

УДК 621.79

В. М. Константинов

Учреждение образования «Белорусский национальный технический университет», Минск

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В НАПЛАВОЧНЫХ СПЛАВАХ НА ЖЕЛЕЗНОЙ ОСНОВЕ

Проведён анализ и выполнена систематизация влияния легирующих элементов на технологические и эксплуатационные свойства борсодержащих наплавочных сплавов. Приведены примеры повышения технологических и эксплуатационных свойств сплавов с рациональным легированием.

Ключевые слова: наплавочный сплав, химический состав, износостойкое защитное покрытие.

Введение. Область защитных покрытий (далее — ЗП) является в настоящее время бурно развивающейся частью современного материаловедения. Характерными чертами нынешнего этапа развития ЗП являются многокомпонентность применяемых сплавов и дальнейшее повышение степени неравновесности получаемых покрытий для обеспечения экстремального уровня свойств. Многокомпонентность, высокая степень метастабильности структуры, полученная, как правило, концентрированными потоками энергии, обуславливают высокий уровень не только эксплуатационных свойств, но и стоимости ЗП. В то же время технико-экономическая оптимизация покрытий в нынешних экономических условиях является важнейшим фактором конкурентоспособности белорусской продукции. Чрезвычайно актуальным в настоящее время является создание ЗП, имеющих достигнутый в материаловедении уровень эксплуатационных свойств, но существенно более низкую стоимость.

Целью данной статьи является систематизация и обобщение физико-химических аспектов влияния легирующих элементов (далее — ЛЭ) на сплавы, а так же обоснование выбора данных элементов, обеспечивающих высокий уровень технологических и эксплуатационных свойств наплавочных сплавов.

Классификация ЛЭ в сплавах для ЗП. Анализ сплавов для ЗП, представленный в работах [1], [2], [3], исследованиях других авторов, свидетельствует о применении широкого спектра ЛЭ. Разнообразие применяемых в сплавах для ЗП элементов требует их классификации. Основопологающими классификационными признаками являются характер влияния ЛЭ на свойства сплава и стоимость ЛЭ в сплаве (рисунок 1).

По характеру влияния на свойства сплава для ЗП ЛЭ дифференцированы на элементы, обеспечивающие требуемые технологические свойства при нанесении сплава, и элементы, обеспечивающие эксплуатационные свойства полученного покрытия.

Под технологическими свойствами сплава следует понимать свойства, обеспечивающие качественное формирование покрытия при принятом способе нанесения покрытия. Вышеуказанные технологические свойства отличаются от традиционно обсуждаемых вследствие специфики технологий формирования покрытий. Под эксплуатационными свойствами сплавов для ЗП понимают свойства сформированного и обработанного на детали покрытия, обеспечивающие требуемый срок эксплуатации детали с покрытием в условиях агрессивного внешнего воздействия.

Отметим, что значительная часть вводимых ЛЭ оказывает комплексное влияние как на технологические, так и на эксплуатационные свойства сплава. Однако такая дифференциация влияния ЛЭ оправдана стремлением чётко обозначить ведущую функцию элемента в сплаве и позволяет синтезировать рациональные по составу и свойствам сплавы.

Разделение ЛЭ по стоимости обусловлено необходимостью учёта технико-экономических факторов при разработке наплавочного сплава. В общем случае для ценовой дифференциации ЛЭ применима шкала, разработанная Б. Б. Гуляевым с учётом современных корректирующих коэффициентов [4].



Рисунок 1 — Классификация ЛЭ в наплавочных сплавах для ЗП

ЛЭ, обеспечивающие технологические свойства для ЗП. Все ЛЭ, применяемые в сплавах для ЗП, по характеру влияния на технологические свойства целесообразно разделить на 3 группы: 1) улучшающие технологические свойства наплавочного сплава; 2) ухудшающие технологические свойства наплавочного сплава; 3) не оказывающие заметного влияния на технологические свойства наплавочного сплава.

