

Н.Н.Дорожкин, докт. техн. наук (ИНДМаш АН БССР),  
В.Н.Гимельфарб, инженер (ИНДМаш АН БССР)

## ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ САМОФЛЮСУЮЩИХСЯ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ЗА СЧЕТ СНИЖЕНИЯ ОКИСЛЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Порошки самофлюсующихся твердых сплавов системы Ni - Cr - В - Si предназначены для восстановления и упрочнения быстроизнашивающихся деталей машин путем нанесения их в виде покрытий. Введение в состав исходных порошков определенного количества легирующих элементов обусловлено необходимостью формирования наиболее высоких физико-механических свойств сплава. Поэтому заметное снижение их содержания в сплаве приводит к снижению эксплуатационных характеристик покрытия [1, 2]. Однако во время нагрева и выдержки при высоких температурах происходит выгорание легирующих элементов.

Кинетика окисления сплавов данной системы изучена недостаточно, а количественные сведения об угаре легирующих элементов в литературе отсутствуют. Отмечено лишь, что из-за высокого сродства бора, кремния и хрома с кислородом окисная пленка должна состоять преимущественно из  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $Cr_2O_3$  [3]. В работе [4] на основании термодинамического расчета было установлено, что шлак на 99,8% состоит из  $B_2O_3$  и  $SiO_2$ . Причем в зависимости от температуры содержания каждого из этих компонентов изменяется в широких пределах.

В предлагаемом сообщении рассмотрен метод определения количества легирующих элементов, переходящих в окисную пленку в процессе нанесения покрытий из порошковых материалов, посредством построения обобщенной параметрической диаграммы. В качестве исходного состояния исследуемого материала использовалась свободная насыпка порошка, широко применяемая при центробежном припекании и индукционной наплавке.

Эксперименты проводились на сферическом порошке самофлюсующегося твердого сплава ПГ-СР4 (ГОСТ 21448-75) зернистостью 160...200 мкм следующего состава (вес. %): Ni - 70,61; Cr - 16,5; В - 3,62; Si - 4,2; С - 0,65; Fe - 4,42.

Измерение массы бразца в процессе всего термического цикла контролировалось с помощью дериватографа Д-103Т фирмы

"МОН" (ВНР). Навеска порошка засыпалась в керамический тигель, площадь поперечного сечения которого была равна  $1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ , и непрерывно взвешивалась с точностью  $5 \cdot 10^{-4} \text{ г}$ . Скорость нагрева и охлаждения составляла  $0,3 \text{ К/с}$ , а длительность изотермической выдержки –  $1800 \dots 2400 \text{ с}$ . Целесообразность применения керамического тигля, который не взаимодействовал бы с исследуемым материалом, оценивалась по результатам контрольных опытов, выполненных в платиновом тигле. При этом величины увеличения масс образца, а также кривые ДТА и ДТ были идентичны результатам, полученным в керамическом тигле, что свидетельствует о возможности его использования.

Одной из особенностей окисления порошковых материалов в процессе спекания является значительное уменьшение свободной поверхности во время термического цикла. Поэтому величина удельного привеса определялась как отношение привеса к первоначальной массе образца.

Проведенные эксперименты показали, что увеличение массы порошка в процессе нагрева начинается при температуре выше  $1043 \dots 1073 \text{ К}$  и до  $1123 \text{ К}$  описывается логарифмическим законом. При дальнейшем повышении температуры изменение массы происходит по степенной зависимости:

$$G^n = k_0 t e^{-\frac{Q}{Rt}}, \quad (1)$$

где  $G$  – удельное увеличение массы образца, приходящееся на  $1 \text{ г}$  порошка,  $\text{мг/г}$ ;  $n$  – показатель степени;  $Q$  – эффективная энергия активации процесса окисления,  $\text{дж/моль}$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\text{дж/моль} \cdot \text{град}$ ;  $T$  – температура,  $\text{К}$ ;  $t$  – время окисления,  $\text{с}$ ;  $k_0$  – коэффициент, зависящий от свойств материала и условий окисления.

