

УДК 621.79

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЯХ ИЗ ДИФФУЗИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ

В.М. КОНСТАНТИНОВ
(Полоцкий государственный университет)

Выполнена систематизация и обобщение влияния легирующих элементов на технологические и эксплуатационные свойства диффузионно-легированных сплавов. Приведены примеры повышения технологических и эксплуатационных свойств сплавов рациональным диффузионным легированием.

Введение. Классический физико-химический анализ, по определению Н.С. Курнакова, - это область знаний, имеющая своей целью установить функциональную взаимосвязь между составом и свойствами равновесных систем [1]. Физико-химический анализ, как и ранее, продолжает играть важную роль в систематизации знаний в различных системах изучения влияния различных легирующих элементов на свойства сплавов и в конечном итоге синтезе новых материалов. Развитием физико-химического анализа стала созданная под руководством Б.Б. Гуляева система разработки сплавов с оптимальными свойствами, получившая название синтеза сплавов [2].

Область защитных покрытий (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. В этих условиях физико-химический анализ равновесных систем малоэффективен. Поэтому наиболее часто применяются методы планирования эксперимента, позволяющие в условиях неполного знания внутренних закономерностей в системе получить математическую регрессионную модель сложного объекта, независимо от физической природы. Указанный подход позволяет с успехом решать частные задачи, однако отсутствие установленных физических закономерностей влияния физического состава, метастабильной структуры, фазового состава на свойства ограничивает, а чаще делает невозможным использование регрессионных зависимостей для осмысленного синтеза сплавов для ЗП с заданным уровнем 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 современных экономических условиях является важнейшим фактором конкурентоспособности продукции. Чрезвычайно актуальным в настоящее время является создание ЗП, имеющих достигнутый в материаловедении уровень эксплуатационных свойств, но существенно более низкую стоимость. Разработанные технологические основы диффузионного легирования сплавов для ЗП позволяют получить широкий спектр составов, структур покрытий для различных условий эксплуатации [3].

Целью данной работы является систематизация и обобщение физико-химических аспектов синтеза ЗП из диффузионно-легированных сплавов (ДЛ-сплавов), обоснование выбора легирующих элементов, обеспечивающих высокий уровень технологических и эксплуатационных свойств ДЛ-сплавов.

Классификация легирующих элементов в диффузионно-легированных сплавах для защитных покрытий. Анализ сплавов для защитных покрытий [4 - 6] свидетельствует о применении широкого спектра легирующих элементов. Большинство из них можно вводить в сплавы диффузионным путем. Однако для ряда элементов существуют ограничения по возможности диффузионного введения [7-9]. Такие легирующие элементы в данной работе рассматриваются для случая их предварительного металлургического введения в сплав-основу. Разнообразие применяемых в сплавах для ЗП элементов требует их классификации (рис. 1).

Основополагающими классификационными признаками являются следующие:

- характер влияния легирующего элемента на свойства сплава;
- способ введения легирующего элемента в сплав;
- стоимость легирующего элемента в сплаве.

Окончательный химический состав сплава формируется в результате суммирования двух групп легирующих элементов. Наряду с элементами, целенаправленно вводимыми методами химико-термической обработки (ХТО) в сплав, как правило, присутствуют элементы априори, введенные в металлическую основу. Так, например, при использовании в качестве основы сплава измельченной стружки серого чугуна ими являются С, Si, Mn, а при использовании стружки алюминиевой бронзы - Fe, Al и т.д. Эти элементы совместно с диффузионно-вводимыми элементами оказывают комплексное влияние на свойства сплава и существенно расширяют возможности получения специальных свойств ЗП [10].

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

Под технологическими свойствами ДЛ-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. Отметим также незаслуженно малое влияние, уделяемое разработчиками технологическим свойствам. Основное внимание, как правило, уделяется эксплуатационным свойствам сплавов. 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.

Следует отметить, что значительная часть вводимых легирующих элементов оказывает комплексное влияние как на технологические, так и на эксплуатационные свойства сплава. Такая дифференциация влияния легирующих элементов оправдана стремлением четко обозначить ведущую функцию элемента в сплаве и, как будет показано ниже, позволяет синтезировать рациональные по составу и свойствам сплавы.

