

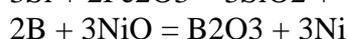
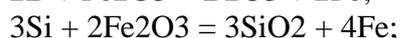
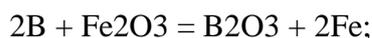
**Перспективы получения самофлюсующих порошков
литейно-металлургическим методом**

Студенты гр. 10405322, Сороговец А.Д., Пылило В.И., Котов И.В.

Научные руководители – Слуцкий А.Г., Зык Н.В.

Белорусский национальный технический университет
г. Минск

В работе приведены результаты анализа составов самофлюсующих порошков для нанесения износостойких покрытий и варианты их получения с использованием литейно-металлургических технологий. Самофлюсующиеся сплавы называются так из-за того, что не требуют применения при нанесении слоя дополнительной защиты и содержат в себе флюсующие элементы (бор и кремний), которые, образуя боросиликатную подложку, помогают защитить наносимый слой от окисления, смочить и активизировать наплавляемую поверхность и повысить скорость протекания диффузионных процессов на границе фаз[1-3]. Современные самофлюсующиеся сплавы имеют следующий состав: хром – 9-15%, бор — 2-4%, кремний – 2-4%, остаток – никель или кобальт (никель применяется чаще из-за его более высокой коррозионной стойкости). Эти сплавы частично плавятся при 1050-1100°C, — дают эвтектические расплавы с высоким содержанием бора и кремния. Эвтектический расплав при температуре > 1050°C активно реагирует с оксидами железа, никеля и кобальта в системе покрытие-субстрат, разрушая их восстановлением, например по реакциям:



Легкие оксиды бора и кремния выносятся эвтектическим расплавом на поверхность покрытия, а лишённые оксидных плёнок частицы покрытия спекаются через расплав эвтектики между собой и с очищенным от оксидов субстратом. Таким образом, добавки бора и кремния позволили «убить одним выстрелом двух зайцев» [1-3]:

-Снизить температуру образования расплава в никелевых или кобальтовых сплавах с 1400°C до 1050°C, то есть, до температуры, приемлемой для многих стальных и чугунных изделий и относительно доступной технически (нагревание можно осуществлять как в печах с защитной атмосферой, так и локально, на воздухе – индуктивно или ацетиленокислородными горелками).

-Полностью очистить поверхности субстрата и частиц от плёнок оксидов и обеспечить, тем самым, спекание покрытия и металлургическую связь с субстратом. Флюсующее действие эвтектического расплава, содержащего бор и кремний, настолько сильно, что допускает даже быстрый нагрев субстрата с покрытием до 1050-1100°C на воздухе, а также использования чугуна в качестве субстрата (из-за прослоек графита, получить хорошее покрытие на чугун другими способами очень сложно).

С точки зрения химии, разница между высокотемпературной пайкой под флюсом и оплавлением самофлюсующихся сплавов состоит в том, что расплавленные легкоплавкие оксидные и фторидные флюсы просто растворяют оксидные плёнки, не вступая с ними в окислительно-восстановительные реакции.

Области применения покрытий из самофлюсующихся сплавов очень широкие[1-3]::

- защита материалов на основе железа от окисления до температуры около 800°C;

- защита от «горячей» коррозии в продуктах сгорания «грязных» топлив;
- защита от «мокрой» коррозии в морской воде, растворах кислот, солей и оснований;
- защита от абразивного износа;
- защита от износа в парах трения;
- защита деталей от «пригорания» различных веществ, например раскаленного стекла в пресс-формах выделки стеклотары;
- ремонт и восстановление размеров стальных и чугунных изделий;

Для придания служебных свойств в основу (матрицу) добавляют углерод, хром, ванадий, марганец, которые образуют упрочняющие фазы такие как бориды хрома и никеля, карбиды хрома типа Cr₂₃C₆ и карбобориды хрома, с повышением содержания углерода дополнительно образуется более прочный карбид Cr₇C₃. Кроме того в состав порошка добавляются тугоплавкие карбиды ванадия различной степени дисперсности и формы. [1-3]:

