

МАШИНОЗНАВСТВО

УДК 621.793 ✓

М.С. Вдовиченко, с.н.с.

Національний технічний університет України "КПІ"

М.П. Данильчук, с.н.с.

Житомирський інженерно-технологічний інститут

О.А. Нечипоренко, к.т.н.

А.М. Степанчук, проф.

Національний технічний університет України "КПІ"

РОЗРОБКА ПРИНЦИПІВ СТВОРЕННЯ САМОФЛЮСІВНИХ СПЛАВІВ
НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ДЛЯ ГАЗОТЕРМІЧНОГО НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ

Розроблені принципи легування сплавів на основі заліза з метою виготовлення з них порошків для нанесення покриттів різного призначення газотермічними методами. На базі вивчення процесів окислення сплавів, що розроблялись, встановлені оптимальні співвідношення вмісту бору та кремнію для надання сплавам властивості самофлюсівності.

Досліджено вплив складу сплавів на їх структуру і властивості: твердість, зносостійкість, температуру плавлення. Встановлені оптимальні співвідношення вмісту компонентів для одержання сплавів з наперед заданими властивостями.

На сьогоднішній день для відновлення зношених деталей машин і механізмів а також для надання їм спеціальних властивостей – зносостійкості, жаростійкості, корозійної стійкості та ін. – широке використання знаходять різні методи нанесення покриттів. В залежності від мети, як вихідні матеріали використовують різні сплави і композиції, серед яких особливе місце посідають самофлюсівні сплави на основі нікелю [1]. Однак суттєвим недоліком таких сплавів є їх вартість через дорожнечу вихідної сировини, за яку часто використовують чисті елементи – Ні, Сг, В, Si та ін.

В зв'язку з цим актуальним є вдосконалення дійсних та розробка більш дешевих самофлюсів їх сплавів, наприклад, на основі заліза, для виплавки яких можна було б використовувати дешеві феросплави.

Аналіз відомих сплавів на основі заліза, які використовуються для нанесення покриттів [1], дозволяє зробити висновок, що основними легуючими елементами в розроблених сплавах повинні бути Ні, Сг, Si, В, С та ін. Змінюючи вміст цих елементів можна у досить широких межах регулювати структуру і властивості сплавів, серед яких найбільш важливе значення мають температура плавлення, твердість, зносостійкість, жаростійкість та самофлюсівність. Остання є однією з найбільш важливих властивостей сплавів, тому що дозволяє проводити їх термообробку (найбільш часто – оплавлення покриттів) на повітрі. Для забезпечення самофлюсівності сплавів на основі заліза необхідно забезпечити умови створення при окисненні складових сплаву шлакової фази, яка у порівнянні зі сплавом має більш низьку температуру плавлення і розчиняє оксиди металів. В зв'язку з цим, очевидна необхідність вивчення впливу складу сплаву і температури на закономірності окисдостворення і склад оксидної плівки, яка створюється на поверхні сплавів на основі заліза при їх окисненні.

У роботі було проведено термодинамічний розрахунок імовірності окисдостворення при окисненні сплавів системи Fe – Ni – Сг – Mn – В – Si – С в інтервалі температур 1200–2400 К з використанням методики, яка викладена у роботі [2]. При цьому для повного опису рівноважного складу оксидної системи вибирається визначене число незалежних реакцій з обов'язковою присутністю одного з компонентів, які входять в систему. У нашому випадку як такий реагент був вибраний оксид нікелю. Розглядалась система рівнянь виду:



де Э – легуючий елемент (Сг, Fe, В, Si, С, Mn).

Аналіз літературних даних, а також проведені розрахунки показали, що найбільш імовірним є створення в даних системах нижчих оксидів. В зв'язку з цим у розрахунках

приймали, що при окисленні сплавів можливе створення таких оксидів, як B_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , MnO , NiO , FeO , CO . Константи рівноваги реакцій визначали за формулою:

$$K_{Me_nO_m} = \frac{a_{Ni}^m \cdot a_{Э_nO_m}}{a_{NiO}^m \cdot a_{Me}^n} \quad (2)$$

де a_i – активність компонента.