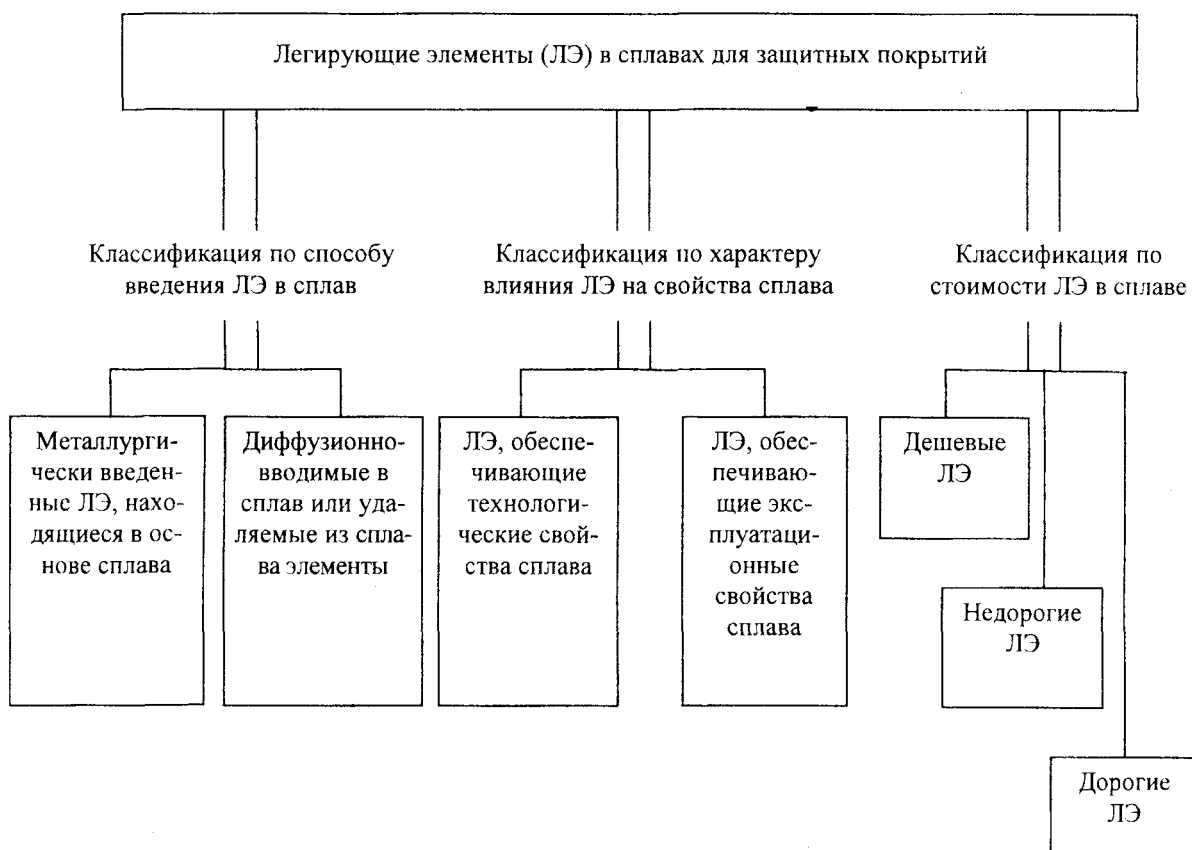


Рис. 1. Классификация легирующих элементов в диффузионно-легированных сплавах для защитных покрытий

Разделение легирующих элементов по стоимости обусловлено необходимостью учета технико-экономических факторов при разработке диффузионно-легированного сплава. В общем случае для ценовой дифференциации легирующих элементов применима шкала, разработанная Б.Б. Гуляевым с учетом повышающих коэффициентов [11]. Существенным отличием в нашем случае является необходимость учета затрат на диффузионное введение элемента. Так, например, затраты на диффузионное введение сравнительно недорогого хрома существенно выше затрат на диффузионное легирование дорогим бором, в связи с повышенным энергопотреблением. В первом приближении этот фактор может быть оценен по коэффициенту диффузии легирующего элемента в насыщаемом металле при температуре диффузионной обработки.

Диффузионное легирование сплавов для ЗП является сравнительно новой и активно развивающейся областью техники. Разнообразие вариантов диффузионного легирования и расширения сферы его применения обусловило необходимость дифференциации способов диффузионного легирования. Основным классификационным признаком является степень легированности. В настоящее время ДЛ-сплавы

подразделяются на объемно-легированные, частично-легированные и поверхностно-легированные [12]. Отметим, что интенсивность исследований в этой области высока, поэтому возможно расширение предложенной классификации.

Легировующие элементы, обеспечивающие технологические свойства для защитных покрытий.

Все применяемые в сплавах для ЗП легировующие элементы по характеру влияния на технологические свойства целесообразно разделить на 3 группы:

- 1) элементы, улучшающие технологические свойства ДЛ-сплавов;
- 2) элементы, ухудшающие технологические свойства ДЛ-сплавов;
- 3) элементы, не оказывающие заметного влияния на технологические свойства ДЛ-сплавов.

Основное внимание в данном разделе уделено легировующим элементам первых двух групп. Особенности способа нанесения покрытия определяют конкретизацию требований к технологическим свойствам сплавов (табл. 1). Важнейшее значение для большинства анализируемых способов нанесения покрытия имеет температура плавления сплава и связанные с ней жидкотекучесть и усадка при кристаллизации. Максимальное снижение температуры плавления характерно для случая образования эвтектических сплавов (табл. 2). Преимущественно интерес представляют В, С, Р, Si, Ti. Многокомпонентное легирование в ряде случаев позволяет существенно снизить температуру плавления. Так, например, температура ликвидус системы Fe - В - С составляет 1100... 1097 °С [3].

Следующим важнейшим технологическим свойством ДЛ-сплавов является способность к самофлюсованию. Процесс взаимодействия металлической подложки с частично и полностью расплавленным наносимым сплавом может протекать активно только после удаления с их поверхности оксидных пленок, препятствующих образованию активной связи. Это обеспечивается наличием в составе ДЛ-сплава компонентов, имеющих высокую величину термодинамического потенциала образования оксида, значительно большую, чем у наплавляемого металла. К числу элементов, активно восстанавливающих оксидные пленки, относятся Н, В, С, Mg, Al, Si, S, Ti, Р, Mn. Наибольшее применение для получения самофлюсующихся сплавов получили В, Si, реже Mn [3].

