 5% и незначительное количество FeO. Два первых вида полос обладают аустенитной структурой, так как высокое содержание Ni расширяют γ - область. Стабилизация никелем γ -твердого раствора обеспечивает сплаву высокое сопротивление ползучести. Никель, замещая атомы железа в решетке, «отталкивает» атомы хрома и марганца [4]. Этим объясняется образование карбидов сложного состава $(Fe,Cr)_3C$, $(Fe,Mn)_3C$ в приграничных объемах аустенитных зерен (рис. 1а).

В составе покрытий на основе ПГ-СР4 с минеральными модифицирующими добавками из концентрата Томторского месторождения обнаружены карбиды ниобия (NbC), хрома (Cr_7C_3 - Cr_3C_2), никеля (Ni_3C), вольфрама (WC), титана (TiC); силициды Ni_3Si , $NiSi$, $CrSi$; интерметаллиды Cr_2Ti , Cr_3Ti . Редкоземельные элементы находятся в виде мельчайших карбидов твердом растворе аустенитного сплава, поэтому на рентгеновском микронзондовом анализаторе JEOLJSM-6480LV Scanning Electron Microscope не обнаруживаются. При добавлении ниобий-РЗМ концентрата происходит интенсивное карбидообразование, при котором, вероятно, связывает углерод. Освободившееся железо образует оксиды сложного состава $(Fe,Mn)_3O_4$, $(Fe,Cr)_3O_4$.

При добавлении комплексного модификатора 3% кроме полос с аустенитными полосами с содержанием Ni различной стехиометрии появляются полосы оксидов Fe, которые составляют до 30% всей наплавки (рис. 1б). Ниобий образует тонкодисперсные карбиды в аустенитном сплаве и в структуре сложных окислов (рис. 1в). В плазмохимических реакциях ниобий образует карбид, поскольку имеет большее сродство к углероду.

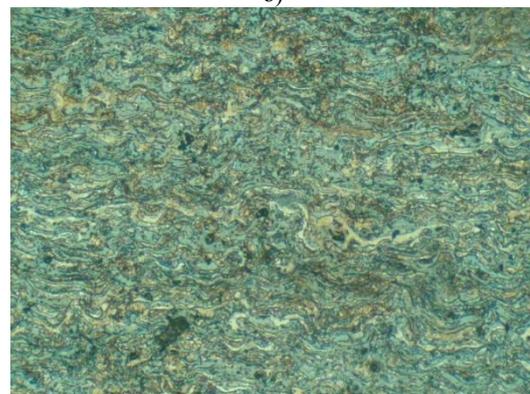
При добавлении 5 -9% Nb + РЗМ - модификатора в составе покрытий выделяются аустенитный сплав белого и серого цвета и в них появляются карбиды ниобия. При содержании модификатора 9% наблюдается выделение ниобия. Наряду с эти при данном составе шихты характерно образование боридов Cr, Ni и Nb (рис. 1г). Бор, поверхностно активный элемент, располагается в приграничных объемах и затрудняет протекание в них диффузионных процессов [18].



а)



б)



в)



г)

Рис. 1. Микроструктуры наплавки модифицированных:

а) Nb+ РЗМ концентратом ПГ-СР4 – 100%; б) Nb+ РЗМ концентратом 3% -модификатора; в) Nb+ РЗМ концентратом 6% модификатора; г) Nb+ РЗМ концентратом 9% модификатора

В переходной зоне покрытия (по направлению к основе) выявлены выступы протуберанцев, возникшие в результате термической деформации поверхности (рис. 1а). Особенности структуры наплавки отражается на микротвердости отдельных фаз. Для более полной характеристики микромеханических свойств покрытий проведен статистический анализ данных микротвердости наплавки. На рис. 2а, 2б, 2в, 2г приведены гистограммы микротвердости покрытий из порошковых проволок с модифицирующими добавками.

