

**Р. Ю. СОЛОВЬЕВ**, канд. техн. наук, **П. А. ВОРОБЬЕВ**, инж.,  
**Н. Н. ЛИТОВЧЕНКО**, канд. техн. наук  
ГНУ ГОСНИТИ  
E-mail: gosniti@list.ru

## **Металлокароботермические методы снижения окисления диспергированного металла при электродуговой металлизации**

В настоящее время отсутствуют системные решения по предотвращению при электродуговой металлизации (ЭМ) интенсивного окисления диспергированного металла. С целью решения проблемы снижения отрицательного влияния в ГНУ ГОСНИТИ выполнены исследования по использованию металлокароботермических процессов.

Для металлокароботермии и легирования использовано аэрозольное флюсование (ЭМАФ), заключающееся в добавлении к сжатому воздуху водного раствора веществ, содержащих алюминий, углерод, а также бор и азот. Результаты эффективного комбинированного метода ЭМАФ показали повышение адгезионно-когезионной прочности металлопокрытия в 2,0—2,3 раза, плотности — в 1,28 раза, микротвердости — в 1,3 раза.

Now there are no system decisions on prevention at electroarc metallization intensive oxidation of the dispersed metal. For the purpose of a solution of a problem of decrease in negative influence of oxidation in the GNU of the state thread research on use metallokarbotermi processes is executed.

For metallokarbotermi and an alloying it is used aerosol fluxing, consisting in addition to compressed air of a water solution of the Substances containing aluminum, carbon, and as a pine forest and nitrogen. Results of effective combined method: increase adhesion-cohesion strength of metal coating in 2,0—2,3, density in 1,28, microhardness in 1,3 times in comparison tempered.

**Ключевые слова:** электродуговая металлизация, металлокароботермия, окисление металла, аэрозоль, водный раствор, адгезия, плотность покрытия, микротвердость

**Key words:** electroarc metallization, metallokarbotermia, metal oxidation, aerosol, water solution, adhesion, covering density, microhardness

В настоящее время отсутствуют системные решения по предотвращению при электродуговой металлизации (ЭМ) интенсивного выгорания металла легирующих элементов и избыточного содержания оксидов в покрытии. Актуальность за-

дачи заключается в снижении отрицательного влияния окислительного потенциала и возможности легирования в процессе металлизации. Попытки решить проблему повышения физико-механических свойств металлизированных покрытий при

использовании для диспергирования расплавленного металла продуктов сгорания жидкого углеводородного топлива не подтвердили возможность практического применения данного способа.

Сделать это оказалось возможным и эффективным с помощью аэрозольного флюсования (ЭМАФ).

Экспериментальные исследования, выполненные в ГНУ ГОСНИТИ, подтвердили эти выводы получением повышенной адгезионно-когезионной прочности в 2,0—2,3 раза, плотности — в 1,28 раза, микротвердости — в 1,3 раза за счет образования твердых растворов, карбидов и снижения окислительного потенциала при использовании аэрозольного флюсования (металлокарботермического процесса восстановления металлов и легирования).

В комплексном решении проблемы повышения физико-механических свойств за счет раскисления и легирования металлизационных покрытий заключается научная новизна метода ЭМАФ.

Упрочнение электрометаллизационных покрытий твердыми растворами осуществляется благодаря использованию в аэрозоле высокодисперсного графитового порошка, бора углеазотоборосодержащих веществ и образования атомарных активных элементов, диффундирующих в диспергированные частицы металла.

Подключение аэрозольного флюсования к металлатору не вызывает изменения его конструкции. Задача решается включением диспергатора в канал подачи сжатого воздуха, питающего металлатор, т. е. в электрическую дугу поступает аэрозоль — смесь воздуха и раствора (суспензии).

Практическое значение ЭМАФ заключается в расширении номенклатуры восстанавливаемых деталей: коленчатые валы тяжелых дизельных тракторных, тепловозных и судовых двигателей; вариаторы и шкивы сельскохозяйственной техники, тормозные шкивы метрополитена, детали, работающие в условиях больших удельных нагрузок, например шлицевые валы.