Тоді:

$$N_{Э_nO_m} = K_{Э_nO_m} \cdot N_{NiO}^m \frac{a_{Э}^n \cdot \gamma_{NiO}^n}{a_{NiO}^m \cdot \gamma_{Э_nO_m}} \quad (3)$$

де γ – коефіцієнт активності i -го компонента.

Оскільки сума вмісту всіх оксидів дорівнює 100 % або 1, маємо:

$$N_{NiO} + \sum N_{NiO}^m \cdot K_{Э_nO_m} \cdot \frac{N_{Me}^n \cdot \gamma_{NiO}^m \cdot \gamma_{Э}^n}{N_{Ni}^m \cdot \gamma_{Э_nO_m} \cdot \gamma_{Ni}^m} = 1 \quad (4)$$

Коефіцієнти активності елементів сплаву і константи рівноваги визначали з використанням даних робіт [2–5].

Проведені розрахунки показали, що склад оксидної системи, який знаходиться в рівновазі з самофлюсивним сплавом на основі заліза, залежить як від складу сплаву, так і від температури процесу. При цьому значиму кількість оксидів (мол. %) в межах температур 1200–2200 К створюють тільки бор і кремній (25–75 % і 2–22 % відповідно). Відношення оксиду бору до оксиду кремнію в залежності від температури має екстремальний характер, досягаючи при температурі 1600 К, максимального значення.

Переважає вміст оксиду бору і кремнію в оксидній плівці також підтверджується результатами ІКС-аналізу (рис. 1) газотермічних плазових покриттів сплавів, що досліджувались. На діаграмі спостерігаються лише абсорбції оксидів бору і хрому.

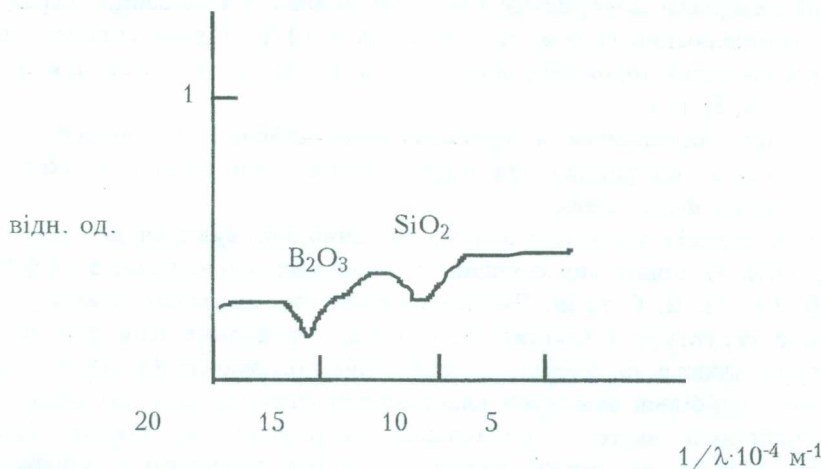


Рис. 1. ІК – спектрограми оксидної плівки

В зв'язку з важливістю комплексного впливу на склад шлакової фази складу матеріалу і температури, було проведено математичний опис складу оксидної системи з використанням некомпозиційного іншого плану. Одержані рівняння регресії мають наступний вигляд:

$$[N_{B_2O_3}] = 79,8 + 18,8X_1 + 14,9X_2 - 1,9X_3 - 1,4X_4 + 3,3T - 4,3X_1 \cdot X_2 + 5,5X_1 \cdot X_3 - 0,99X_1 \cdot X_4 - 5,4X_1 \cdot T - 2,8X_2 \cdot X_3 + 1,3X_2 \cdot X_4 - 1,8X_2 \cdot T + 1,5X_3 \cdot X_4 + 0,5X_3 \cdot T - 0,6X_4 \cdot T - 7,4X_1^2 - 5,8X_2^2 - 1,3X_3^2 - 0,1X_4^2 - 0,5T^2;$$

$$[N_{SiO_2}] \Delta \frac{1}{8} = 0,01(140 - 20X_1 - 8X_2 + 7X_3 - 2X_4 - 3X_5 - 4X_1 \cdot X_2 - 0,2X_1 \cdot X_2 + 0,1X_1 \cdot X_4 + 2X_1 \cdot X_5 - X_2 \cdot X_3 + 0,4X_2 \cdot X_4 + 0,2X_2 \cdot X_5 + X_3 \cdot X_4 -$$