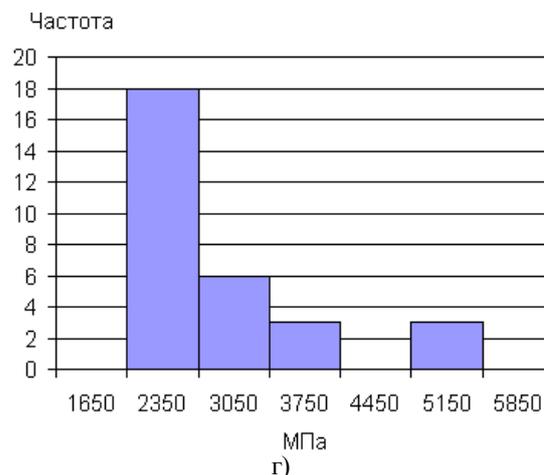
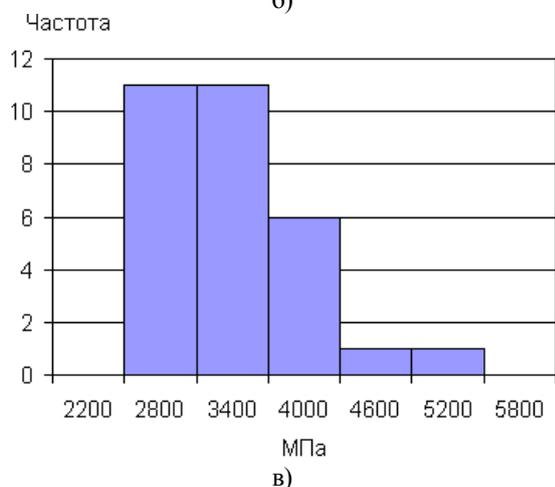
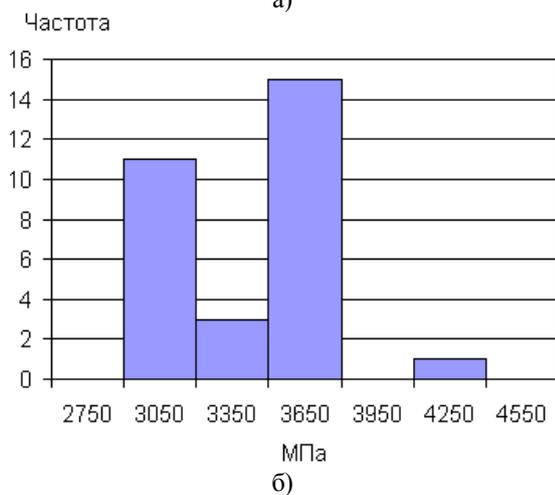
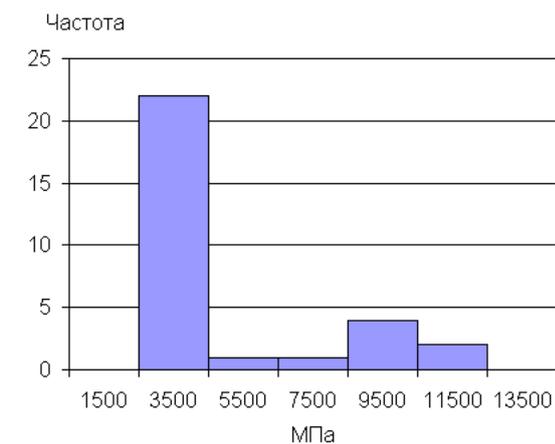


Рис. 2. Покрытия из порошковых проволок с минеральными добавками Томторского месторождения:

а) состав №1 ПГ-СР4 – 100%; б) состав №2 ПГ-СР4 + 3% РЗМ; в) состав №3 ПГ-СР4 + 5% РЗМ; г) состав №4 ПГ-СР4 + 9% РЗМ

Из рис. 2а видно, что гистограмма микротвердости покрытия состава № 1 имеет четко выраженную одномодальную структуру, что свидетельствует о достаточной однородности микромеханических свойств наплавки. Высокая средняя микротвердость покрытия также обусловлена присутствием фаз и включений с высокой твердостью.

Двухмодальной структурой гистограммы обладает состав № 2 с содержанием модификатора - 3% (рис. 2б), однако микротвердости поверхностных фаз различаются существенно меньше: на $\approx 500-1500$ МПа. Можно предположить, что модифицирование минеральными добавками приводит к механизму формирования фаз с существенно различающейся микротвердостью. Гистограммы микротвердости покрытий из порошковой проволоки проволок №3, №4 с содержаниями модификатора 5% и 9%, соответственно, имеют одномодальные распределения на интервале от ≈ 2500 МПа до $\approx 3500-6000$ МПа, что, видимо, обусловлено близким объемным количеством и составом основных упрочняющих фаз и наличием большого количества фаз, четко различающихся на металлографических шлифах по степени травления.

Испытания на износ проводились на машине трения СМЦ-2 по схеме «диск-колодка» по ГОСТ 17,367-71. Проводили оценку интегрального износа через 1500 циклов и в режиме установившегося износа 4500. Исследования массового износа полученных покрытий показали, что интенсивность установившегося изнашивания наиболее низка при содержании модифицирующих добавок из комплексного концентрата при содержании 3% (№2), с наименьшим стандартным отклонением микротвердости (рис. 3).

