

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 17321

(13) С1

(46) 2013.06.30

(51) МПК

B 22F 1/02 (2006.01)

C 23C 8/70 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ САМОФЛЮСУЮЩЕГОСЯ ПОРОШКА

(21) Номер заявки: а 20100650

(22) 2010.04.30

(43) 2011.12.30

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Оковитый Вячеслав Александрович; Пантелеенко Федор Иванович; Девойно Олег Георгиевич; Пантелеенко Алексей Федорович; Оковитый Василий Вячеславович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(56) ПАНТЕЛЕЕНКО Ф.И. Самофлюсующиеся диффузионно-легированные порошки на железной основе и защитные покрытия из них. - Минск: Технопринт, 2001. - С. 101, 113, 116-121.

ВУ 3207 С1, 1999.

SU 1527318 А1, 1989.

SU 1663044 А1, 1991.

RU 2016138 С1, 1994.

RU 2158658 С2, 2000.

SU 1452182 А1, 1995.

(57)

Способ получения самофлюсующегося порошка на основе порошка стали аустенитного класса, включающий перемешивание порошка стали с насыщающей порошковой средой, состоящей из 40 % технического карбида бора и 60 % карбида кремния, при соотношении 1 : (2,8-4), нагрев смеси, выдержку, охлаждение в замкнутом объеме и магнитную сепарацию, отличающийся тем, что нагрев смеси осуществляют до 850-900 °С, а выдержку - в течение 0,5 ч.

Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности к способам получения самофлюсующихся порошков на железной основе, которые могут быть использованы для газотермического напыления износостойких покрытий.

Известен способ получения объемно-легированных самофлюсующихся порошков на железной основе [1], в котором при легировании флюсующие элементы вводят в расплав преимущественно в виде ферросплавов, нагрев происходит до температуры плавления, порошок получают диспергированием водой или инертными газами. Порошок представляет собой гетерогенный сплав с избыточными боридными или борокарбидными включениями в железной матрице. Вследствие значительных переохлаждений формируется метастабильная структура перенасыщенного твердого раствора с мелкодисперсными упрочняющими фазами.

Недостатком является невозможность строгого регулирования количества вводимых при легировании флюсующих элементов и выгорания их при напылении, что значительно ухудшает свойства покрытий, особенно устойчивость к ударным нагрузкам.

Известен способ получения самофлюсующихся порошков на железной основе [2] для наплавки методом борирования металлического порошка, включающий перемешивание исходного порошка с насыщающей порошковой средой в виде бориды железа, нагрев для

ВУ 17321 С1 2013.06.30

диффузионного взаимодействия, охлаждение и разделение компонентов. Качество наплавляемого покрытия улучшается за счет увеличения текучести порошка.

Недостатком является двухфазность получаемого боридного слоя с интенсивным рас- трескиванием по межфазной границе и низкая ферритизация порошка, вызывающая труд- ности при разделении компонентов.

В качестве прототипа выбран способ получения самофлюсующихся порошков на же- лезной основе, включающий перемешивание исходного порошка с насыщающей порош- ковой средой, состоящей из 40 % технического карбида бора и 60 % карбида кремния, при соотношении 1 : (2,8-4), нагрев до температуры диффузионного взаимодействия, состав- ляющей 0,55-0,8 температуры плавления, выдержку в течение 1-10 ч и охлаждение в за- мкнутом объеме с последующей магнитной сепарацией [3]. Способ позволяет повысить качество покрытий за счет уменьшения пористости, повышения твердости и улучшения адгезии наносимых порошков с основой.

Недостатком является двухфазность получаемого боридного слоя с максимальным со- держанием высокобористой фазы FeB, слабо растворяющей кремний и имеющей более высокую температуру эвтектического плавления по сравнению с фазой Fe₂B, что ухудшает самофлюсующие свойства получаемых покрытий и уменьшает коэффициент использова- ния порошка. Кроме того, порошок обладает низкими магнитными свойствами, вызыва- ющими трудности при разделении компонентов магнитной сепарацией, и приводит к большим потерям материала, годного для напыления.