Таблица 1

Технологические свойства сплавов для защитных покрытий

Технологические свойства	Способ нанесения защитного покрытия						
	Наплавка					Электро- контактная приварка	Газотерми- ческое на- пыление
	газопорошковая	индукционная	электро- дуговая	плазменная	лазерная		
Температура плавления, °С	++	++	+-	+-	+-	+	+
Самофлюсуемость (флюсуемость)	++	++	+	+-	+-	+	+-
Смачиваемость, текучесть	++	+	+	+	+	--	--
Близость коэффициентов термического расширения подложки и покрытия	+	+	++	++	++	+	+-
Трещиностойкость, пористость	+	+	++	++	++	++	+
Устойчивость горения электрической дуги	--	--	++	--	--	--	--
Магнитные характеристики сплава	--	++	+-	--	--	+-	--
Теплоемкость сплава	+-	+-	+-	+-	+-	--	++
Теплопроводность сплава	+-	+	+-	+-	+	+-	++

Таблица 2

Влияние легирующих элементов на удельное снижение температуры плавления сплавов ($\Delta T/^\circ\text{C}$)

Основа сплава	Легирующий элемент, концентрация % по массе						
	B	C	Al	Si	P	S	Ti
I	2	3	4	5	6	7	8
Fe	$\frac{95}{3,8\%}$	$\frac{90,9}{4,3\%}$	$\frac{8,8}{34,5\%}$	$\frac{16,5}{20,5\%}$	$\frac{48,2}{10,13\%}$	$\frac{18,0}{30,5\%}$	$\frac{17,3}{13,2\%}$
Cu	$\frac{28,0}{2,5\%}$	—	$\frac{5,4}{8,5\%}$	$\frac{30,0}{7,7\%}$	$\frac{44,0}{8,4\%}$	—	$\frac{9,6}{20,0\%}$

Основа сплава	Легирующий элемент, концентрация % по массе						
	Mn	Zn	Zr	Nb	Cd	Sb	Sn
9	10	11	12	13	14	15	16
Fe	$\frac{4,8}{7,0\%}$	—	$\frac{16,1}{14,5\%}$	$\frac{10,1}{18,0\%}$	—	—	—
Cu	$\frac{5,8}{37,0\%}$	$\frac{4,9}{36,8\%}$	$\frac{9,3}{12,2\%}$	—	$\frac{9,2}{58,0\%}$	$\frac{10,9}{26,0\%}$	$\frac{13,7}{32,0\%}$

C – концентрация легирующего элемента.

Характерным примером управления технологическими свойствами ДЛ-сплавов является диффузионное легирование стружки алюминиевой бронзы БрАЖ9-3 кремнием. Наплавка чистого порошка затруднительна вследствие интенсивного порообразования, минимальной смачиваемости подложки, интенсивного образования оксидов. Флюсоующе-раскисляющее действие кремния, степень снижения температуры плавления сплава, а также высокая растворимость кремния в меди обусловили целесообразность диффузионного легирования кремнием. При этом происходит улучшение наплавляемости порошка (табл. 3). Влияние кремния на смачиваемость и пористость экстремально. Регрессионным анализом определена функциональная зависимость смачиваемости расплавом подложки (θ) от содержания кремния (C , % по массе):

$$\theta = 0,0872c^4 - 1,5427c^3 + 8,9625c^2 - 18,926c + 33,095.$$

Величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0,7169$. Рациональное содержание кремния для анализируемых условий находится в диапазоне 2...4 % по массе. Таким образом, диффузионное легирование кремнием позволяет существенно повысить технологические свойства наплавочных медных ДЛ-сплавов.

Таблица 3

Влияние количества диффузионно-введенного кремния на технологические свойства наплавочного порошка на основе стружки алюминиевой бронзы

Технологические свойства диффузионно-легируемого порошка из бронзовой стружки	Содержание кремния в порошке, % по массе								
	0	1,9	2,0	2,1	2,2	3,4	4,0	4,8	7,6
Угол смачивания стальной подложки расплавом, θ , град	$31,3 \pm 4,2$	$22,3 \pm 5,8$	$21,9 \pm 6,3$	$15,2 \pm 6,9$	$23,3 \pm 6,1$	$23,5 \pm 5,3$	$23,8 \pm 5,4$	$24,5 \pm 6,2$	$25,1 \pm 5,9$
Пористость наплавочного слоя, %	$18,2 \pm 5,4$	$17,4 \pm 4,4$	$3,1 \pm 2,1$	$1,5 \pm 3,1$	$2,3 \pm 4,5$	$7,2 \pm 4,3$	$8,2 \pm 4,1$	$11,6 \pm 6,2$	$16,1 \pm 5,1$
Содержание оксидов в наплавочном слое, %	30,5	14,8	14,2	13,5	13,0	12,4	12,1	11,6	11,2

Процесс раскисления наплавочного 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 [15], поэтому применение боросиликатного флюсования целесообразно для низкотемпературных процессов получения покрытий, в первую очередь, 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 ДЛ-сплавов преимущественно с доэвтектическими концентрациями бора. Это характерно как для высоколегированных, так и для углеродистых сталей. Расфокусировка лазерного луча сдвигает область технологически эффективных содержаний бора в большую сторону, приближая его к равновесной эвтектической концентрации. Сварочные процессы вообще и процессы нанесения покрытий являются сильно неравновесными процессами. Тепловые процессы 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. Кроме концентрации бора на технологические свойства диффузионно-легированных сплавов важное значение оказывает фазовый состав. Ранее было установлено, что предпочтительным является наличие низкобористых фаз Fe_2B $Fe_3(BC)$ в составе диффузионной оболочки [16 - 18]. Выполненные работы позволили уточнить вышеуказанные условия наплавляемости.

Решающее значение в рассматриваемых ситуациях имеет соотношение скоростей тепловых и диффузионных процессов, определяемых температурой и временем жизни расплава. Для высокоскоростных процессов (лазерных, плазменных, электроконтактных) обязательным условием наплавляемости является наличие низкобористых фаз Fe_2B и $Fe_3(BC)$, позволяющих реализовать эффект контактного эвтектического плавления. Для низкоскоростных способов нанесения покрытий, обеспечивающих протекание диффузионных процессов (индукционная, электродуговая, газопорошковая наплавка), возможно наличие в ДЛ-сплаве высокобористой фазы FeB и других тугоплавких фаз. Так, например, индукционная наплавка диффузионно-легированного порошка стружки ИЧХ28Н2 (18 % FeB , 23 % Cr_7C_3 , 4 % Cr_2B , 21 % Cr_5B_3) обеспечивает получение качественного наплавленного слоя на плужных лемехах в течение 60 - 120 с.