$$\begin{aligned}
 & -0,04X_3 \cdot X_5 + 0,2X_4 \cdot X_5 - 0,3X_1^2 + 0,5X_2^2 - 2X_3^2 + 0,1X_4^2 + 0,4X_5^2; \\
 [N_{Cr_2O_3}] \Delta \frac{1}{10} = & 0,01(100,3 + 10X_1 - 18X_2 - 13X_3 - 0,2X_4 + 0,5X_5 - 3X_1 \cdot X_2 - 0,3X_1 \cdot X_3 - \\
 & - 0,1X_1 \cdot X_4 + 0,3X_1 \cdot X_5 + 2X_2 \cdot X_3 + 0,3X_2 \cdot X_4 + X_2 \cdot X_5 + 0,2X_3 \cdot X_4 + \\
 & + 2X_3 \cdot X_5 - 0,1X_4 \cdot X_5 - 7X_1^2 + 2X_2^2 + 0,7X_3^2 + 0,1X_4^2 - 0,2X_5^2); \\
 [N_{MnO}] = & 4,15 - 0,7X_1 - 2,8X_2 - X_3 - 0,06X_4 - 0,1X_5 - 2,1X_1X_2 - X_1 \cdot X_3 - 0,01X_1 \cdot X_4 + \\
 & + 0,08X_1 \cdot X_5 + 4,5X_2 \cdot X_3 - 2,5X_2 \cdot X_4 + 0,1X_2 \cdot X_5 - 1,2X_3 \cdot X_4 + 0,12X_3 \cdot X_5 + \\
 & + 0,2X_4 \cdot X_5 + 0,14X_1^2 + 0,5X_2^2 - 0,5X_3^2 + 0,3X_4^2 - 0,05X_5^2,
 \end{aligned}$$

де X_1, X_2, X_3, X_4 – вміст (мол. %) хрому, бору, кремнію і марганцю відповідно:

X_5 – температура, К;

N – мольна частка оксиду.

Аналіз одержаних рівнянь показує, що найбільший вплив на окисдостворення мають бор, кремній та хром. При цьому збільшення у сплаві бору і кремнію призводить до зменшення у оксидній плівці інших оксидів. Вплив марганцю на склад плівки незначний. Особливо впливає хром, збільшення вмісту якого в сплаві призводить до значного підвищення вмісту оксиду бору і зменшенню вмісту оксиду кремнію. Так, для сплавів, які вміщують (мол. %): нікелю – 20; бору – 16, кремнію – 6; вуглецю – 5; марганцю – 3; хрому – 4 і 20; залишок – залізо; при температурі 1200 К, вміст оксидів бору і кремнію змінюється від 63 % B_2O_3 і 34 % SiO_2 для сплаву з 4 % хрому до 85 % B_2O_3 і 10 % SiO_2 для сплаву з 20 % хрому. Останнє слід пов'язувати зі зміною коефіцієнтів активності елементів у сплаві. Таким чином, проведені нами розрахунки показують, що зі збільшенням вмісту хрому у сплаві, коефіцієнт активності бору зростає в два з половиною рази, а кремнію – зменшується у три-сім разів. У той же час маємо зменшення коефіцієнтів активності нікелю, вуглецю і збільшення – заліза і хрому.

Зі збільшенням температури коефіцієнти активності всіх елементів зростають. При цьому для металів це зростання незначне, а для вуглецю воно складає 2–2,5 рази, бору – 4–7 разів, кремнію – 10–23 рази. Одержані результати підтверджуються результатами ІКС – аналізу оксидних плівок.

Склад оксидної плівки значно змінюється в залежності від складу сплаву. При цьому можливе збагачення плівки оксидами кремнію, хрому, марганцю, що призводить до підвищення її температури плавлення. У зв'язку з цим, важливим є підбір такого співвідношення компонентів, за якого оксидна фаза плавиться при значно нижчій температурі, ніж сплав. Аналіз діаграми системи $B_2O_3 - SiO_2$ [6] показує, що при вмісті оксиду бору в ній вище 30 мол. %, вона плавиться при температурах, менших ніж 1273 К. Враховуючи наведене вище, необхідно визначити максимальне співвідношення кількості кремнію та бору в сплаві, а також кількість хрому і марганцю до сумарного вмісту бору і хрому.