Техническая задача, которую решает предлагаемое изобретение заключается в созда- нии способа получения самофлюсующихся порошков на основе сталей аустенитного класса, обладающих однофазностью боридного слоя, с максимальным содержанием фазы Fe₂B и высокими магнитными свойствами.

Поставленная техническая задача достигается тем, что в способе получения самофлю- сующегося порошка на основе порошка стали аустенитного класса, включающем переме- шивание порошка стали с насыщающей порошковой средой, состоящей из 40 % технического карбида бора и 60 % карбида кремния, при соотношении 1 : (2,8-4), нагрев смеси, выдержку, охлаждение в замкнутом объеме и магнитную сепарацию, нагрев смеси осуществляют до 850-900 °С, а выдержку - в течение 0,5 ч.

Сущность изобретения заключается в следующем. Боридный слой на порошках сталей аустенитного класса (ПР-Х18Н9; ПР-Х18Н10; ПР-Х18Н15) формируется в зависимости от условий диффузионной обработки одно- (Fe₂B) (фиг. 1) или двухфазным (FeB, Fe₂B) (фиг. 2). Получение однофазных диффузионных слоев предпочтительнее по ряду причин. Во-первых, высокобористая фаза FeB, в отличие от Fe₂B, практически не растворяет кремний. Факт отсутствия кремния в фазе FeB и его важная роль в процессе самофлюсо- вания свидетельствует о предпочтительности получения в оболочке фазы Fe₂B. Лучшая самофлюсуемость порошка с однофазным покрытием объясняется также более низкой температурой эвтектического плавления incongruently плавящейся фазы Fe₂B.

Во-вторых, химико-термическая обработка аустенитных сталей по сравнению с угле- родистыми и низколегированными сталями и железом характеризуется рядом отличи- тельных особенностей. Так, например, боридные диффузионные слои имеют ровное строение, а не классическое игольчатое, более высокую микротвердость боридов. Борид- ные слои на аустенитных сталях в случае формирования двухфазных слоев более склонны к образованию трещин, сколов. Причина последнего - растягивающие остаточные напря- жения на межфазной границе FeB-Fe₂B. Поскольку для боридного слоя аустенитной стали эта граница почти линейная, в отличие от классической зубчатой (зигзагообразной) для углеродистых и низколегированных сталей, концентрация напряжений более высокая.

В-третьих, высокобористая фаза FeB, в отличие от Fe₂B, не обладает магнитными свойствами, что затрудняет разделение насыщенного двухфазного металлического по- рошка и насыщающей среды путем магнитной сепарации.

Основными факторами, определяющими строение диффузионного покрытия на порошке, является температура и продолжительность химико-термической обработки. Получение однофазных диффузионных слоев возможно только при минимальных уровнях температурно-временных параметров обработки. Причем бесспорно то, что с увеличением степени легированности порошка доля высокобористой фазы при прочих равных параметрах обработки возрастает.

В целом проблема создания однофазных боридных слоев на аустенитных сплавах весьма актуальна и пока остается не до конца решенной. Основные условия, обеспечивающие получение однофазных диффузионных боридных покрытий:

1) соблюдение невысоких фиксированных температурно-временных параметров химико-термической обработки;

2) использование малоконцентрированных по бору сред, в том числе борсодержащих соединений, имеющих лимитированную мощность по бору, а также добавок-разбавителей (железа, никеля, нержавеющей стали);

3) введение в порошковую насыщающую смесь "тормозящих" добавок (углерода, алюминия, кремния).

На фиг. 1 приведена микроструктура порошка ПР-Х18Н15 после диффузионной обработки в смеси состава 40 % B_4C + 60 % SiC с однофазным слоем (Fe_2B) ($T = 850^\circ C$, $\tau = 1$ ч) $\times 170$.

