

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ АМОРФИЗИРОВАННЫХ ДЕТОНАЦИОННЫХ Fe–В-ПОКРЫТИЙ

Е. А. АСТАХОВ, Ю. С. БОРИСОВ, доктора техн. наук, Г. С. КАПЛИНА, канд. техн. наук, Н. Н. КОКОРИНА, З. Г. ИПАТОВА, О. Ф. ЧЕРНЯКОВ, инженеры (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Исследовано влияние температуры термообработки в интервале 200...650 °С на процесс кристаллизации аморфной фазы (АФ) в детонационных покрытиях, напыленных из порошков аморфизирующегося сплава Fe–В дисперсностью < 40 мкм и 40...63 мкм. Установлено, что содержание АФ в покрытии, напыленном из мелкого порошка, составляет 32, а из порошка размером 40...63 мкм — 57 об. %; нагрев при 500 °С приводит к полной кристаллизации АФ в обоих случаях. Проведено изучение микроструктуры покрытий и испытание их на газоабразивную износостойкость после термообработки при различных температурах. Максимальное повышение износостойкости (на 35...40 %) достигается при структурном состоянии покрытия, соответствующем кристаллизации (~3 % АФ).

Ключевые слова: детонационное напыление, аморфная фаза, нанокристаллическая структура, кристаллизация, газоабразивная износостойкость

Возрастающие требования к свойствам покрытий заставляют искать новые пути их совершенствования с целью достижения более высоких твердости, износо- и коррозионной стойкости. Одна из таких возможностей может быть реализована путем получения газотермических покрытий с нанокристаллической структурой. К настоящему времени накоплено значительное количество экспериментальных данных, подтверждающих более высокие значения твердости, износо- и коррозионной стойкости газотермических покрытий, содержащих наноразмерные фазы нанокompозитных покрытий по сравнению со свойствами покрытий того же состава, но имеющих обычную кристаллическую структуру [1–3].

Сегодня существует три основных подхода к формированию нанокompозитных газотермических покрытий [4]:

использование исходных материалов для напыления, имеющих нанокристаллическую структуру. К ним относятся нанокристаллические порошки (WC–Co, нержавеющая сталь, Ni-сплавы и т. п.), коллоидные растворы и суспензии (Al₂O₃–ZrO₂ и т. п.);

совмещение процесса газотермического напыления с синтезом наноструктурных материалов путем осаждения из парогазовой фазы в газовом пламени или плазменной струе, реактивное напыление композиционных порошков (например, Ti–Al–B);

термическая обработка (ТО) газотермических покрытий с метастабильной структурой, когда распад аморфной структуры или пересыщенных твердых растворов приводит к формированию наноразмерных фаз.

С целью реализации этих подходов разработаны новые типы установок газотермического напыления, позволяющие использовать для нанесения покрытий такие нетрадиционные виды материалов, как коллоидные растворы и суспензии, применять гибридные процессы нанесения, объединяющие процесс газотермического напыления с газофазными процессами.

Для получения нанокompозитных покрытий при напылении нанокристаллических исходных порошков практический интерес представляет детонационное (ДН), плазменное напыление (ПН) и высокоскоростное газопламенное напыление (HVOF). Короткое время пребывания частиц порошка в процессе напыления при использовании названных выше технологий позволяет предотвратить или ограничить развитие процесса роста зерна и сохранить присутствие наноразмерных фаз в слое покрытия.

С другой стороны, использование этих процессов при напылении порошков аморфизирующихся сплавов обеспечивает высокие скорости охлаждения частиц напыленного материала и возможность формирования аморфного состояния в полученных покрытиях [5–8]. Как указано выше, ТО таких покрытий может служить основой формирования нанокompозитных структур.

Данные о свойствах газотермических покрытий из аморфизирующихся сплавов, подвергнутых ТО, свидетельствуют о повышении в ее результате твердости и коррозионной стойкости. Так, в работе [9] аморфные покрытия, полученные при плазменном напылении порошка Fe–17Cr–38Mo–4C, непосредственно после напыления имели твердость *HV* 10000 МПа, а после кристаллизации при температуре 650 °С твердость соответствовала *HV* 14500 и она сохранялась высокой (> *HV* 13000) после кристаллизации при 1000 °С. Коррозионная стойкость

**Таблица 1. Толщина покрытия из сплава системы Fe–В и содержание в нем АФ после напыления**

Размер частиц напыляемого порошка, мкм	Толщина покрытия, мкм	Содержание АФ, %
< 40	300...330	32
40...63	300...320	57

этих покрытий после кристаллизации также остается высокой и сопоставима с коррозионной стойкостью плазменных покрытий из нержавеющей стали.