Наведений в роботі рівномірний склад оксидної плівки для сплавів зі співвідношенням кремнію і бору 1/2; 1/1; 2/1; 3/1 при вмісті бору 4, 8, 12, 20 мол. %, нікелю – 20, вуглецю – 3, заліза – лишок, показує, що в інтервалі температур 1200 – 1600 К і вмісті бору 4 % (при співвідношенні бору і кремнію = 2/1) кількість оксиду бору в оксидній фазі змінюється у межах від 5 % до 22 %, а кремнію – від 95 % до 78 %, що визначає її температуру плавлення вище 1373 К. При температурі 1600 К для сплавів з 8 % бору і при такому ж співвідношенні бор/кремній, кількість оксиду бору в плівці збільшується до 32 мол. %, що відповідає її температурі плавлення нижче 1273 К. Як видно з побудованої нами ізотерми (рис. 2), при збільшенні вмісту бору до 12 мол. %, вміст кремнію для забезпечення температури плавлення шлаку нижче 1273 К не може перевищувати 8 %, а при 16 мол. % бору – 11 мол. %.

При легуванні сплавів хрому і марганцю мінімальна кількість бору повинна становити 6–8 мол. %, оскільки при меншому його вмісті оксидна система збагачується оксидами хрому і марганцю, яких при вмісті бору близько 4 мол. % дорівнює 57 мол. % і 11 мол. % відповідно. У той же час при 8 мол. % бору, за виключенням співвідношень Si/B рівним 2/1 і 3/1, вміст його оксиду забезпечує температуру плавлення шлаку нижчу, ніж 1273 К.

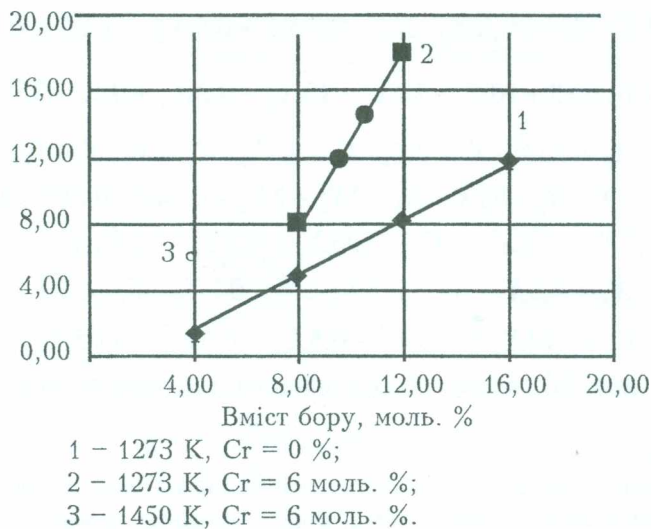


Рис. 2. Ізотерми плавлення оксидної системи

При наявності хрому у сплаві кут нахилу ізотерми (рис.2) до осі абсцис більший. Це свідчить про те, що при одному і тому ж вмісті бору у сплаві, допустимий більш високий вміст у ньому кремнію. Таким чином, у цьому випадку при 12 мол. % бору допустимий вміст кремнію може бути 16 мол. % у порівнянні зі сплавом, який не вміщує хром, де цей вміст кремнію не повинен перевищувати 8 мол. %. При підвищенні вмісту хрому у сплаві, вміст бору може бути зменшено. Так, для сплаву з 12 мол. % хрому і 16 мол. % кремнію, кількість бору може бути 8 мол. %.

Таким чином, проведені дослідження дозволили встановити, що для забезпечення самофлюсівності сплавів на основі заліза, вміст бору в них повинен бути вище 6–8 мол. % (1,7–2,0 мас. %).

Враховуючи це, нами були одержані самофлюсівні сплави на основі заліза для газотермічного нанесення покриттів, основними легуючими елементами яких були нікель, хром, марганець, бор, кремній, вуглець, а також мідь і фосфор. Вплив бору, кремнію, хрому, марганцю і нікелю на властивості самофлюсівних сплавів у достатній мірі висвітлено в літературі [3,7–10]. Що стосується фосфору, то введення його у склад сплавів може в значній мірі підвищити їх триботехнічні характеристики, а також знизити температуру плавлення [11, 12], що є дуже важливим для матеріалів, які використовуються для газотермічного напилення покриттів.