Ожидается снижение потребности в дорогих высоколегированных и специальных порошковых проволочных материалах для ЭМ на 30—40 % за счет применения низколегированной проволоки, диспергированный металл которой упрочняет при флюсовании углесодержащими и легирующими компонентами.

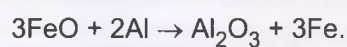
Сущность ЭМАФ заключается в том, что в факел диспергированного расплавленного электрической дугой металла вводится вместе с сжатым воздухом аэрозоль, представляющий водную суспензию высокодисперсных порошков алюминия, графита или химические соединения, содержащие бор, алюминий, углерод, азот и др.

Жидкая фаза аэрозоля (вода), диссоциирующая при высокой температуре электрической дуги с образованием газообразных составляющих (водород, оксид углерода, азот, бор и др.) оказывает защитное, раскисляющее и упрочняющее действие<sup>1</sup>.

Особый практический интерес представляют алюминиевый, магниевый, кремниевый и графитовый порошки, а также их химические соединения.

Активные элементы — алюминий, магний, кремний и др. предлагается использовать для восстановления железа и других металлов из их оксидов, галогенов и других соединений диспергируемых металлов при ЭМ.

Металлотермия протекает с выделением теплоты и классифицируется по металлу-восстановителю: алюмотермический процесс понятен из следующей реакции:



Раскисление железа в результате металлотермического процесса можно продемонстрировать при использовании гидрида алюминия  $\text{LiAlH}_4$  — быстродействующего, сильного и селективного воздействия:



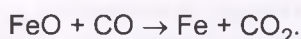
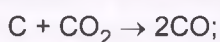
Для раскисления железа могут быть использованы и другие соединения алюминия, растворимые в воде.

Графит — прекрасный материал для придания покрытиям антифрикционных свойств. Он обладает способностью при температуре, превышающей 1000 К, в окислительной среде взаимодействовать с такими материалами, как никель, кобальт, кремний, бор, титан или большинство карбидов. По мере растворения углерода с образованием карбидных соединений растворимость элементов уменьшается и остается часть несвязанного графита, играющего роль твердой смазки. Оптимизирован состав аэрозоля, можно получить высокопрочные антифрикционные покрытия

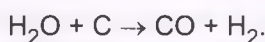
<sup>1</sup> А. с. 1183562 (СССР).

с содержанием элемента твердой смазки. Кроме того, возможна карботермия, т. е. углевосстановительный процесс металлов (железа и др.) из их соединений с помощью углерода и углеродсодержащих материалов при высоких температурах и гетерофазном потоке при металллизации. Для восстановления железа и других материалов из их соединений используется карботермия — углевосстановительный процесс при повышенных температурах, имеющих место в металлургии железа.

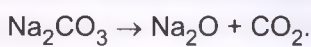
Пример карботермического процесса при аэрозольном флюсовании с использованием графитового порошка:



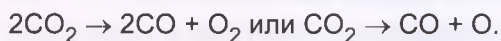
Реакция может идти и другим путем вследствие диссоциации воды:



При использовании кальцинированной соды процесс образования оксида углерода протекает следующим образом: первый этап гидродиссоциации при растворении кальцинированной соды в воде:



Далее процесс термодиссоциации



Можно привести в качестве примера более сложный состав аэрозоля: олово двухлористое  $SnCl_2$ , алюминиевый порошок или вещество, содержащее алюминий, кальцинированная сода  $Na_2CO_3$  или графитовый порошок. Растворитель — вода. Предлагаемые реакции: при разложении двухлористого олова на Sn и  $Cl_2$  последний образует с алюминием хлорид алюминия  $AlCl_3$ , который при контакте с железом разлагается с выделением Al, диффундирующего в железо; олово, заполняя поры, создает эластичную матрицу, упрочняющую покрытие, делающую его более износостойким и устойчивым против образования трещин; кальцинированная сода  $Na_2CO_3$  разлагается на  $CO_2$  и  $Na_2O$ . Углекислый газ, взаимодействуя с углеродом, образует оксид углерода ( $CO + C \rightarrow 2CO$ ). Далее оксид углерода раскисляет оксид железа. Конечно, здесь даны в общем только часть химических реакций, возможных в процессе ЭМ с использованием аэрозольного флюса сложного состава. Могут при этом происходить окислитель-

но-восстановительные реакции, например, восстановление железа при окислении олова, выступающего в роли раскислителя. При вводе в факел жидких аэрозольных материалов происходит не только защита металла от окисления, но и легирование металлопокрытия с повышением его физико-механических свойств.

Образование упрочняющих структур за счет получения твердых растворов (карбидов) в результате термодиффузионных процессов [2]:

$(NH_2)_2CO \rightarrow (NH_2)_2 + CO$  (диссоциация мочевины при ее растворении в воде);

$(NH_2)_2 \rightarrow 2N + 2H_2$  (диссоциация в результате высокой температуры в дуге);

$4Fe + N \rightarrow Fe_4N$  (образование нитрида железа);

$NaNO_3 \rightarrow Na + NO_3$  (диссоциация в воде нитриевой селитры);

$NO_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + N$ .

Далее тот же диффузионный процесс образования нитрида железа:

$4Fe + N \rightarrow FeN_4$ ;

$BF_4 \rightarrow B + 4F$  (диссоциация в воде);

$4B + C \rightarrow B_4C$  (образование карбида бора).

При диссоциации мочевины в воде и образовании  $CO$ :  $2CO + 8B \rightarrow B_4C + O_2$  (образование карбида бора) или  $CO + 4B \rightarrow B_4C + O$ .

## Методика исследования

Расход устанавливался из условия стабильности горения дуги, что является основным показателем нормы подачи флюса. Для разных составов флюсов их расход составляет 5—10 мл/мин.

Концентрация раствора определяется по следующей методике. Сначала подается в дугу и замеряется в течение 1—2 мин диспергированная чистая вода в количестве, не снижающем стабильность горения дуги. Зная расход воды, добавляется в нее выбранное вещество, например  $NH_4Cl$ , в количестве, также не нарушающем горения дуги, так как имеющейся регулировкой в гидродиспергаторе можно дозировать подачу флюса в дугу, не снижая ее стабильность. Но к доведению раствора к насыщенному состоянию следует прибегать в исключительных случаях, например, при использовании легкоионизирующих веществ, которые легко могут повышать стабильность горения дуги.

Учитывая изложенные требования, экспериментально определили концентрацию растворов (флюсов) — 15—60 %.

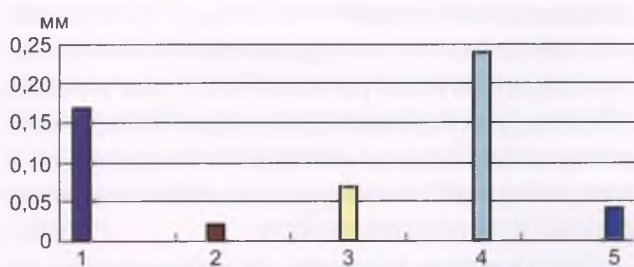


Рис. 1. Износ колодки для различных металлизационных покрытий: 1 — сталь 30 (без флюса); 2 — сталь 30 (флюс № 4); 3 — сталь 30 (флюс № 1); 4 — Св-08 + X20H80; 5 — сталь 45 (без флюса)