Известно, что прочность соединения нанесенного слоя с основой (адгезия), прочность самого слоя (когезия) а также износостойкость покрытия из сплавов одинакового состава при сухом трении и абразивном воздействии повышается с увеличением плотности покрытия (снижении его пористости). Согласно [1-3] пористость покрытий из самофлюсующихся сплавов при плазменном напылении может достигать 10 - 12%, газопламенных процессах до 20%. Оплавление покрытия при плазменной наплавке (РТА процесс), газопорошковой наплавке, нагревом в печи или токами высокой частоты позволяет снизить пористость, увеличив в 5-10 раз показатели прочности покрытия

Ниже приведены составы некоторых самофлюсующих сплавов на основе которых изготавливаются порошки (таблица 1).

Таблица 1

•Химический состав порошков и твердость покрытий									
Марка порошка	Номинальный химический состав, %								Твердость покрытия НРС Типичные значения
	Основные компоненты								
	Ni	Cu	C	Cr	Si	B	Fe	Другие	
Сплавы на никелевой основе									
ПР-НД42СР	основа	42,5	0,2	-	0,9	1,0	<3,0		190-230 НВ
ПР-НХ15СР2	основа	-	0,47	15,0	3,1	2,0	<5,0	Co<0,2	38-46 42-48
ПР-НХ13СР3	основа	-	0,6	13,0	4,0	2,8	3,2		45-52
ПР-НХ16СР4МДЗ	основа	2,7	0,5	16,0	4,0	3,8	3,5	Mo 2,7	52-58
ПР-НХ18С5Р4	основа	-	1,2	17,5	4,6	4,2	<5,0		60-62
Сплавы на железной основе									
ПР-Х4ГСР	-	<0,5	1,2	3,8	2,3	3,6	основа	V, Mn	60-64
ПГ-Ж14	37	-	1,4	14	2,5	2,2	основа	Mo, W	38-45

ПР-Х11Г4СР (ФМИ-2)	-	-	0,8	11	3	2,7	основа	Mn 4	>40
ПР-Н19Г10СР (ФМИ-4)	19	-	0,35	-	3	2,7	основа	Mn 4	40-45
ПР-Н9Г4СР (ФМИ-5)	9	-	0,5	-	1,2	2,7	основа	Mn 4	40-45

Материалы на никелевой основе используются для напыления и наплавки покрытий, стойких против коррозии, к изнашиванию трением и абразивными частицами. Покрытия устойчивы против газовой коррозии вплоть до температур 700-850 °С, стойки в пресной и морской воде, солевых растворах, нефтесодержащих средах, аммиаке и в др. агрессивных средах. Не стойки или слабостойки в растворах минеральных кислот. Сплавы плавятся в диапазоне температур, характерном для материалов с эвтектикой в структуре [1-3]. Основная структурная фаза покрытий из сплавов: γ - твердый пересыщенный раствор на основе никеля; упрочняющие фазы: бориды хрома и никеля переменного состава, карбиды хрома типа Cr₂₃C₆ и карбобориды хрома; в порошках с повышенным содержанием углерода дополнительно присутствуют частицы более прочного карбида Cr₇C₃ [1-3]. Твердость и износостойкость покрытий увеличивается по мере увеличения в никелевых сплавах содержания хрома, бора, кремния и углерода. Бор и кремний образуют с никелем легкоплавкие эвтектики с температурой плавления 950-1080°С, а также восстанавливают окисные пленки на поверхности подложки с образованием боросиликатных шлаков (самофлюсование) в присутствии жидкой фазы и улучшают смачиваемость подложки жидким металлом.

К общим характеристикам никелевых сплавов относится также свойство сохранять твердость и сопротивление абразивному изнашиванию после отпуска с нагревом до 600°С. Твердость же сплавов при повышенных температурах («горячая» твердость), например, при 650°С может составить 50-70% от измеренной при комнатной температуре [1-3].