Для условий электродуговой наплавки применение боросиликатного флюсования технически и экономически малопривлекательно, поскольку температурно-временные параметры процесса обуславливают низкую эффективность боросиликатного флюса. Проведенные опыты по электродуговой наплавке борированных электродов свидетельствуют об опережающем плавлении диффузионного слоя и интенсивном выгорании бора. 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 распространенных 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 (табл. 4).

Таблица 4

Влияние диффузионно-введенных легирующих элементов на сварочно-технологические свойства наплавочных электродов

ДЛ-элемент	Толщина диффузионного слоя, мкм	Ионизация и термодинамические свойства ДЛ-элементов			Разрывная длина сварочной дуги, мм	Потери нашлакообразовании, угар, разбрызгивание, %	Качество наплавки
		потенциал ионизации, В	работа выхода, ЭВ	удельная теплота парообразования			
Покрывтый электрод УОНИ-13/45					9,6 ± 0,8	28,5 ± 6,5	высокое
Проволока Св 08, 4,0(Fe)		7,900	4,50	6095,0	6,0 ± 0,7	12,4 ± 4,9	низкое
Mn	16,4 ± 3,7	7,432	4,10	5057,0	8,5 ± 1,7	15,8 ± 5,5	удовл.
Mn	79,1 ± 34,3	7,432	4,10	5057,0	11,0 ± 1,6	15,6 ± 5,5	удовл.
Si	54,2 ± 21,2	8,149	4,60	13709,0	9,5 ± 2,1	17,1 ± 5,1	удовл.
Cr	33,4 ± 16,9	6,746	4,50	1798,0	6,4 ± 1,2	16,2 ± 2,4	удовл.
Al	86,3 ± 7,3	5,984	4,28	10885,0	7,5 ± 1,4	17,2 ± 5,2	удовл.
B	58 ± 12,3	8,300	4,45	51935,0	5,2 ± 1,3	18,1 ± 3,2	удовл.
Mn + B	184 ± 61	--	--	--	6,8 ± 1,4	15,2 ± 1,3	удовл.

Наряду с традиционно применяемыми элементами (К, Na, Ca) заслуживают внимания Al, Si, Ti, Cr, Mn. Проведенный комплекс исследований позволил предложить новый способ получения электродного покрытия, заключающийся в формировании методами ХТО, требуемой многокомпонентной диффузионной оболочки на наплавочном электроде.

Установлена корреляция между потенциалом ионизации легирующего элемента в диффузионной оболочке электрода и разрывной длиной сварочной дуги (см. табл. 4). Алюминий и марганец, имея более низкие потенциалы ионизации и температуры кипения, способствуют стабилизации горения дуги. Однако диффузионное монолегирование не обеспечивает всего комплекса сварочно-технологических свойств наплавочных электродов [19]. Многокомпонентное насыщение позволяет существенно улучшить сварочно-технологические характеристики электродов. Дополнительное легирование бором снижает разрывную длину дуги, так как уменьшается эффективный потенциал ионизации электрода из-за влияния бора. Однако при этом улучшаются условия раскисления наплавленного металла, отсутствует искрообразование, т.е. происходит стабилизация процесса.

Увеличение скорости охлаждения покрытия требует анализа технологического свойства ДЛ-сплава, которое по аналогии со сварочными процессами целесообразно определить как свариваемость наносимого покрытия. Характерным примером такого способа является электроконтактная приварка. Решающее значение на свариваемость оказывает химический состав диффузионной оболочки частиц [20]. В этих условиях кинетика сплавления частиц между собой, а также процессов структурно-фазовых переходов в определяющей степени зависит от содержания легирующих элементов, в первую очередь бора и углерода. Выполненный комплекс работ позволил предложить показатель наплавляемости ДЛ-порошков при электроконтактной приварке - углеродно-борный эквивалент $СВ_3$:

$$СВ_3 = 0,5С + 0,06 В.$$

Экспериментальные данные свидетельствуют об объективности этого критерия (табл. 5).

Таблица 5

Влияние химического состава диффузионно-легированных порошков на свариваемость наносимого покрытия при электроконтактной приварке

Порошко- основа	Химический со- став диффузионно- легированного порошка, % по массе		Твердость покрытия, HV	Общая толщина покрытия при 2-слойной приварке, h, м	Углеродно- борный эквивалент, $СВ_3$	Качество покрытия
	С	В				
ПЖВ ТУ 14-1-3226-84	0,1	0	139 ± 2	1,75	0,05	Пористость покрытия. Отдельные участки несплавления слоев
	0,1	1,1	238 ± 5	2,15	0,12	Качественное сплошное покрытие. Полное сплавление с подложкой и между слоями
	0,1	1,6	257 ± 43	1,9	0,15	
	0,1	2,7	627 ± 130	1,6	0,21	
	0,1	4,6	1051 ± 200	1,6	0,33	Отдельные горячие трещины
	0,1	6,8	1167 ± 92	1,35	0,46	Интенсивное растрескивание покрытия. Горячие трещины
	0,1	8,1	1079 ± 120	1,4	0,54	
ПР-сталь 45 ТУ 14-1-3551-84	0,5	0,4	198 ± 15	1,75	0,28	Удовлетворительное сплавление. Рассеянная пористость
	0,5	2,6	680 ± 120	1,45	0,41	Пятнистое отслаивание покрытия. Пористость. Холодные трещины
ПР-С3 ТУ 14-13851-84	2,8	2,7		1,1 – 1,3	1,56	Полное расплавление покрытия. Отслаивание покрытия. Холодные и горячие трещины. Пористость
ПР-10P6M5 ТУ 14-1-3851-84	1,05	1,9	1120 ± 180	1,3	0,64	Горячие и холодные трещины. Несплавление
ПР-X18H9 ТУ 14-1-3540-83	0,12	2,2	520 ± 85	1,35	0,19	Отдельные трещины. Удовлетворительное сплавление