Основное внимание в данном случае должно быть уделено ЛЭ первых двух групп. Особенности способа нанесения покрытия определяют конкретизацию требований к технологическим свойствам сплавов [5]. Важнейшее значение для большинства анализируемых способов нанесения покрытия имеет температура плавления сплава и связанные с ней жидкотекучесть и усадка при кристаллизации. Наибольшее снижение температуры плавления характерно для случая образования эвтектических сплавов (таблица 1), поэтому значительный интерес представляют В, С, Р, Si, Ti. Многокомпонентное легирование в ряде случаев позволяет существенно снизить температуру плавления. Так, например, минимальная температура ликвидус системы Fe-B-C составляет 1 100...1 097°C [5].

Следующим важнейшим технологическим свойством наплавочных сплавов является способность к самофлюсованию. Процесс взаимодействия металлического подслоя с частично и полностью расплавленным наносимым сплавом может протекать активно только после удаления с их поверхности оксидных плёнок, препятствующих образованию активной связи. Это обеспечивается наличием в составе сплава компонентов, имеющих высокую величину термодинамического потенциала образования оксида, значительно большую, чем у наплавляемого металла. К числу элементов, активно восстанавливающих оксидные плёнки железа, относятся Н, В, С, Mg, Al, Si, S, Ti, P, Mn. Наиболее часто применяются для получения самофлюсующихся сплавов В, Si, реже Mn [6].

Процесс раскисления наплавленного металла во многом зависит от способа нанесения покрытия. Эффективное взаимодействие образующегося шлака с расплавом возможно в случае, когда температура плавления шлака на 200...350°C ниже температуры расплавленного металла. Увеличение этой разницы крайне нежелательно, поскольку перегретый шлак теряет свои защитные свойства — интенсивно растекается за пределы ванны, возможно его кипение. Температура перехода силиката бора в жидкое состояние составляет около 910°C [6]. Поэтому применение боросиликатного флюсования целесообразно для низкотемпературных процессов получения покрытий, в первую очередь,

Т а б л и ц а 1 — Влияние легирующих элементов на удельное снижение температуры плавления сплавов на основе железа ($\Delta T/C$), где C — концентрация легирующего элемента

Легирующий элемент, процентная концентрация по массе							
В	С	Al	Si	P	S	Ti	Mn
95 / 3,8	90,9 / 4,3	8,8 / 34,5	16,5 / 20,5	48,2 / 10,13	18,0 / 30,5	17,3 / 13,2	4,8 / 7,0

использующих газовое пламя и индукционный нагрев. Наряду с температурой важное значение имеет временной фактор взаимодействия. В этом смысле применение боросиликатного флюсования для процессов, использующих концентрированные потоки энергии (плазменные, лазерные), является обоснованным, поскольку негативное воздействие перегретого расплава компенсируется чрезвычайно малым временем взаимодействия. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о высокой наплавляемости и флюсуемости при лазерном наплаве боросодержащих наплавочных сплавов преимущественно с доэвтектическими концентрациями бора [5], [6]. Сварочные процессы вообще и процессы нанесения покрытий в частности являются сильно неравновесными процессами: тепловые существенно превосходят по скорости диффузионные. Поэтому о выравнивании концентрации компонентов при кристаллизации в пределах расплавленного объема не может быть и речи. В этих условиях правомерно рассматривать не равновесные эвтектические диаграммы, а образование квазиэвтектических структур при различных степенях переохлаждения расплава.