Расчеты, проведенные по кинетическим (рис. 1, а) и температурным (рис. 1, б) зависимостям увеличения массы образца, показали, что кинетика окисления исследуемого порошка при температуре  $1123 \dots 1423 \text{ К}$  описывается выражением:

$$G^{1,31} = 320 t e^{-\frac{8692,5}{T}} \quad (2)$$

По классификации [5] это соответствует сложнопараболлическому закону. Скорость протекания процесса в данном случае лимитируется как химической реакцией, так и диффузионными процессами в окисной пленке. Такая же зависимость сохраня-

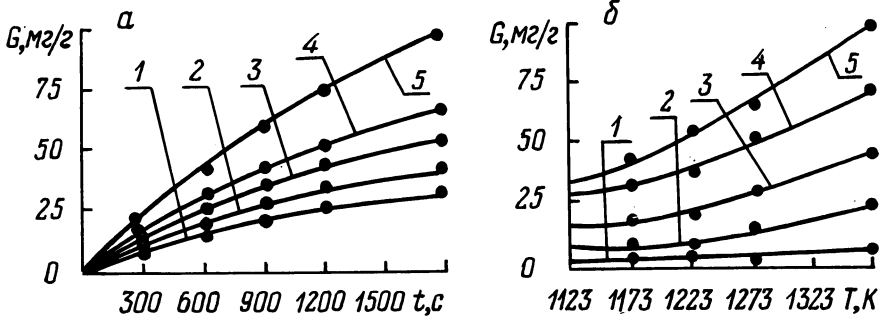


Рис. 1. Зависимости увеличения массы образца: кинетическая (а): 1 – 1373, 2 – 1273, 3 – 1223, 4 – 1173, 5 – 1123 К; температурная (б): 1 – 1800 с, 2 – 1200, 3 – 600, 4 – 300, 5 – 60 с.

ется и при охлаждении сплава до 1173 К, после чего увеличение массы образца прекращается.

При получении покрытий из порошков самофлюсующихся сплавов наиболее важной является температура выше 1123 К, а так как построение параметрической диаграммы возможно только для одного закона окисления, то дальнейшие исследования проводились в диапазоне температур 1123...1423 К.

Прологарифмировав уравнение (1) и приняв в качестве параметра окисления [6]

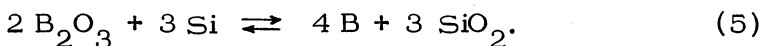
$$P = \frac{Q \lg e}{RT} - \lg t, \quad (3)$$

получим уравнение (1) в параметрической форме:

$$\lg G = \frac{\lg k_0}{n} - \frac{P}{n}. \quad (4)$$

Построенная по этому уравнению параметрическая диаграмма (рис. 2, а) позволяет рассчитать удельное увеличение массы образца для любой температуры и длительности изотермической выдержки в исследованном диапазоне. Совмещение диаграммы с вспомогательной номограммой (рис. 2, б) для некоторых постоянных значений времени дает возможность графически определить значение параметра окисления в исследованной температурно-временной области.

В работе [4] на основании термодинамического расчета показано, что окисная пленка в сплавах рассматриваемой системы на 99,8% состоит из  $B_2O_3$  и  $SiO_2$ . Там же указана целесообразность определения состава окисной пленки из условия равновесия только одной реакции:



Поэтому равновесный состав окисной пленки и содержание в ней легирующих элементов (рис. 2, в) рассчитывались из условия равновесия реакции (5).

Количество бора и кремния (мг на 1 г порошка), находящегося в окисной пленке (рис. 2, г), определяли, исходя из предположения, что увеличение массы образца в процессе выдержки при различных температурах происходит за счет поглощения кислорода из атмосферы.

Пунктирными линиями на рис. 2 показано определение количественного состава равновесной окисной пленки, образовавшейся на сплаве в процессе выдержки в течение 60 с при температуре 1273 К (70,8%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 29,2%  $\text{SiO}_2$ ; 19,9% В; 14,95% Si; 65,9%  $\text{O}_2$ ). Количество бора и кремния, находящегося в шлаке при данных условиях, равно соответственно 1,68 и 1,12 мг на каждый грамм порошка (4,6% и 2,7% их содержания в сплаве).