При $СВ_3 < 0,3$ наплавляемость покрытия высокая. Результаты исследований и теоретического анализа позволяют сделать ряд обобщений по влиянию легирующих элементов на привариваемость покрытия. Горячие трещины покрытия обусловлены, в первую очередь, кристаллизацией боридной эвтектики и соответствующим влиянием усадочных деформаций. Влияние бора в этом случае аналогично влиянию углерода на сварные швы. Кроме того, бор способствует повышению хрупкости покрытий. Следует отметить, что концентрация бора в расплаве в рассматриваемом случае выше, чем при традиционной наплавке, поскольку происходит лишь локальное расплавление периферийных участков частиц. Поэтому содержание бора следует ограничивать в большей степени, чем для традиционных способов наплавки.

Углерод оказывает ярко выраженное отрицательное влияние на формирование покрытия, инициируя образование закалочных структур и повышенный уровень внутренних напряжений, приводя тем самым к образованию холодных трещин. Углерод также снижает температуру плавления ядра частиц, что приводит к утрате ценных свойств покрытия. Таким образом, содержание углерода в ДЛ-порошках для электроконтактной приварки должно быть минимально возможным. Применение других легирующих элементов для обеспечения качества электроконтактных покрытий ДЛ-сплавов на основе железа не целесообразно, если это не продиктовано эксплуатационными свойствами покрытий.

В ряде случаев ограничение содержания бора в ДЛ-сплаве оказывается недостаточным для обеспечения высоких технологических свойств. Такая ситуация характерна для нанесения высоколегированных сплавов концентрированными потоками энергии с большими температурными градиентами. Так, при плазменном напылении борированного порошка из стружки хромистого чугуна ИЧХ28Н2 происходит интенсивное растрескивание покрытия. Эффективным приемом повышения качества покрытия, является диффузионное легирование медью чугуна порошка [21]. Медь влияет в первую очередь на γ -превращения, расширяя γ -область. Добавление хрома в Fe-Cu сплавы уменьшает и без того малую растворимость меди в α -железе. Увеличение количества остаточного аустенита и наличие нерастворимых в железе фрагментов меди способствует повышению трещиностойкости газотермических покрытий (табл. 6) [22]. Таким образом, диффузионное легирование медью чугуна порошка пластифицирует поверхностный слой частиц, что снижает трещинообразование. Поскольку медь является более легкоплавкой фазой, то она способствует частичному залечиванию пор при напылении и релаксирует внутренние напряжения при градиентном остывании покрытий.

Таблица 6

Влияние меди на технологические свойства диффузионно-легированного порошка из стружки чугуна ИЧХ28Н2 при плазменном напылении покрытий ($I = 300A$) [23]

Технологические свойства ДЛС-порошка	Напыляемый сплав	
	ДЛС-порошок ИЧХ28Н2 + 3 % В	ДЛС-порошок ИЧХ28Н2 + 3 % В + 6 % Cu
Прочность сцепления покрытия $\sigma_{сч}$, МПа	8,4 ± 1,2	13,3 ± 0,9
Пористость покрытия, %	1,8 ± 6,5	19 ± 6,0
Удельная длина трещины, мкм/мм ²	100	40

Легирующие элементы, обеспечивающие эксплуатационные свойства сплавов для защитных покрытий. Библиографический массив исследований по рациональному выбору легирующих элементов хронологически глубок и весьма обширен. Более 30 лет назад Л.С. Лившиц отмечал, что наиболее распространенными легирующими элементами для анализируемых сплавов являются С, Cr, Mn, Si и В [4]. 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 распространенных легирующих элементов на эксплуатационные свойства ДЛ-сплавов.

Бор. Основное влияние на эксплуатационные свойства ЗП оказывают бориды и образуемые с их участием эвтектики. Бор образует с железом бориды Fe_3B , Fe_2B ($H_{0,493} = 12900...16800$ МПа) и FeB ($H_{0,493} = 18900...23400$ МПа) [24]. Образованные эвтектики имеют микротвердость от 5300 МПа для системы Fe - В до 11000 МПа для высоколегированных сплавов на основе быстрорежущей стали [25]. Высокая микротвердость боридов и малая растворимость бора в железе обеспечивают значительное повышение твердости сплава. По удельному повышению твердости сплава бор занимает лидирующие позиции. Твердость увеличивается пропорционально повышению содержания бора. Наибольший прирост твердости характерен для легирования бором чистого железа, наименьший - для высоколегированного сплава на базе быстрорежущей стали [3]. Пропорционально повышению твердости происходит повышение абразивной износостойкости бористых наплавов. Однако есть весомые основания поставить под сомнение линейную зависимость между твердостью и абразивной износостойкостью анализируемых сплавов [26].

Обнаружена и теоретически обоснована нелинейная зависимость абразивной износостойкости борсодержащих 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 микротвердости и микрохрупкости боридов железа и бороцементита свидетельствует о целесообразности наличия в ударостойкой наплавке преимущественно боридов Fe_2B [3].

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. Высоколегируемые бориды и борокарбиды в легируемых ДЛ-порошках в силу своей хрупкости и склонности к выкрашиванию являются причиной более интенсивного износа [27].