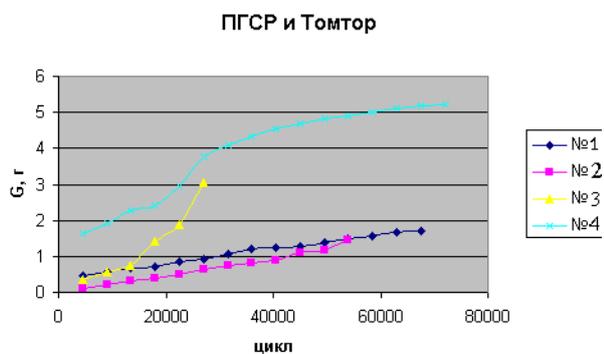


Рис. 3. Данные массового износа газотермических покрытий из порошковых проволок с модифицирующей добавкой концентрата Томторского месторождения (№1 – ПГ-СР4, №2 – 3%, №3 – 6%, №4 – 9% Nb+PЗМ)

Экспериментальные исследования в работе показали, что основное сопротивление изнашиванию при трении скольжения оказывают твердые включения, внедренные в более мягкую матрицу [5]. Так, в процессе трения, в основном, происходит постепенный износ мягкой матрицы. С износом матрицы до значения, при котором теряется ее способность удерживать твердые тугоплавкие частицы, происходит их выкрашивание и разрушение: поверхность трения сглаживается, интервал отклонений профиля сужается. В проведенных экспериментах равномерное распределение дисперсных карбидов ниобия и боридов способствуют упрочнению матрицы повышению износостойкости напыленного слоя.

Выводы:

1. Применение механоактивации при изготовлении шихты для порошковой проволоки и применение минерального концентрата

Томторского месторождения позволило получить покрытия с оптимальными трибологическими характеристиками для фрикционной пары со сталью 40Х.

2. Наименьшим линейным износом обладает наплавка, выполненная порошковой проволокой с содержанием модификатора 3%.

3. Выявлено дисперсионное упрочнение покрытий в результате образования карбидов, например, в частности, карбида титана TiC, NbC. Все карбидные фазы обладают высокой температурой плавления и высокой твердостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кудинов, В.В. Нанесение покрытий плазмой / В.В. Кудинов, П.Ю. Пекшев, В.Е. Белащенко и др. – М.: Наука, 1990. 408 с.
2. Москвитин, С.Г. Минерально-сырьевая база редкоземельных металлов Якутии в Арктической части шельфа Северного Ледовитого океана / С.Г. Москвитин, М.П. Лебедев, Л.В. Москвитина // Тр. VI Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата, 24-29 июня 2013 г. Т. 2. С. 156-165.
3. Винокуров, Г.Г. Использование минеральных модифицирующих добавок в износостойких электрометаллизационных покрытиях и порошковых проволоках / Г.Г. Винокуров, А.К. Кычкин, С.Н. Яковлева и др. // Технология металлов. 2008. № 10. С. 28-33.
4. Орыщенко, А.С. Жаростойкие жаропрочные сплавы. – СПб.: Наука, 2011. 191 с.
5. Винокуров, Г.Г. Взаимосвязь микрогеометрии поверхности трения и макроструктуры износостойких порошковых покрытий / Г.Г. Винокуров, Н.Ф. Стручков, Д.И. Лебедев, О.Н. Попов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2014. №9. С. 17-21.

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF THE FRICTIONAL COVERINGS MODIFIED BY THE RARE-EARTH CONCENTRATE FROM THE TOMTOR FIELD (YAKUTIA)

© 2015 L.V. Moskvitina, S.G. Moskvitin, A.K. Kychkin

Institute of Physical and Technological Problems of the North named after V.P. Larionov
SB RAS, Yakutsk

Comparative researches of chemical and phase composition, structure and micro hardness of gas-thermal coverings from experimental powder from wires with modifying mineral additives are conducted. The studied regularities of wear the coverings from powder from wires at a sliding friction showed possibility of using the mineral compositions from fields in Sakha Republic (Yakutia) as additives in wearproof powder materials for receiving coverings with the increased operational properties.

Key words: tribology, frictional covering, structure, powder material

Lyudmila Moskvitina, Candidate of Technical Sciences, Senior Research Fellow at the Department of Physical Chemistry of New Materials and Technologies. E-mail: Horo48@yandex.ru; Stepan Moskvitin, Candidate of Geology and Mineralogy, Senior Research Fellow at the Department of Physical Chemistry of New Materials and Technologies. E-mail: smoskvit@yandex.ru; Anatroliy Kychkin, Candidate of Technical Sciences, Leading Research Fellow at the Department of Physical Chemistry of New Materials and Technologies. E-mail: kychkinplasma@mail.ru