Использование параметрической диаграммы возможно и при нестационарных режимах, например, на стадии нагрева. Для этого необходимо по формуле (6) рассчитать эквивалентное время выдержки при некоторой постоянной (эквивалентной) температуре, обеспечивающей такое же увеличение массы образца, как и при заданном законе изменения температуры [6].

$$t_{\text{эк}} = k e^{\frac{Q}{RT_{\text{эк}}}} \int_0^{t_{\text{к}}} e^{-\frac{Q}{RT(t)}} dt, \quad (6)$$

где  $t_{\text{эк}}$  – эквивалентное время выдержки, с;  $T_{\text{эк}}$  – эквивалентная температура, К (для повышения точности расчетов ее необходимо выбирать в середине диапазона изменения температуры);  $Q$  – эффективная энергия активации процесса окисления, дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, дж/моль·град;  $T(t)$  – закон изменения температуры во времени;  $t_{\text{к}}$  – общая продолжительность окисления при переменной температуре, с;  $k$  – поправочный коэффициент (при нагреве  $k = 2,5$ , при охлаждении  $k = 1$ ).

Результаты расчета эквивалентного времени при различных скоростях нагрева до 1373 К (рис. 3, а) и охлаждения до 1173 К (рис. 3, б) показывают, что наиболее существенный переход легирующих элементов в окисную пленку происходит при нагреве вследствие значительной поверхности образца. Так,

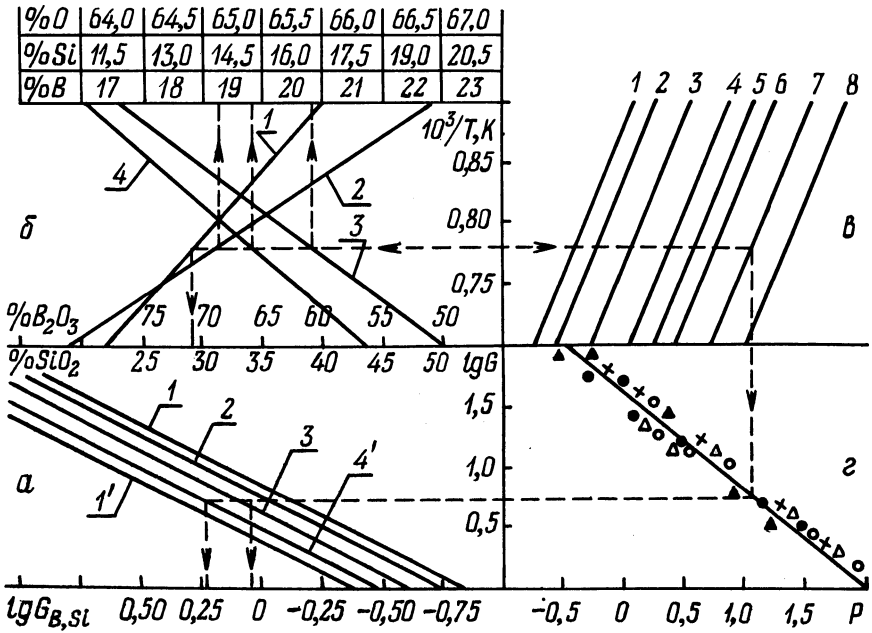


Рис. 2. Обобщенная параметрическая диаграмма: а) содержание в окисной пленке бора (1) и кремния (1-3) при температуре: 1 - 1500 К, 2 - 1400, 3 - 1200 К; б) равновесный состав окисной пленки (1 - окись кремния - окись бора, 2 - кремний, 3 - кислород, 4 - бор); в) график - номограмма при длительности изотермической выдержки: 1 - 1800 с, 2 - 1200, 3 - 600, 4 - 300, 5 - 180, 6 - 120, 7 - 60, 8 - 30 с; г) удельное увеличение массы в зависимости от параметра окисления (температура испытания - 1123 К, - 1173, - 1223, - 1273, - 1373 К).