Обнаружено экстремальное влияние бора на коррозионную стойкость ДЛ-сплавов [28]. Минимальная коррозионная стойкость соответствует эвтектическим сплавам, максимальная - заэвтектическим. Избыточные боридные фазы в этом случае являются катодными участками. Уменьшение количества анодных участков в структуре сплава способствует повышению коррозионной стойкости. Таким образом, влияние бора противоречиво. Это особенно актуально для гетерогенных покрытий, для которых даже незначительные дефекты становятся очагами катастрофического коррозионного разрушения. Следует отметить также позитивное влияние бора на стойкость нержавеющей сталей против межкристаллитной коррозии, обусловленной рафинирующим действием боридной эвтектики и измельчением структуры. С другой стороны, гетерогенизация сплава при легировании бором обуславливает снижение коррозионной стойкости. С этой точки зрения уменьшение площади анодных участков сплава при увеличении количества избыточных боридов способствует повышению коррозионной стойкости. Вышеприведенные соображения позволяют рекомендовать заэвтектические концентрации бора в Fe-B сплавах для атмосферных и в отдельных случаях слабоагрессивных сред.

Бор повышает теплостойкость сплавов на основе железа, сдерживая процесс разупрочнения за счет наличия термодинамически устойчивых боридных фаз. Особенно ярко эффект проявляется при диффузионном легировании бором наплавочных сплавов на базе инструментальных сталей [15].

Углерод. 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 диффузионно-легируемых сплавов роль углерода в обеспечении требуемых эксплуатационных свойств требует определенной корректировки. Это обусловлено, в первую очередь, наличием в анализируемых сплавах бора, обеспечивающего требуемые технологические характеристики сплава. Поэтому роль углерода следует анализировать совместно с бором.

По характеру взаимодействия с железом и другими переходными металлами бор и углерод весьма схожи. Значение коэффициента диффузии углерода в аустените и энергия его активации близки к этим показателям для бора [30]. В железоуглеродистых сплавах бор образует фазу с кристаллической решеткой цементита. Атомы бора могут замещать до 80 % атомов углерода с образованием тройного соединения $Fe_3C_{0,2}B_{0,8}$. В легируемых сплавах бор может находиться в составе карбоборидов, например, типа $Me_{23}(CB)$. Бороцементит обладает более низкой микротвердостью и более высокой хрупкостью, чем борид железа Fe_2B , поэтому в ряде случаев углерод приводит к охрупчиванию железо-бористых сплавов. Однако влияние углерода на эксплуатационные свойства диффузионно-легируемых сплавов двойственно.

С одной стороны, наличие углерода способствует упрочнению матрицы и, следовательно, повышению общего уровня эксплуатационных свойств сплава. Так, увеличение содержания углерода от 0,1 % до 0,5 % по массе способствует повышению твердости наплавки на 130... 160 HV. Дальнейшее легирование углеродом также повышает твердость наплавки, однако это происходит преимущественно за счет увеличения количества высокохрупкой и относительно низкотвердой бороцементитной фазы. Это негативно влияет на триботехнические показатели сплава. Повышение содержания углерода до определенной концентрации повышает абразивную износостойкость наплавов. Рассматриваемая зависимость близ-

ка к экстремальной. Наиболее эффективное упрочнение наблюдается в области доэвтектоидных содержаний углерода [26]. Отметим перспективность бористых чугунов как абразивостойких сплавов. Их преимуществами являются крайне низкая стоимость при высоком уровне абразивной износостойкости. Бористые наплавки из чугунной стружки являются оптимальными сплавами для упрочнения малоценных быстроизнашиваемых деталей в условиях интенсивного абразивного изнашивания. Следует заметить, что повышенные концентрации углерода в наплавочных сплавах являются оправданными в случае наличия необходимого количества карбидообразующих металлов в сплаве [32,33].

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 учетом растворения бора в матрице, содержание углерода должно быть снижено до 0,4.. 0,6 % мас. [27].

Влияние углерода на коррозионную стойкость борсодержащих сплавов на железной основе является резко отрицательным. В слабоагрессивных щелочных средах железо-бор-углеродистые сплавы корродируют быстрее, чем аналогичные сплавы без бора. В то же время сплавы системы Fe-B с минимально возможным содержанием углерода демонстрируют удовлетворительную коррозионную стойкость (4 балла) [28]. Это обусловлено изменением электрохимической картины бористого сплава с углеродом и низкой коррозионной стойкостью бороцементита. Для хромоникелевых бористых сплавов на железной основе отрицательное влияние углерода проявляется еще более ярко. Увеличение содержания углерода в сплаве с 0,12 % до 0,24 % приводит к снижению коррозионной стойкости в хлорсодержащих средах (HCl, NaCl) в 2,1.. 3,3 раза.

Хром. Находит очень широкое применение для ЗП. Наиболее ярко влияние хрома на эксплуатационные свойства износостойких сплавов проявляется при наличии углерода. Из всех карбидообразующих металлов именно хрому посвящено значительное число исследований [35]. Высокий уровень эксплуатационных свойств сплавов Fe-Cr-C обусловлен количеством, размерами, морфологией и микротвердостью карбидов и металлической основы. Хром изоморфен железу, неограниченно растворим в Fe_a и ограниченно (до 12 %) в Fe_c, [30]. 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 чугуне с 3 % C количество карбидов цементитного типа уменьшается за счет образования карбидов Cr₇C₃ и Cr₂₃C₆. 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 счет рационального легирования более сильными карбидообразующими элементами, такими как V, Ti, W, Mo. В этом случае образуются преимущественно карбиды MC и M₇C, способствующие повышению эксплуатационных характеристик сплавов. В сплавах с дефицитом по углероду, а также в легированных бором могут присутствовать дополнительно карбиды M₂₃C₆ [30]. Указанные сплавы обладают высокой абразивной износостойкостью. Так, ДЛ-сплав на основе стали Р6М5 имеет более чем в 2 раза более высокую абразивную износостойкость, чем наплавка из сплава Fe-C-B [15]. Однако совместное воздействие бора и углерода на фоне наличия активных карбидо- и боридообразующих элементов охрупчивает указанные сплавы. Аналогичная ситуация обнаружена для аустенитных борсодержащих ДЛ-сплавов [15]. Для условий трения скольжения легирование карбидообразующими элементами малоэффективно [27]. Яркое выраженное экстремальное влияние бора и углерода в хромистых наплавочных сплавах требует ограничения количества металлоидов [26].