На фиг. 2 приведена микроструктура порошка ПР-Х18Н15 после диффузионной обработки в смеси состава с 40 % B_4C + 60 % SiC двухфазным ($Fe_2B + FeB$) слоем ($T = 900^\circ C$, $\tau = 3$ ч) $\times 170$.

При диффузионной обработке легированных порошков ПР-Х18Н9; ПР-Х18Н10; ПР-Х18Н15 наблюдаются существенные изменения фазового и химического состава. Структура боридного слоя на аустениной стали состоит из боридов FeB и Fe_2B , а переходной зоны - из твердого раствора бора в аустените и карбида хрома $Cr_{23}C_6$. При борировании мелких частиц порошка ПР-Х18Н15 дополнительно существенную роль играет масштабный фактор. Исследование структуры порошка ПР-Х18Н15, борированного в течение 10 (фиг. 3), 30 (фиг. 4) и 60 мин (фиг. 5), показывает, что лишь при небольшой продолжительности обработки (10 мин) структура соответствует классическим представлениям о борировании аустенитных сталей. Увеличение продолжительности и температуры обработки кроме роста слоя вызывает значительные изменения в ядре частиц, о чем свидетельствует и ранее приводившееся увеличение его микротвердости. С увеличением температуры обработки с 850 до 900 °С также возрастает микротвердость боридного слоя с 1,4 до 2,1 МПа и хрупкость слоя. Одной из причин этого является увеличение доли высокобористой фазы FeB . Чисто аустенитным ядро сохраняется лишь при небольшой продолжительности обработки (фиг. 3). В дальнейшем темная проходная зона распространяется на все ядро. Порошок становится ферромагнитным. Это свидетельствует о том, что в результате перераспределения легирующих элементов, оттесняемых фронтом растущих боридных фаз в подслое, реализуется полиморфное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение. Этим и объясняется переход порошка из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Данные фазового рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о наличии в борированном порошке фаз FeB , Fe_2B , γ - твердого и α - твердого растворов, следов бориды хрома Cr_5B_3 . Исследования, проведенные на СЭМ "Nanolab-7", позволили уточнить структуру и химический состав частиц после борирования.

На фиг. 3 представлена микроструктура порошка ПР-Х18Н9, борированного при температуре 850 °С в течение 10 мин $\times 500$.

На фиг. 4 представлена микроструктура порошка ПР-Х18Н9, борированного при температуре 850 °С в течение 30 мин $\times 500$.

На фиг. 5 представлена микроструктура порошка ПР-Х18Н9, борированного при температуре 850 °С в течение 60 мин $\times 500$.

ВУ 17321 С1 2013.06.30

На фиг. 6 представлено распределение железа и микроструктура порошка ПР-Х18Н9, борированного при температуре 900 °С в течение 30 мин в смеси 40 % В₄С + 60 % SiC×1000.

Комплексный анализ металлографических, микродюрOMETрических данных и результатов микрорентгеноспектрального анализа (фиг. 6, табл. 1) позволяет прийти к следующему заключению.

Таблица 1

Химический состав и микротвердость структурных составляющих борированного порошка ПР-Х18Н15 (Т = 900 °С, τ = 30 мин, смесь 40 % В₄С + 60 % SiC)

Структурная составляющая	H _ц , МПа	Содержание элементов, % по массе		
		Cr	Ni	Fe
Дисперсные включения в виде палочек в переходной зоне	8100	40,61	2,46	56,93
Матричная фаза переходной зоны	-	11,43	8,25	80,32
Выделения по границам зерен (сетка) в центре частицы	17150	56,11	4,18	39,71
Зерно в центре частицы	3240	27,14	5,16	67,70