Для условий электродуговой наплавки применение боросиликатного флюсования технически и экономически малоприспособно, поскольку температурно-временные параметры процесса обуславливают низкую эффективность боросиликатного флюса [7]. Проведённые опыты по электродуговой наплавке борированных электродов свидетельствуют об опережающем плавлении и интенсивном выгорании бора [7], [8]. Для электродуговой наплавки оправдано применение легирующих элементов, обеспечивающих образование более тугоплавких шлаков. Это, в первую очередь, Mn, Si, Ti, Al. Эти элементы, образуя оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , MnO , TiO_2 , образуют сварочные шлаки, обеспечивающие формирование качественной наплавки. Наряду с раскислителем сварочной ванны существенное значение имеет устойчивость горения дуги, обеспечиваемая ионизацией столба дуги. Одним из распространённых методов повышения устойчивости дугового разряда при сохранении его электрических характеристик является введение ионизирующих компонентов в электродное покрытие. Анализ ряда термодинамических и ионизационных свойств элементов позволил очертить круг элементов, диффузионное введение которых в наплавочные электроды способствует стабилизации горения дуги. Наряду с традиционно применяемыми элементами (K, Na, Ca) заслуживают внимания Al, Si, Ti, Cr, Mn. Проведённый ранее комплекс исследований позволил предложить новый способ получения электродного покрытия, заключающийся в формировании методами химико-тепловой обработки требуемой многокомпонентной диффузионной оболочки на наплавочном электроде [7], [8].

ЛЭ, обеспечивающие эксплуатационные свойства сплавов для ЗП. Библиографический массив исследований по рациональному выбору ЛЭ хронологически глубок и весьма обширен. Более 40 лет назад Л. С. Лившиц отмечал, что наиболее распространёнными ЛЭ для анализируемых сплавов являются C, Cг, Mn, Si и B [1]. В настоящее время перечень применяемых легирующих элементов значительно расширился, однако по-прежнему вышеуказанные элементы занимают ведущее положение, в первую очередь, вследствие технико-экономических соображений. Большое разнообразие химических составов наплавочных сплавов свидетельствует о том, что в синтезе и выборе этих сплавов не достигнута требуемая степень оптимальности. Ниже предложены систематизированные (авторские и литературные) данные по влиянию распространённых ЛЭ на эксплуатационные свойства наплавочных сплавов на железной основе.

Основное влияние на эксплуатационные свойства ЗП оказывают бориды и образуемые с их участием эвтектики. Бор образует с железом бориды Fe_3B , Fe_2B ($H_{0,493}$ равно 12 900...16 800 МПа) и FeB ($H_{0,493}$ равно 18 900...23 400 МПа) [9]. Образованные эвтектики имеют микротвёрдость от 5 300 МПа для системы Fe-B до 11 000 МПа для высоколегированных сплавов на основе быстрорежущей стали [10]. Высокая микротвёрдость боридов и малая растворимость бора в железе обеспечивают значительное повышение твёрдости сплава. По удельному повышению твёрдости сплава бор занимает лидирующие позиции. Твёрдость увеличивается пропорционально повышению содержания бора. Наибольший прирост твёрдости характерен для легирования бором чистого железа, наименьший — для высоколегированного сплава на базе быстрорежущей стали [5]. Пропорционально повышению твёрдости происходит повышение абразивной износостойкости бористых наплавочных сплавов. Однако линейной зависимости между твёрдостью и абразивной износостойкостью анализируемых сплавов нет [11]. Обнаружена и теоретически

обоснована нелинейная зависимость абразивной износостойкости борсодержащих диффузионно-легированных сплавов (далее — ДЛ-сплавов) от содержания бора. С повышением степени легированности эвтектики зависимость приближается к экстремальной. Это обусловлено интенсивным охрупчиванием высоколегированных сплавов в области заэвтектических содержаний бора. Очевидно, что бор снижает ударную вязкость наплавов. Рассматриваемая зависимость близка к параболической. В диапазоне концентраций до 2...4% бора снижение незначительное. Поэтому для деталей, работающих с ударными нагрузками, рекомендуется содержание бора не более указанного. Определяющее влияние на ударную вязкость наплавов оказывают структурное состояние матрицы сплава и соотношение матричной и избыточной фаз. Увеличение количества аустенитообразующих элементов (Ni, Mn, N) повышает ударную вязкость наплавов. Наличие ферритной и аустенитной матрицы обеспечивает наиболее высокую ударную вязкость. Мартенситная, мартенситно-перлитная матрицы снижают последнюю. Боридные, борокарбидные фазы неравномерно охрупчивают сплавы. Анализ микротвёрдости и микрохрупкости боридов железа и бороцементита свидетельствует о целесообразности наличия в ударостойкой наплавке преимущественно боридов Fe_2B [5].