Введення до складу сплавів міді може підвищити їх міцність, а також теплопровідність. Цей показник при плазмовому напиленні покриттів є досить важливим, оскільки як багато у чому визначає процеси теплообміну при взаємодії матеріалу з плазмовим струменем [13]. Крім того, при введенні міді до складу сплаву, слід очікувати деякого зниження температури його плавлення.

Були проведені дослідження впливу складу сплавів на твердість, зносостійкість, структуру, самофлюсівність і температуру плавлення. При цьому вміст легуючих елементів змінювався в межах (мас. %): нікель – 15–30; хром – 3–30; бор – 1,8–4,0; кремній – 1,0–3,0; вуглець – 0,5–2,7; мідь – 3,00–10,0; фосфор – 0,2–0,6.

Для оптимізації властивостей одержаних сплавів методом математичного планування експериментів проведено вісім рандомизованих дослідів згідно з дрібною реплікою 5–2. Рівні факторів вибрані на базі аналізу апріорної інформації, а також результатів попередніх досліджень. Як параметри оптимізації вибрані твердість (HRC) і зносостійкість сплавів. Як наслідок одержані наступні рівняння регресії:

$$Y_1 = 45 - 3,1X_1 - 0,4X_2 + 6,6X_3 - 1,9X_4 + 6,1X_5;$$

$$Y_2 = 0,42 + 0,0025X_1 + 0,025X_2 + 0,05X_3 + 0,015X_4 + 0,045X_5;$$

де X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 – вміст нікелю, хрому, бору, кремнію і вуглецю у сплаві відповідно;

Y_1, Y_2 – твердість і зносостійкість сплаву.

Аналіз рівнянь показує, що у вибраному інтервалі концентрацій легуючих елементів, найбільш суттєво на величину твердості і зносостійкості впливає бор, вуглець і нікель. При цьому збільшення вмісту бору і вуглецю призводить до збільшення твердості і зносостійкості, а нікелю – до зменшення твердості.

Відомо, що за наявності рівної кількості зміцнюючих фаз, зносостійкість сплавів на основі заліза в значній мірі залежить від структури матеріалу матриці. Таким чином, у нашому випадку, змінюючи вміст легуючих елементів, можливо отримати необхідну структуру сплавів, які мають задану твердість і зносостійкість для роботи у необхідних умовах. Так, встановлено, що сплави, які вміщують (мас. %): бору – 3,0–4,0; вуглецю – до 2,0; кремнію – 2,0–3,0; нікелю – 20,0–30,0, дрібнозернисту структуру, твердість – 50–55 HRC і відносну зносостійкість 0,6 – 0,75. Введення до складу сплавів до 10 мас. % хрому призводить до збільшення твердості до 60 – 62 HRC при відносній зносостійкості 0,8. Подальше збільшення вмісту хрому у сплавах не викликає суттєвого збільшення їх властивостей, незважаючи на те, що частка зміцнюючої фази збільшується. Це, мабуть, зумовлено тим, що зі збільшенням кількості хрому зростає і розмір зерен його твердих сполук, і, як наслідок, матеріал стає крихким.

Слід відмітити, що збільшення вмісту у сплаві фосфору, як і передбачалось, призводить до незначного підвищення твердості і збільшення зносостійкості. Однак, остання залишається на основі заліза нижчою, ніж у сплавів на основі нікелю, що, як відмічено у роботі [14], обумовлено характером хімічного модифікування складу вторинних структур, які виникають при терті та жаростійкості сплавів.

Як зазначено вище, важливе значення для самофлюсівних сплавів, призначених для газотермічного нанесення покриттів, має їх температура плавлення, тому що вона визначає технологічні параметри нанесення покриттів і їх оплавлення. Дериватографічний аналіз сплавів показав, що вони мають температуру плавлення у межах 1243 – 1493 К. При цьому, у сплавів, які не вміщують фосфор і мідь, температура плавлення вища і лежить в межах 1313 – 1493 К. Введення даних елементів до складу сплавів знижує їх температуру плавлення на 80 – 100 К. При цьому з досліджених сплавів найбільш низьку температуру плавлення мають сплави, які вміщують 4,0 – 5,0 мас. % міді і 0,4 – 0,5 мас. % фосфору при мінімальному вмісті хрому 4,0 – 4,5 мас. %. Збільшення вмісту хрому у сплавах з фосфором та міддю призводить до підвищення температури плавлення, що обумовлено властивостями хрому і його сполук. Останні більш тугоплавкі, ніж залізо і його сполуки з бором і вуглецем.