Боридный слой на порошках ПР-Х18Н9; ПР-Х18Н10; ПР-Х18Н15 формируется в зависимости от условий диффузионной обработки одно- или двухфазным. На фиг. 5, 6 представлен двухфазный (FeV, Fe₂V) слой. В переходную зону растущим боридным фронтом оттесняются элементы: хром, никель, углерод. Известно, что как в γ-Fe, так и в α-Fe скорость диффузии хрома, никеля, железа и других элементов, образующих растворы замещения, различается не более чем на порядок, однако на несколько порядков ниже, чем скорость диффузии углерода. Так, например, коэффициент диффузии хрома в γ-Fe при 1050 °С равен $58 \times 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, а углерода при 1000 °С - около $2,6 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Учитывая также то, что скорость зернограничной диффузии гораздо выше, чем по объему зерна, оттесняемый в ядро углерод диффундирует по границам зерен и по достижении необходимой концентрации образует сетку карбидов хрома. Убедительным подтверждением тому служат данные табл. 1. Связанный в карбиды углерод теряет свое значение как аустенизатор. Медленно оттесняемый боридами в подслое хром оказывает дополнительное ферритизирующее влияние. В хромоникелевых сталях, содержащих более 15 % хрома при нагреве чистой γ-фазы, не образуется и не может существовать только смесь γ + α. При продолжительных выдержках в интервале 600...900 °С в таких участках стали с повышенным содержанием ферритизирующих элементов, хрома в частности, образуется α-фаза. Хотя она выделяется преимущественно из α-фазы, о чем свидетельствуют скопления ее включений в виде палочек в подслое (фиг. 6), возможно ее выделение из γ-фазы. Химический состав включений-палочек и их микротвердость (табл. 1) соответствуют значениям, характерным для σ-фазы. Наиболее активно перечисленные процессы протекают в подслое и наименее активно в самом центре частицы. Однако по мере продвижения фронта боридов к сердцевине в ней также активизируются названные явления, о чем свидетельствуют данные (табл. 1). Высокие температуры диффузионной обработки (более 900 °С) обеспечивают растворение карбидов и фиксацию углерода в γ-растворе, а также не провоцируют образование σ-фазы. В результате этого с увеличением температуры борирования степень ферритизации порошка значительно уменьшается, что однозначно подтверждается экспериментами по оценке ферромагнитных свойств порошка.

Анализ влияния температурно-временных параметров химико-термической обработки показал, что лучшей флюсуемостью порошок ПР-Х18Н15 обладает после обработки при 850-900 °С в течение одного часа. Такой режим обработки, как было установлено, обеспечивает получение однофазного Fe₂V покрытия на порошке. Даже увеличение содержания

ВУ 17321 С1 2013.06.30

стального порошка в смеси не позволяет преодолеть доминирующего влияния температурно-временных параметров на однофазность покрытий. Многочисленные эксперименты оценки самофлюсуемости порошков ПР-Х18Н9; ПР-Х18Н10; ПР-Х18Н15, обработанных на одно- и двухфазные покрытия по режимам, соответствующим диаграммам фазового состава, однозначно подтверждают преимущество по самофлюсуемости однофазных покрытий на порошке. Нами экспериментально установлено, что лучшей самофлюсуемостью соответствует и лучшая наплавляемость, т.е. формирование качественного беспористого покрытия. При этом чем выше самофлюсуемость, тем меньше потери порошка. Таким образом, для получения качественных самофлюсующихся порошков на основе сталей аустенитного класса (ПР-Х18Н9; ПР-Х18Н10; ПР-Х18Н15) необходимо формирование в порошке однофазных диффузионных слоев (Fe_2B).

Пример.