Износостойкость в условиях трения скольжения эвтектических борсодержащих сплавов высока. Резюмируя результаты собственных исследований и литературные данные, отметим следующее. Влияние бора на износостойкость носит явно выраженный экстремальный характер. Установлена тенденция — наплавленные слои из нелегированных ДЛ-сплавов с более мягкой матрицей являются более износостойкими. Высоколегированные бориды и борокарбиды в легированных ДЛ-порошках в силу своей хрупкости и склонности к выкрашиванию являются причиной более интенсивного износа [11].

Бор повышает теплостойкость сплавов на основе железа, сдерживая процесс разупрочнения за счёт наличия термодинамически устойчивых боридных фаз. Особенно ярко эффект проявляется при диффузионном легировании бором наплавочных сплавов на базе инструментальных сталей [6].

Большая часть наплавочных сплавов легирована углеродом. Будучи карбидообразующим элементом, он традиционно является неотъемлемой составляющей большинства износостойких сплавов. Аргументация в пользу широкого использования углерода, как правило, основана на его карбидообразующей способности и минимальной цене как легирующего элемента. Такая точка зрения в настоящее время является доминирующей и обоснованной для традиционных наплавочных сплавов. Однако при рассмотрении борсодержащих сплавов роль углерода в обеспечении требуемых эксплуатационных свойств требует определённой корректировки. Роль углерода следует анализировать совместно с бором.

По характеру взаимодействия с железом и другими переходными металлами бор и углерод весьма сходны. Значение коэффициента диффузии углерода в аустените и энергия его активации близки к этим показателям для бора. В железоуглеродистых сплавах бор образует фазу с кристаллической решёткой цементита. Атомы бора могут замещать до 80% атомов углерода с образованием тройного соединения $\text{Fe}_3\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,8}$. В легированных сплавах бор может находиться в составе карбоборидов, например, типа $\text{Me}_{23}(\text{CB})$. Бороцементит обладает более низкой микротвёрдостью и более высокой хрупкостью, чем борид железа Fe_2B . Поэтому в ряде случаев углерод приводит к охрупчиванию железо-бористых сплавов.

Влияние углерода на эксплуатационные свойства борсодержащих наплавочных сплавов двойственно. Так, наличие углерода способствует упрочнению матрицы и, следовательно, повышению общего уровня эксплуатационных свойств сплава. Увеличение содержания углерода от 0,1 до 0,5% по массе способствует повышению твёрдости наплавки на 130...160 НВ. Дальнейшее легирование углеродом также повышает твёрдость наплавки, однако это происходит преимущественно за счёт увеличения количества высокохрупкой и относительно низкотвёрдой бороцементитной фазы. Это негативно влияет на триботехнические показатели сплава. Повышение содержания углерода до определенной концентрации повышает абразивную износостойкость наплавов. Рассматриваемая зависимость близка к экстремальной. Наиболее эффективное упрочнение наблюдается в области доэвтектоидных содержаний углерода [11]. Отметим перспективность бористых чугунов как абразивостойких сплавов [12]. Их преимуществами являются крайне низкая стоимость при высоком уровне абразивной износостойкости. Следует заметить, что повышенные концентрации углерода в наплавочном сплаве могут быть нивелированы наличием необходимого количества сильных карбидообразующих элементов.

При трении скольжения в наплавках системы Fe-C-B экстремальное влияние на износостойкость оказывает не только бор, но и углерод. Это связано с охрупчиванием высокоуглеродистых наплавов.