Деякий вплив на температуру плавлення сплавів має та їх структура. Так, сплави з доевтектичною структурою, мають температуру плавлення на 60–80 К нижчу, ніж заевтектичні. Це слід пов'язувати з різними теплофізичними властивостями твердого розчину і карбоборидних фаз.

Таким чином, проведені дослідження дозволили встановити закономірності формування властивостей самофлюсівних сплавів на основі заліза, а також отримувати дані сплави з наперед заданим комплексом властивостей, які повинні мати матеріали для нанесення покриттів.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Газотермические покрытия из порошковых материалов: Справочник / Ю.С. Борисов, Ю.А. Харламов, С.Л. Сидоренко и др. – Киев: Наук. думка, 1987. – 544 с.
2. Гершензон С.Н., Бороненков В.Н. О равновесном составе оксидной пленки, образующейся при напылении и термообработке Ni-Cr-B-Si сплавов // Известия ВУЗов. – 1978. – № 3 / Цветная металлургия. – С. 89–92.
3. Эллиот Д., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1969. – 378 с.
4. Кожеулов В.А., Бурyleв Б.П. Растворимость углерода в жидком железе в присутствии марганца и кремния // Известия ВУЗов. – 1958. – № 1 / Черная металлургия. – С. 83–90.
5. Бурyleв Б.П. Влияния различных элементов на растворимость углерода в никеле // Известия ВУЗов. – 1965. – № 12 / Черная металлургия. – С. 5–12.
6. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник / И.А. Горонов, В.П. Барзакowskiй, В.В. Лапин и др. – Л.: Наука, 1969. – Т. 1. – С. 61.

7. Антонов В.А., Кондратьев И.А., Гладкий П.В. и др. Наплавка штампов холодной штамповки порошковой проволокой ПП-АН140 // Автоматическая сварка. – 1989. – № 5. – С. 48–52.
8. Износостойкость и структура твердых наплавов / М.М. Хрущев, М.А. Бабичев, Е.С. Беркович и др. – М.: Машиностроение, 1971. – 96 с.
9. Цытин И.И. Белые износостойкие чугуны. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.
10. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жиган А.Ф. Бор, его соединения и сплавы. – Киев: АН УССР, 1960. – 565 с.
11. Банных О.А., Дриц М.Е. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
12. Пивоварский Е.М. Высококачественный чугун. – Т. 2. – М.: Металлургия, 1965. – 658 с.
13. Хасуй А. Техника напыления. – М.: Машиностроение, 1979. – 228 с.
14. Костецкий Б.И. Трение, смазка и износ в машинах. – Киев: Техника, 1980. – 396 с.

ВДОВИЧЕНКО Микола Степанович – старший науковий співробітник НТУУ «Київський політехнічний інститут»

Наукові інтереси:

– зносостійкі газотермічні покриття з використанням композиційних порошкових матеріалів, досліджень їх властивостей.

ДАНИЛЬЧУК Микола Петрович – старший науковий співробітник, викладач Житомирського інженерно-технологічного інституту.

Наукові інтереси:

– зносостійкі газотермічні покриття з використанням композиційних матеріалів з оцінкою їх триботехнічних та інших властивостей.

НЕЧИПОРЕНКО Олександр Анатолійович – кандидат технічних наук, асистент кафедри НТУУ «Київський політехнічний інститут».

Наукові інтереси:

– порошкові матеріали для зносостійких та інших захисних покриттів.

СТЕПАНЧУК Анатолій Миколайович – професор, завідувач кафедри високотемпературних композиційних матеріалів НТУУ «Київський політехнічний інститут».

Наукові інтереси:

– порошкові композиційні матеріали, їх властивості та використання, у тому числі при напыленні зносостійких покриттів.

Подано 10.09.2001