Из порошков на базе аустенитных сталей ПР-Х18Н9, ПР-Х18Н10, ПР-Х18Н15 методом диффузионного легирования получали самофлюсующиеся материалы. Для диффузионного легирования порошков на базе аустенитных сталей ПР-Х18Н9, ПР-Х18Н10, ПР-Х18Н15 бором и кремнием использовали смеси 40 % карбида бора (ГОСТ 5744-74) и 60 % карбида кремния зеленого (ТУ 2 036-902-79). Диффузионное легирование порошков в лабораторных условиях проводили в термической электропечи СНО-3,0 6,5 2,0/10 с автоматическим контролем и регулированием температуры прибором КСП 3-П. Обработку проводили при температурах 800-1150 °С и выдержках 1-10 ч (прототип) и при температурах 850-900 °С и выдержках 0,5-1 ч (предлагаемое изобретение) в контейнерах из жаростойкой стали 12Х18Н10Т размерами 200×250×150 мм. Герметизацию рабочей смеси в контейнере осуществляли слоем карбида кремния толщиной не менее 20,0 мм. Разделение насыщенного металлического порошка и насыщающей среды проводили путем магнитной сепарации и просева через набор сит (ГОСТ 18318-73). Покрытия из самофлюсующихся порошков получали газопламенным напылением на установке УПТР-86 на подложку из углеродистой стали 45. Расход порошка - 4,5 кг/ч, давление ацетилена, кислорода и сжатого воздуха составляет соответственно 0,1; 0,9 и 0,16 МПа; их расход - 1,8; 0,1 и 0,5 м³/ч, дистанция напыления - 0,15 м. Важнейшими технологическими свойствами самофлюсующихся порошков являются самофлюсуемость и наплавляемость. Самофлюсуемость оценивали по внешнему виду наплавленных покрытий по десятибалльной шкале. В случае, когда покрытия имели ровную, гладкую, полублестящую поверхность, характерную для самофлюсующихся сплавов, им присваивали максимальный уровень 1. На поверхности таких сплавов образуется хрупкая флюсовая корочка, легкоудаляемая при постукивании. Если покрытие не удается сформировать или оно некачественное в виде отдельных капель, ему присваивается нижний нулевой уровень. Исследования пористости выполняли на автоматическом структурном анализаторе "Epiquant". Пористость покрытий определяли на нетравленных шлифах при увеличении 200 раз. Прочность сцепления определяли на отрывной машине "Instron". Количественные оценки параметров определялись как усредненные по пяти измерениям. Твердость покрытий измеряли по методу Роквелла на приборе ТК2М по шкале "С" в соответствии с требованиями ГОСТ 20017-74. Покрытия испытывали на абразивное изнашивание при трении о закрепленные абразивные частицы по стандартной методике ГОСТ 17367-71. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

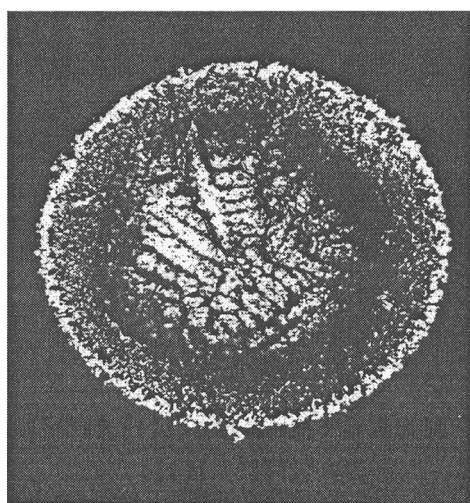
Как видно из табл. 2, покрытия, полученные из порошков аустенитных сталей (ПР-Х18Н9), изготовленных по предлагаемому способу, имеют лучшие технологические характеристики по сравнению с покрытиями из порошка ПР-Х18Н9, изготовленными согласно прототипу (твердость возрастает в 1,25 раза, пористость уменьшается в 1,5, в 1,28 раза меньше интенсивность изнашивания при абразивном изнашивании, улучшается самофлюсуемость и наплавляемость порошка). Таким образом, предложенный способ позволяет получить более качественные износостойкие покрытия из самофлюсующихся порошков на основе сталей аустенитного класса (ПР-Х18Н9, ПР-Х18Н10, ПР-Х18Н1).