Область применения порошков из никелевых сплавов: износостойкие покрытия на деталях металлургического, горно-нефтедобывающего, энергетического, стекольного и химического оборудования, штампового и прессового инструмента, деталях автомобильного, железнодорожного и судового транспорта, газоперекачивающих установок, сельскохозяйственной техники и др. Сплавы применяются также для получения смесей с другими материалами для покрытий: карбидами, интерметаллидами и другими материалами.

Самофлюсующиеся сплавы на железной основе представлены высокоуглеродистым сплавом ПР-Х4ГСР, легированным ванадием, хромом и марганцем, железо-никель-хромовым сплавом ПГ-Ж14 и среднеуглеродистыми сплавами ФМИ эвтектического состава. Покрытие из высокоуглеродистого сплава характеризуется повышенной твердостью и высокой стойкостью к абразивному изнашиванию в водной среде, эвтектические сплавы (ФМИ) - стойкостью к изнашиванию трением при больших скоростях скольжения [1-3].

Самофлюсующиеся сплавы производятся распылением расплава газом. Полученные полидисперсные порошки подвергаются рассеву на узкие по размерам частиц фракции для различных технологий напыления и наплавки покрытий: детонационного и сверхзвукового напыления, газопорошковой наплавки, газопламенного и плазменного напыления, лазерной и электроискровой наплавки, плазменной и индукционной наплавки.

Распыленные газом порошки имеют преимущественно сферическую форму частиц со структурой литого состояния материала (рисунок 1).

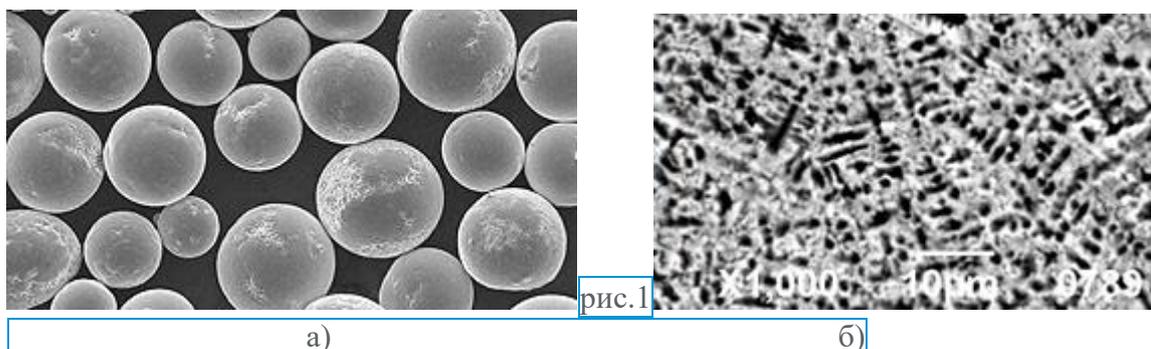


Рисунок 1 Форма (а) и структура (б) частиц порошка на основе никеля ПР-Х15СР2[1-3].

Ниже представлены рекомендуемые фракции порошков для различных технологий получения покрытий: [1-3].

Метод нанесения покрытий	Размер частиц, мкм
Детонационное и высокоскоростное напыление	<40, <63 (20-63)
Газопламенное и плазменное напыление, газопорошковая, лазерная и электроискровая наплавка	20-63, <100, 40-100, 45-90, 45-125, <125
Плазменная наплавка-напыление	63-125, 80-160, 94-280, 140-280
Индукционная наплавка	94-280, 40-630, 100-630, <630, <800

В таблице 3 представлены справочные данные по свойствам и областям применения самофлюсующих порошков.