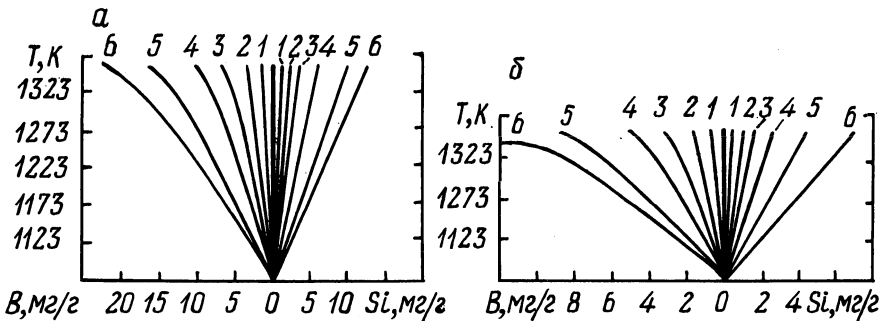


Рис. 3. Удельное содержание бора и кремния в окисной пленке в зависимости от скорости нагрева (а) и охлаждения (б): 1 - 0,3 К/с; 2 - 1; 3 - 3; 4 - 5; 5 - 10; 5 - 20 К/с.

при нагреве до 1373 К со скоростью 1 К/с угар бора превышает 10 мг/г (26% его содержания в сплаве), что, по данным работы [7], приводит к снижению твердости покрытия с 56 до 48 HRC.

Переход легирующих элементов в окисную пленку на стадии охлаждения в 2,5 раза ниже, чем во время нагрева. Это, вероятно, объясняется, с одной стороны, увеличением толщины окисной пленки, а с другой – снижением величины свободной поверхности уже спеченного порошка.

При использовании параметрической диаграммы следует учитывать, что в ней рассчитан равновесный состав окисной окисной пленки, соответствующий максимальной температуре. В процессе охлаждения возможны его изменения вследствие смещения равновесия реакции (5) вправо. Однако из-за значительных скоростей охлаждения, которые обычно имеют место при нанесении покрытий, и резкого снижения коэффициента диффузии бора в объем металла после его кристаллизации ( $\sim 1300$  К) происходит быстрое насыщение поверхности бором и скорость реакции замедляется.

Таким образом, смещение равновесия химической реакции на стадии охлаждения существенно не изменяет состав окисной пленки. Это подтверждается данными химического анализа шлака, образовавшегося в процессе индукционного нагрева сплава со скоростью 10 К/с до 1373 К и выдержки при этой температуре в течение 30 с. Содержание легирующих элементов, содержащихся в окисной пленке, следующее: 18,1% бора, 14,8 кремния, 0,3 железа, 0,9 хрома и 0,4% никеля, что хорошо согласуется с расчетными значениями, полученными по параметрической диаграмме (19,9% бора и 12,4% кремния). С другой стороны, эти данные свидетельствуют о близости системы окисная пленка – сплав к состоянию динамического равновесия.

Определение качественного состава окисной пленки производилось на спектрофотометре "Spicord 71-IR". Анализ спектрограмм показал наличие характеристических полос поглощения, соответствующих  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $1460 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{SiO}_2$  ( $1180$  и  $1070 \text{ см}^{-1}$ ). Других соединений не обнаружено.

Разработанная методика расчета количественных изменений химического состава самофлюсующихся сплавов, происходящих в процессе нанесения покрытий, была использована при выборе оптимальных технологических режимов для упрочнения быстрознашивающихся деталей торцового уплотнения центробежных

насосов. В результате износостойкость рабочих поверхностей возросла в 4–6 раз по сравнению с ранее использовавшимися.

#### Л и т е р а т у р а

1. Дорожкин Н.Н. Упрочнение и восстановление деталей машин металлическими порошками. – Мн., 1975. 2. Дорожкин Н.Н., Кашицын Л.П. Физико–механические характеристики износостойких покрытий. – Порошковая металлургия, 1974, № 3. 3. Январев Е.И. Исследование процесса плазменного и газоплазменного напыления Ni – Cr – В – Si твердых сплавов. – Автореф. дис. канд. техн. наук. – М., 1972. 4. Гершензон С.М., Бороненков В.Н. О равновесном составе окисной пленки, образующейся при напылении и термообработке Ni – Cr – В – Si сплавов. – Цветная металлургия, 1978, № 3. 5. Жук И.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М., 1976. 6. Никитин В.И. Расчет жаропрочности металлов. – М., 1976. 7. Гладкий П.В., Переплетчиков Е.Ф., Рабинович В.И. Плазменная наплавка в энергетическом арматуростроении. – М., 1970.