Эффективным приемом регулирования карбидной фазы в износостойких сплавах является термическая обработка. Потенциал термической обработки наплавленных слоев весьма велик, однако широкое применение находит преимущественно термическая обработка литых деталей из износостойких сплавов. Основная причина состоит в несогласованности режимов термической обработки наплавки и подложки. Перспективы данного направления, безусловно, велики.

Марганец. Значение марганца для износостойких сплавов обусловлено его аустенизирующей способностью и стабилизацией карбидов. Легированный марганцем карбид (FeMn)₃C менее хрупок, чем цементит [35]. 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. Образованная 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 2...4 % Mn.

Велик потенциал повышения эксплуатационных свойств марганцовистых наплавов за счет термической обработки. Обнаружен значительный эффект дисперсионного твердения - сфероидизация первичных и выпадение вторичных карбидов [36]. Эффективным является легирование марганцем; бористых наплавочных сплавов. В этом случае уменьшается количество хрупкого цементита за счет образования карбида $Fe_{04}Mn_{3,6}C$ на фоне боридов Fe_2B .

Медь. Одними из первых сплавы Fe-Cu, особенно Fe-Cu-C, были успешно использованы в порошковой металлургии. Ограниченная растворимость меди в железе способствует сохранению гетерогенной структуры при спекании. Полученные композиционные материалы, как правило, содержат перлит, графитные включения, медную фазу и обладают высокими антифрикционными свойствами. Наиболее широко применяемые железо-медь-графитовые материалы содержат до 10 % Cu [37]. В последнее время активно разрабатывается новый класс антифрикционных чугунов - высокомедистые чугуны с компактным графитом. В серых чугунах медь способствует образованию аустенита и снижает температуру перлитного превращения [31]. Легирование медью способствует повышению жидкотекучести, твердости и износостойкости. Избыток меди сверх предела растворимости в результате эвтектоидной реакции выделяется в ϵ -фазе, представляющей собой твердый раствор железа в меди. Указанная медистая фаза повышает теплопроводность и выполняет функцию твердой смазки при трении. Медистая фаза уменьшает коэффициент трения и износ сплава, причем интенсивность ее влияния растет с увеличением нагрузки. Рекомендовано медистые чугуны (до 3,5...4,0 % Cu) использовать для антифрикционных деталей, работающих в тяжелых условиях работы с ограниченной смазкой. В этих условиях медьсодержащие композиционные ДЛ-сплавы являются альтернативой для антифрикционных бронз [38].

Заключение. Синтез ЗП, базирующийся на технологии диффузионного легирования и систематизированных данных о влиянии распространенных легирующих элементов на технологические и эксплуатационные свойства ДЛ-сплавов позволяет создавать сплавы, характерной особенностью которых является уровень эксплуатационных свойств, сопоставимый с известными аналогами при существенно более низкой стоимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. - М.: Наука, 1976. - 504 с.
2. Гуляев Б.Б. Синтез сплавов//Основные принципы. Выбор компонентов.-М.: Металлургия, 1984. - 160 с.
3. Ворошнин Л.Г., Пантелеенко Ф.И., Константинов В.М. Теория и практика получения защитных покрытий с помощью ХТО. - Мн.: ФТИ; Новополоцк: ПГУ, 1999. - 133 с.
4. Лившиц Л.С., Гринберг Н.А., Куркумели Э.Г. Основы легирования наплавленного металла. - М.: Машиностроение, 1969. - 188 с.
5. Газотермические покрытия из порошковых материалов: Справочник / Ю.С. Борисов, Ю.А. Харламов, С.А. Сидоренко, Е.Н. Ардатовская. - Киев, 1987.
6. Восстановление деталей машин: Справочник / Ф.И. Пантелеенко, В.П. Лялякин, В.П. Иванов, В.М. Константинов / Под ред. В.П. Иванова. - М.: Машиностроение, 2003. - 672 с.
7. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. - 2-е изд. перераб. - М.: Машиностроение, 1965. - 491 с.
8. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. - 2-е изд. пер. и доп. - М.: Металлургия, 1973. - 400 с.
9. Многокомпонентные диффузионные покрытия / Л.С. Ляхович, Л.Г. Ворошнин, Т.Г. Панич, Э.Д. Щербаков. - Мн.: Наука и техника, 1974. - 288 с.
10. Константинов В.М., Пантелеенко Ф.И. Концепция синтеза экономно-легированных защитных слоев из диффузионно-легированных сплавов // Технолога по сварочному производству промышленных предприятий, объекты энергетики и строительства: Материалы 3-й Всероссийской науч.-техн. конф. СПб.: Из-во СПбГПУ, 2002. - С. 149 - 154.
11. Гуляев Б.Б. Синтез сплавов//Основные принципы. Выбор компонентов.-М.: Металлургия, 1984,- 160 с.
12. Константинов В.М., Пантелеенко Ф.И., Штемпель О.П. Синтез наплавочных порошков диффузионным легированием // Ремонт, восстановление, модернизация. - 2002. - № 5. - С. 15 - 18.
13. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф.Г. Ловшенко, Ф.И. Пантелеенко, А.В. Рогачев и др. - М.: Энергоиздат; Гомель: БелГУТ, 2003. - 519 с.
14. Константинов В.М., Сивый С.Б., Фруцкий В.А. Разработка экономно-легированных материалов для восстановления подшипников скольжения // Современные материалы, оборудование и технологии упрочнения и восстановления деталей машин: Темат. сб. - Новополоцк, 1999. - С. 28 - 29.
15. Пантелеенко Ф.И. Самофлюсующиеся диффузионно-легированные порошки на железной основе и защитные покрытия из них. -- Мн.: Технопринт, 2001. - 300 с.
16. Любецкий С.Н. Разработка технологии диффузионного легирования железных порошков и получение износостойких покрытий: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.07. - Мн., 1991. -24 с.