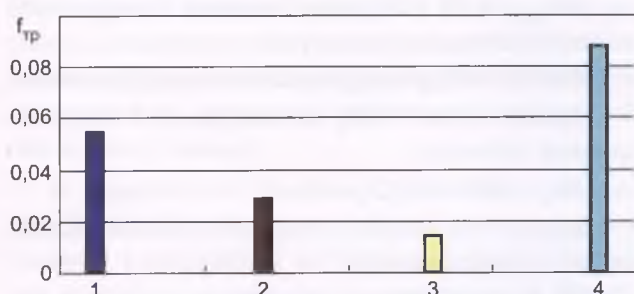


Рис. 2. Коэффициент трения для различных металлизационных покрытий: 1—4 — см. рис. 1

При выполнении экспериментов давление воздуха (0,55 МПа), производительность (14 кг/ч), дистанция металлизации (120 мм) являются величинами постоянными.

Переменные величины — концентрация растворов  $K = 15 \div 60$  г/л, расход растворов  $P = 5 \div 10$  мл/мин, напряжение дуги 28—37 В.

Расход раствора устанавливали по тарированной шкале на дозирующем кране гидродиспергатора.

## Результаты исследования и их обсуждение

Обобщенные результаты исследований приведены в таблице.

Согласно таблице, наиболее высокие результаты по адгезионно-когезионной прочности, микротвердости и износостойкости получены при использовании флюсов № 1, 4, 5, 6 при концентрации 60 г/л. На свойства покрытия значительное влияние оказывают не только состав флюса, но и концентрация веществ аэрозоля и расход флюса.

Использование ЭМАФ также положительно сказывается на поведении металлопокрытия в паре трения. На рис. 1 и 2 приведены диаграммы износа контртела (колодки) и коэффициент трения для различных металлопокрытий при их испытании на износостойкость на машине трения.

С учетом данных таблицы на примере флюса № 1 построены зависимости адгезионно-когезионной прочности  $AK$ , плотности  $P$  и микротвердости  $HV$  от концентрации аэрозоля  $K$  (рис. 3).

Максимальное значение  $K = 60$  %. При концентрации раствора  $K > 60$  % возникает нестабильность работы металлизатора.

Сравнительные результаты испытаний отличаются между собой. Это свидетельствует о том, что свойства ЭМ-покрытия зависят не только от

Номер по порядку	Флюс	Концентрация, г/л	Расход раствора, мл/мин	Адгезия/когезия, МПа	Пористость, %	Микротвердость HV, МПа	Сравнительная износостойкость, %
1	1*	60	10	54/52	3,8	5600	100
2	1a	30	10	45/43	4,0	5100	35
3	1б	15	10	28/34	5,0	3400	
4	2	50	10	52/50	4,0	5200	50
5	2a	40	10	40/38	4,4	5000	45
6	2б	20	10	25/23	5,0	3400	
7	3	50	10	54/53	3,6	5400	45
8	3a	40	10	50/49	3,8	5200	
9	3б	20	10	24/22	5,0	3600	
10	4	60	10	55/53	4,1	5600	100
11	4a	40	10	50/40	4,3	5500	80
12	4б	20	10	27/25	4,9	3500	
13	5	60	5	44/25	4,5	5600	110
14	6	60	5	50/48	5,2	2800	90
15	6a	40	5	38/36	5,8	2700	70
16	Сталь 45			30/28	6,2	5100	100
17	Сталь 30			23/21	6,0	2500	
18	Св-08 + X20H80			34/40	6,1	2670	

\*Износостойкость покрытия из стали 45 без флюса условно принята за 100 %.