Экстремальность влияния углерода коррелирует с результатами испытаний ударной вязкости. Оптимальное содержание углерода соответствует эвтектоидной концентрации. С учётом растворения бора в матрице содержание углерода должно быть снижено до 0,4...0,6% по массе [13].

Очень широкое применение для ЗП находит хром. Наиболее ярко влияние хрома на эксплуатационные свойства износостойких сплавов проявляется при наличии углерода. Из всех карбидообразующих металлов именно хрому посвящено значительное число исследований [15]. Высокий уровень эксплуатационных свойств сплавов Fe-Cr-C обусловлен количеством, размерами, морфологией и микротвёрдостью карбидов и металлической основы. Хром изоморфен железу, неограниченно растворим в Fe_α и ограниченно (до 12%) в Fe_γ [13]. При содержании хрома менее 7% образуются карбиды цементитного типа, легированные хромом. В цементите может растворяться до 20% хрома. При повышении содержания хрома свыше 8% в чугунах с 3% C количество карбидов цементитного типа уменьшается за счёт образования карбидов Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$. Именно эти карбиды, по мнению большинства авторов, являются предпочтительными в износостойких сплавах. Традиционный путь регулирования количества и типа карбидов в износостойких сплавах — выдерживание требуемого соотношения Cr / C в сплаве. Экономические издержки такого подхода привели к интенсивной разработке экономно-легированных износостойких сплавов. В этих сплавах требуемое количество, тип и морфология карбидных фаз формируется за счёт рационального легирования более сильными карбидообразующими элементами: V, Ti, W, Mo. В этом случае образуются преимущественно карбиды MC и M_7C_3 , способствующие повышению эксплуатационных характеристик сплавов. В сплавах с дефицитом по углероду, а также в легированных бором могут присутствовать дополнительно карбиды $M_{23}C_6$ [13]. Эти сплавы обладают высокой абразивной износостойкостью. Однако совместное воздействие бора и углерода на фоне наличия активных карбидо- и боридообразующих элементов охрупчивает указанные сплавы. Для условий трения скольжения легирование карбидообразующими элементами малоэффективно [14].

Значение марганца для износостойких сплавов обусловлено его аустенизирующей способностью и стабилизацией карбидов. Легированный марганцем карбид $(FeMn)_3C$ менее хрупок, чем цементит [15]. По стабилизирующему воздействию на аустенит марганец подобен никелю. Замена никеля марганцем значительно удешевляет сплав. Важным фактором является также эффективность диффузионного легирования марганцем сталей и чугунов, в отличие от никеля. Марганец подавляет превращение в бейнитной области, растягивает во времени превращение в перлитной области при одновременном интенсивном снижении температуры мартенситного превращения. Поэтому наплавленные слои, легированные марганцем, имеют в структуре значительное количество остаточного аустенита. Образующая при этом структура (остаточный аустенит, мартенсит, карбиды) обладает высокими эксплуатационными свойствами, особенно в условиях ударных нагрузок. Анализ литературных данных свидетельствует, что для сплавов Fe-Cr-Mn-C оптимальным является наличие 2...4% Mn.

Велик потенциал повышения эксплуатационных свойств марганцовистых наплавов за счёт термической обработки. Обнаружен значительный эффект дисперсионного твердения, сфероидизации первичных и выпадение вторичных карбидов [16]. Эффективным является легирование марганцем бористых наплавочных сплавов. В этом случае уменьшается количество хрупкого цементита за счёт образования карбида $Fe_{0.4}Mn_{3.6}C$ на фоне боридов Fe_2B [17].

Заключение. Выполненная систематизация легирующих элементов, базирующаяся на подходах классического физико-химического анализа и учитывающая технико-экономические факторы, позволяет создавать отечественные импортозамещающие наплавочные сплавы, характерной особенностью которых является уровень эксплуатационных свойств, сопоставимый с известными зарубежными аналогами при существенно более низкой стоимости.