Результаты испытаний порошков для газотермического напыления

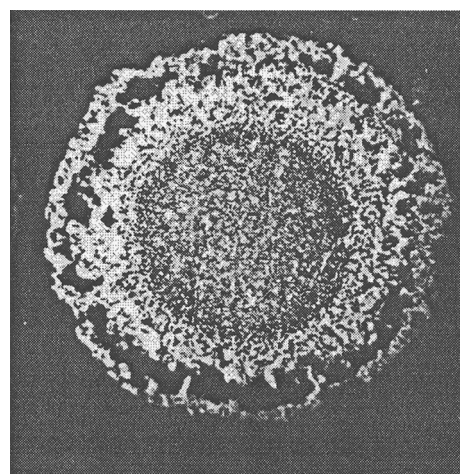
Способ получения порошка и время обработки	Твердость, HRC	Пористость, %	Прочность сцепления, МПа	Уровень флюсуемости	Интенсивность изнашивания, мг/м
ПР-Х18Н9 (прототип) 5 ч	34	7	32	0,8	0,42
ПР-Х18Н9 0,1 ч	40	6	34	0,9	0,37
ПР-Х18Н9 0,5 ч	45	5	39	1	0,26
ПР-Х18Н9 1 ч	43	3	42	1	0,35
ПР-Х18Н9 1,5 ч	29	10	26	0,7	0,51

Источники информации:

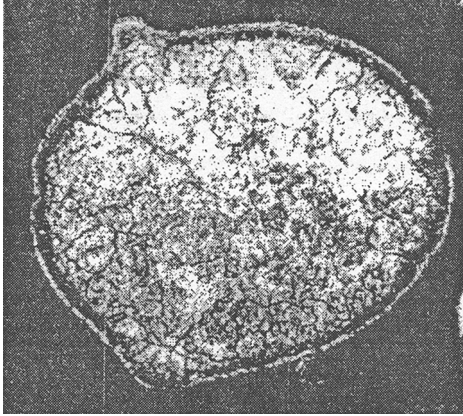
1. Наплавочные материалы, выпускаемые Горезским заводом наплавочных твердых сплавов. Рекламный проспект / Под ред. В.И.Вепринцева. - Донецк: Облполиграфиздат, 1984. - 22 с.
2. А.с. СССР 1695587.
3. Пантелеенко Ф.И. Самофлюсующиеся диффузионно-легированные порошки на железной основе и защитные покрытия из них. - Минск: Технопринт, 2001. - С. 101, 113.



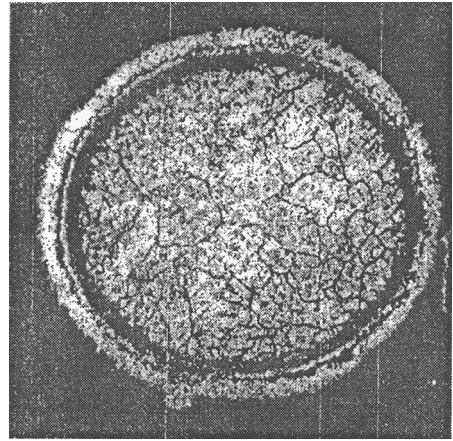
Фиг. 1



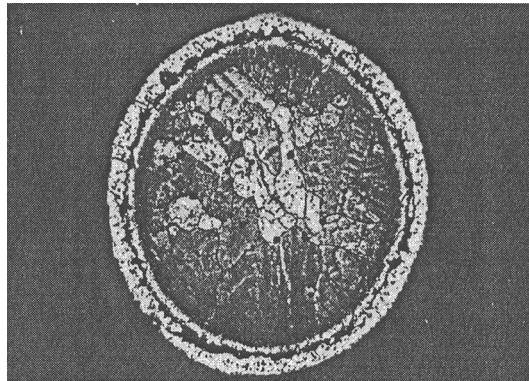
Фиг. 2



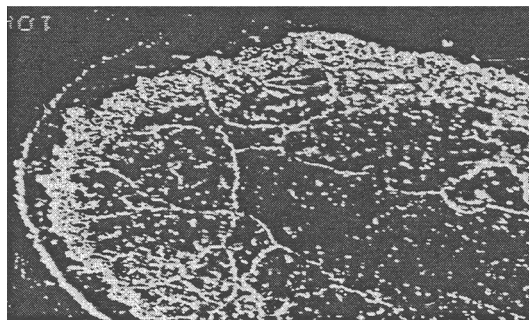
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6