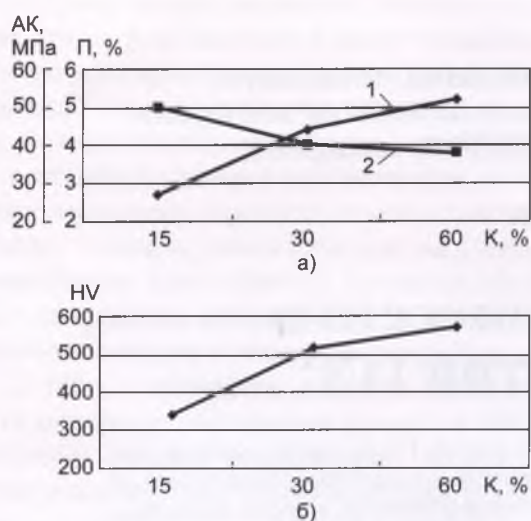


Рис. 3. Зависимости адгезионно-когезионной прочности АК (1), плотности П (2) (а) и микротвердости HV (б) металлizationного покрытия от концентрации аэрозоля К

концентрации раствора и расхода аэрозоля, но и от его химического состава.

Результаты испытаний противозадирных свойств ЭМ-покрытий показали, что использование аэрозоля не ухудшает это качество, а в отдельных случаях выше (флюсы № 1 и 2), чем ЭМ-покрытий, нанесенных без аэрозольного флюсования. Улучшение физико-механических свойств покрытий с аэрозольным флюсованием объясняется раскисляющим действием алюминия и углерода, т. е. в результате металлотермического и карботермического процессов при расплавлении стали в дуге металлатора [3].

Адгезионно-когезионная прочность и микротвердость имеют тенденцию повышения с увеличением концентрации и расхода аэрозоля (К от 15 до 60 г/л и Q от 5 до 10 мл/мин), пористость уменьшается.

Источником получения экономической выгоды от использования ЭМАФ является повышение физико-механических свойств ЭМ-покрытий за счет увеличения их адгезионно-когезионной прочности, микротвердости и плотности, что позволяет расширять номенклатуру восстанавливаемых деталей электродуговой металлацией:

— коленчатые валы тяжелых дизельных тракторных, тепловозных и судовых дизелей;

— вариаторы и шкивы сельхозтехники, тормозные шкивы эскалаторов, детали фрикционной системы гусеничных тракторов и детали, работающие в условиях больших удельных нагрузок.

Как следствие металлокарботермии и легирования при ЭМАФ, возрастают качество восстанавливаемых деталей и их ресурс [1].

Реальный экономический эффект рассчитан по методу преимущества и прибыли [4].

Под преимуществом в прибыли понимается дополнительная прибыль, которую получает организация, реализующая новую продукцию, выпускать которую стало возможным благодаря применения результатов данных исследований, например, восстанавливать методом ЭМ с аэрозольным флюсованием коленчатые валы типа "КамАЗ", А-01, СМД-17, СМД-22, СМД-62 и др.

Расчетная экономическая эффективность применения ЭМАФ при восстановлении коленчатых валов двигателя "КамАЗ-740" при годовой программе 900 шт. составляет 4,5 млн руб.

## ВЫВОДЫ

1. Для решения проблемы отрицательного влияния окисления диспергированного металла при электродуговой металлации целесообразно использование металлокарботермических процессов, применяя водорастворимые химические вещества, содержащие алюминий и углерод, вводя их в дугу с помощью гидродиспергатора.

2. Практически оправдано также использование комплексных составов аэрозольного флюса добавлением раствора легирующих компонентов (бора, азота и др.), обеспечивающих упрочнение металлопокрытия.

3. За счет металлокарботермического и легирующего воздействия при аэрозольном флюсовании достигается повышение адгезионно-когезионной прочности в 2,0—2,3 раза, плотности металлопокрытия — в 1,28 раза, микротвердости — в 1,3 раза.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В. П., Литовченко Н. Н. Повышение эксплуатационных качеств металлizationных покрытий при восстановлении деталей // Тр. ЦНИИМЭ. М., 1984.
2. Рабинович В. А., Хавин З. Л. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978.
3. Физическая сущность и условия сцепления частиц металлического порошка с подложкой при газодинамическом напылении / В. П. Лялякин, Н. Н. Литовченко, А. С. Саблуков и др. // Технология металлов. 2006. № 5.
4. Методические рекомендации по определению годового экономического эффекта. М.: РАСХН РФ, 2007.