Таблица 3

Марка сплава	T _п °С	Свойства покрытий	Основные области применения
Сплавы на никелевой основе			
ПР-НД42СР	1065	Стойкость к коррозии, удару, истиранию трением, отличная обрабатываемость. Низкий коэффициент трения, f=0,052-0,07 в паре с контртелом из стали 20	Восстановление размеров, сварка деталей, заделка трещин, раковин на деталях и корпусных изделиях из чугуна. Применяется в стекольной промышленности и др. отраслях при ремонте корпусного оборудования, деталей транспортных машин
Сплавы на железной основе			
ПР-Х4ГСР	1200	Высокое сопротивление абразивному и гидроабразивному износу. Сплав образует плотные твердые покрытия при газопорошковой и плазменной наплавке	Защита оборудования, деталей земснарядов, горнодобывающей, дорожной и сельскохозяйственной техники от абразивного и гидроабразивного изнашивания

ПГ-Ж14	1100	Новый самофлюсующийся сплав на основе железо-никелевого твердого раствора с хорошей жидкотекучестью при оплавлении. Образует плотные, стойкие к удару, с удовлетворительной обрабатываемостью покрытия	Износостойкие, средней твердости покрытия на стали и чугуне в металлургической и нефтегазовой отрасли, энергетическом машиностроении и транспорте
--------	------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Представленный выше анализ показал, что в составах порошков для износостойких покрытий широко используются такие эффективные легирующие элементы как бор, кремний, хром, кобальт, вольфрам и другие. В результате ранее выполненных экспериментальных исследований [1-3], был апробирован вариант изготовления порошков из слитков на основе хромосилицевого чугуна.[9]. Для повышения эксплуатационных характеристик покрытий было рекомендовано дополнительно легировать такой сплав бором. С целью экономного легирования исходного сплава бором был апробирован вариант получения лигатуры СВС процессом. Термодинамические расчеты, выполненные по методике [12] показали, что бор можно восстанавливать алюминием и магнием. Термичность восстановительной смеси оксида бора с магнием и алюминием достаточно высокая и составляет 3790 и 3292 Дж/г соответственно.

Восстановительная плавка ферробора осуществлялась по методике, описанной в работе [13, 14]. В составе восстановительной смеси использовали расчетное количество железной молотой окалины фракцией менее 0,1 мм, плавленного оксида бора фракцией менее 0,1 мм, дисперсного порошка алюминия марки СД, молотой обожженной извести и криолита на 100 грамм сплава железа и бора. Получен слиток сплава с металлургическим выходом порядка 86–90 %. На рисунке 2 приведены основные этапы восстановительной плавки ферробора.

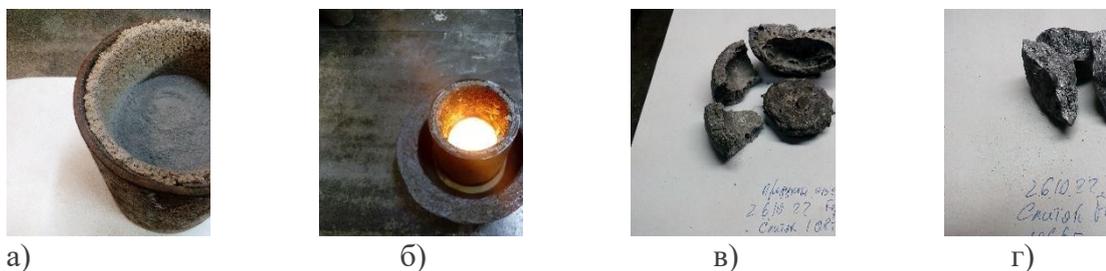


Рисунок 2 – Этапы восстановительной плавки ферробора:
а – футерованный ковш с восстановительной смесью;
б – после завершения процесса плавки;
в – продукты восстановительной плавки; г – куски ферробора

Анализ химического состава полученного сплава, выполненный на переносном спектрометре ЛИС-1 показал, наличие в нем бора в пределах 8–9 %.

Полученные результаты свидетельствуют о реальной возможности изготовления борсодержащей лигатуры металлургическим способом для последующего экономного легирования хромосилицевого чугуна.

Таким образом, на основании выполненного анализа литературных источников, результатов термодинамических расчетов и экспериментальных исследований показана перспективность получения самофлюсующих порошков на основе никеля и железа ли-

тейно- металлургическим методом. Реализация полученных результатов позволит заменить дорогостоящие импортные порошки и за счет этого снизить производственные затраты и повысить конкурентоспособность выпускаемой продукции.