Список цитируемых источников

1. *Лившиц, Л. С.* Основы легирования наплавленного металла / Л. С. Лившиц, Н. А. Гриберг, Э. Г. Куркумели. — М. : Машиностроение, 1969. — 188 с.
2. Газотермические покрытия из порошковых материалов : справ. / Ю. С. Борисов [и др.]. — Киев : [б. и.], 1987.
3. Восстановление деталей машин : справ. / Ф. И. Пантелеенко [и др.] ; под ред. В. П. Иванова. — М. : Машиностроение, 2003. — 672 с.
4. *Гуляев, Б. Б.* Синтез сплавов. Основные принципы. Выбор компонентов / Б. Б. Гуляев. — М. : Metallurgy, 1984. — 160 с.
5. *Ворошнин, Л. Г.* Теория и практика получения защитных покрытий с помощью ХТО / Л. Г. Ворошнин, Ф. И. Пантелеенко, В. М. Константинов. — 2-е изд., перераб. и доп. — Минск : Технопринт, 2002. — С. 175.
6. *Пантелеенко, Ф. И.* Самофлюсующиеся диффузионно-легированные порошки на железной основе и защитные покрытия из них / Ф. И. Пантелеенко. — Минск : Технопринт, 2001. — 300 с.
7. *Константинов, В. М.* Физико-химический анализ элементов в защитных покрытиях из диффузионно-легированных сплавов / В. М. Константинов // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. — 2003. — Т. 2. — № 4. — С. 15—25.
8. *Константинов, В. М.* Исследование структурообразования при получении и наплавке диффузионно-легированной стальной проволоки / В. М. Константинов, М. В. Семенченко, В. Г. Дашкевич // Metallurgy : сб. науч. тр. — Минск : [б. и.], 2008. — С. 260—272.
9. *Спиридонова, И. М.* Структура и свойства железуглеродистых сплавов / И. М. Спиридонова // Магнитная и тепловая обработка металлов. — 1984. — № 2. — С. 52—61.
10. *Жлуктенко, Е. И.* Особенности кристаллизации боридов сплавов / Е. И. Жлуктенко // Структура жидкости и фазовые переходы : сб. науч. ст. — Днепрпетровск : [б. и.], 1973. — Вып. 2. — С. 39—45.
11. *Константинов, В. М.* Абразивная износостойкость покрытий из ДЛС-порошков / В. М. Константинов, Ф. И. Пантелеенко, В. П. Иванов // Трение и износ. — Т. 14. — № 4. — 1996. — С. 508—512.
12. *Марукович, Е. И.* Износостойкие сплавы / Е. И. Марукович, М. И. Карпенко. — М. : Машиностроение, 2005. — 428 с.
13. *Гудремон, Э.* Специальные стали : [в ? т.] / Э. Гудремон ; пер. с нем. ; под ред. А. С. Займовского, М. Л. Бернштейна. — М. : Metallurgy, 1960. — Т. 2. — 1 638 с.
14. *Пантелеенко, Ф. И.* Исследование износостойкости борсодержащих эвтектических покрытий из ДЛС-порошков / Ф. И. Пантелеенко, В. М. Константинов // Трение и износ. — Т. 15. — № 2. — 1994. — С. 244—247.
15. Чугун : справ. изд. / под ред. А. Д. Шермана, А. А. Жукова. — М. : Metallurgy, 1991. — 576 с.
16. *Константинов, В. М.* Разработка диффузионно-легированного сплава для восстановления наплавкой инструмента горячештамповой оснастки / В. М. Константинов, Ф. И. Пантелеенко, В. А. Войтехович // Ремонт, восстановление, модернизация. — 2002. — № 8. — С. 29—33.

Материал поступил в редакцию 19.05.2014 г.

The paper analyses and systemizes the influence of alloying elements on the technological properties and performance of the boron-containing surface alloys. There are examples of alloys technological and operational properties increase while rationally doped.

Key words: surface alloy, chemical composition, wear-resistant coating.