17. Пантелеенко Ф.И. Теоретические и технологические основы получения самофлюсующихся порошков на железной основе диффузионным путем и разработка износостойких композиционных покрытий из них: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.06. - Мн., 1992. - 38 с.
18. Константинов В.М. Разработка самофлюсующихся наплавочных порошков на железной основе и защитных покрытий их специализированного назначения с использованием металлоотходов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.07. - Мн., 1992.-20 с.
19. Шимин В.Н. Исследование технологических свойств диффузионно-легированных наплавочных электродов // Современные материалы, оборудование и технологии упрочнения и восстановления деталей машин: Темат. сб. - Новополоцк, 1999. - С. 54 - 55.
20. Пантелеенко Ф.И., Константинов В.М., Лисовский А.Л. Износостойкие борсодержащие покрытия, полученные электроконтактной приваркой // Трение и износ. - 1995. - Т. 16, № 3. -- С. 563 - 567.
21. Нанесение износостойких газотермических покрытий из диффузионно-легированных самофлюсующихся (ДЛС) порошков на железной основе / А.М. Авсиевич, Н.В. Спиридонов, В.М. Константинов, С.А. Гришанов.-Мн.: Машиностроение, 2000.-Вып. 17.-С. 148- 153.
22. Моделирование тепловых процессов в борированных ДЛС-частицах порошка при плазменном напылении покрытий / А.М. Авсиевич, В.А. Гуревич, С.П. Кундас, Б.Б. Хина // Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения: Сб. науч. тр. / Под ред. С.А. Астапчика, П.А. Витязя. - Мн.: Технопринт; Новополоцк: ПГУ, 2001. - С. 134 - 138.
23. Исследование прочности сцепления с основой напыленных плазмой покрытий из борированных диффузионно-легированных самофлюсующихся порошков / В.М. Константинов, А.М. Авсиевич, О.Г. Девойно и др. // Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения: Сб. науч., тр. / Под ред. С.А. Астапчика, П.А. Витязя. - Мн.: Технопринт; Новополоцк: ПГУ, 2001. - С. 98 - 100.
24. Спиридонова И.М. Структура и свойства железоуглеродистых сплавов // МиТОМ. - 1984. - № 2. - С. 52-61.
25. Жлуктенко Е.И. Особенности кристаллизации боридов сплавов // Структура жидкости и фазовые переходы: Сб. научн. ст. - Днепропетровск, 1973. - Вып. 2. - С. 39 - 45.
26. Константинов В.М., Пантелеенко Ф.И., Иванов В.П. Абразивная износостойкость покрытий из ДЛС-порошков // Трение и износ. - 1996. - Т. 14, № 4. - С. 508 - 512.
27. Пантелеенко Ф.И., Константинов В.М. Исследование износостойкости борсодержащих эвтектических покрытий из ДЛС-порошков // Трение и износ. - 1994. - Т. 15, № 2. - С. 244 - 247.
28. Пантелеенко Ф.И., Константинов В.М., Штемпель О.П. Пути повышения коррозионной стойкости плазменных слоев и самофлюсующихся сплавов на железной основе. - Мн.: Машиностроение, 2002. - Вып. 18.-С. 226-232.
29. Дергач Т.А., Сухомлин Г.Д. Влияние бора на структуру и стойкость против МКК аустенитной нержавеющей стали // Защита металлов. - 1989. - Т. 25, № 3. - С. 498 - 502.
30. Гудремон Э. Специальные стали / Пер. с нем.; Под ред. А.С. Займовского, М.Л. Бернштейна. Т. 2. - М.: Металлургия, 1960. -1638 с.
31. Войнов Б.А. Износостойкие сплавы и покрытия. - М.: Машиностроение, 1980. - 120 с.
32. Константинов В.М., Пантелеенко Ф.И., Жабуренок С.Н. Исследование экономно-легированных наплавленных слоев самозатачивающихся рабочих органов почвообрабатывающих машин // Сварка и родственные технологии. - 2000. - № 3. - С. 12 - 13.
33. Константинов В.М., Пантелеенко Ф.И., Жабуренок С.Н. Повышение износостойкости при упрочнении лемехов диффузионно-легированной чугунной стружки // Ремонт, восстановление, модернизация. - 2003. -№ 5. - С. 17-20.
34. Сидоров А.И. Восстановление деталей машин напылением и наплавкой. - М.: Машиностроение, 1987.- 192 с.
35. Чугун: Справ. изд. / Под ред. А.Д. Шермана и А.А. Жукова. - М.: Металлургия, 1991. - 576 с.
36. Константинов В.М., Пантелеенко Ф.И., Войтехович В.А. Разработка диффузионно-легированного сплава для восстановления наплавкой инструмента горячештамповой оснастки // Ремонт, восстановление, модернизация. - 2002. - № 8. - С. 29 - 33.
37. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник / И.М. Федорченко, И.Н. Францевич, И.Д. Родомысльский и др: Отв редактор И.М. Федорченко. - Киев: Наукова думка, 1985. - 624 с.
38. Константинов В.М., Фруцкий В.А. Газотермические покрытия из диффузионно-легированной стружки как альтернатива антифрикционным бронзам // Ремонт, восстановление, модернизация. - 2002,-№6.-С. 36-39.