Список использованных источников

1. Методы получения металлических порошков для технологий восстановления и упрочнения деталей сельскохозяйственной техники / И. В. Романов, Р. Н. Задорожний // Сельскохозяйственная техника: обслуживание и ремонт. – Москва, 2019. – №11 – С. 58–65.
2. Металлические порошки. Изделия из металлических порошков: справочник / [М.И. Алымов и др.]; под ред. д.т.н., проф. М.И. Алымова и д. т. н., проф. Ю.В. Левинского. – Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. – 560 с.
3. Получение порошков с формой частиц, близкой к сферической, распылением расплавов водой / В. О. Панова, Ю. Ф. Терновой // Вестник ХНАДУ, 2020. – №88. – с. 80–85.
4. Формообразование частиц расплава при распылении воздухом / М. А. Василенков, А. Т. Степанов // Вестник Череповецкого государственного университета, 2009. – № 1. – С. 139–141.
5. Получение металлических микропорошков газодинамическим распылением // Лыков, П.А. [и др.] / Вестник ЮУрГУ. Серия: Машиностроение. – 2012. – №33. – С. 107–112.
6. Получение металлических порошков методом центробежного распыления с использованием вращающегося стакана / Д. А. Труфанов [и др.] // Металлообработка, 2016. – № 4. – С. 57–62.
7. Получение ультрадисперсных порошков на основе железа химическим методом / Д. Б. Каргин [и др.] // Проблемы современной науки и образования. – 2016. – № 11. – С. 26–29.
8. Композиционные порошки для газотермического напыления ГНУ «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа» [Электронный ресурс]. – 2023. – Режим доступа: URL:<https://pminstitute.by/produce/materialy/64/>. – Дата доступа: 30.10.2023.
9. Способы получения износостойких материалов для защитных покрытий с использованием литейно-металлургических методов / А.Г. Слуцкий [и др.] // Металлургия: Республиканский межведомственный сборник научных трудов в 2 ч. – Минск: БНТУ, 2021. – Вып. 42. – С. 216–225.
10. Отработка в лабораторных условиях литейно-металлургического процесса получения материалов для нанесения износостойких покрытий / Н. А. Гулецкий [и др.]; науч. рук.: В. А. Шейнерт, А. Г. Слуцкий // Новые материалы и технологии их обработки [Электронный ресурс]: сборник научных работ XXIV Республиканской студенческой научно-технической конференции, 19–20 апреля 2023 года / сост.: А. П. Бежок, И. А. Иванов. – Минск: БНТУ
11. Технологические особенности получения литых заготовок из износостойких материалов для защитных покрытий / В. А. Шейнерт [и др.] // Металлургия: Республиканский межведомственный сборник научных трудов в 2 ч. – Минск: БНТУ, 2023. – Вып. 43. – с. 145–151.
12. Способы получения износостойких материалов для защитных покрытий с использованием литейно-металлургических методов / А.Г. Слуцкий [и др.] // Металлургия: Республиканский межведомственный сборник научных трудов в 2 ч. – Минск: БНТУ, 2021. – Вып. 42. – С. 216–225.
13. Хорольский, П. Д. Получение слитков из износостойкого хромокремниевых чугуна

- для защитных покрытий / П. Д. Хорольский, И. Г. Раков, А. А. Бусел ; науч. рук.: В. А. Шейнерт, А. Г. Слуцкий // Новые материалы и технологии их обработки [Электронный ресурс] : сборник научных работ XXIII Республиканской студенческой научно-технической конференции, 21–22 апреля 2022 года / сост.: А. П. Бежок, И. А. Иванов. – Минск : БНТУ, 2022. – С. 18-21.
14. Технологические особенности получения литых заготовок из износостойких материалов для защитных покрытий / В. А. Шейнерт [и др.] // Металлургия: Республиканский межведомственный сборник научных трудов в 2 ч. – Минск: БНТУ, 2023. – Вып. 43. – с. 145–151.