Целью настоящей работы являлось определение температурного интервала кристаллизации аморфной фазы (АФ) в детонационных покрытиях, напыленных из сплава системы Fe–В, исследование ее количественного изменения в зависимости от температуры ТО и изучение связи износостойкости покрытий с их структурным состоянием.

ДН осуществляли из порошков дисперсностью < 40 и 40...63 мкм на установке «Перун-С» с использованием детонационной смеси: кислород – ацетилен – азот (скорострельность 6,6 Гц/с, толщина за выстрел 15...20 мкм, дистанция напыления 110 мм).

В качестве исходных образцов использовали образцы из стали Ст3. При выборе режимов ТО покрытий, содержащих АФ, учитывали результаты дифференциального термического анализа (ДТА) покрытий, отделенных от основы; рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА) этих покрытий; анализ имеющихся в литературе данных по кристаллизации аморфных покрытий и лент того же состава ($Fe_{20}B_{80}$), полученных спиннингованием [10]. Необходимые условия аморфизации металлических сплавов при ДН, выбор рациональных режимов напыления, обеспечивающих содержание АФ в пределах 50...80 %, описаны в работах [5–8].

Для проведения ТО образцы с покрытиями размещали в муфеле из нержавеющей стали, после предварительной продувки аргоном высокой чистоты устанавливали его расход 20...30 см³/мин, затем муфель помещали в рабочее пространство шахтной нагревательной печи, проводили нагрев в аргоне до температуры ТО со скоростью 20...22 °С/мин и выдерживали при этой температуре 30 мин.

Таблица 2. Изменение содержания АФ в покрытиях в результате ТО, %

Размер частиц напыляемого порошка, мкм	Температура нагрева, °С						
	Без ТО	200	300	330	360	450	500
< 40	32	32	32	28	21	18	0
40...63	57	57	57	54	27	15	0

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре «ДРОН-3» в CuK_{α} -излучении. Объемное содержание АФ в случае аморфно-кристаллической структуры покрытий определяли по методике, основанной на разделении дифракционных отражений от аморфной и кристаллической фаз и сопоставлении площадей под кривыми интенсивности рассеивания рентгеновского излучения [11]. Металлографические исследования покрытий осуществляли на оптическом микроскопе «Неофот-32» при увеличении до 1000 и электронном — до 100000. Испытания на износостойкость покрытий в условиях газоабразивного износа проводили на центробежном ускорителе ЦУК-3 М при скорости вращения диска ускорителя 100 об/с и углах атаки абразива 45 и 60° по ГОСТ 23.201–78 [12]. В качестве абразива использовали кварцевый песок с размером частиц 0,5...0,9 мм. Износ определяли по потере массы образцов, взвешивание проводили на аналитических весах ВЛА-200. В табл. 1 приведены характеристики исходных покрытий непосредственно после напыления.

Результаты ДТА покрытия, отделенного от основы, позволили определить интервал кристаллизации АФ при непрерывном нагреве со скоростью 80 °С/мин: температура начала кристаллизации 400 (по началу выделения тепла кристаллизации); максимальной кристаллизации 500 (по максимальному экзотермическому эффекту); окончания кристаллизации 600 °С (по завершению выделения тепла кристаллизации).

При исследовании процесса кристаллизации АФ выбран интервал ТО, отличающийся от интервала, определенного ДТА, — 200...650 °С, что объясняется несколькими причинами:

кинетика и температура начала кристаллизации АФ при непрерывном нагреве отличаются от наблюдаемых при изотермических отжигах (температура начала кристаллизации выше примерно на 70 °С) [13–15];

с увеличением скорости нагрева температурный интервал кристаллизации смещается в область более высоких температур [10];

ДТА не улавливает изменений в период, предшествующий кристаллизации, когда в местах выделения будущих кристаллов формируются зоны, обогащенные соответствующим компонентом сплава, что может оказывать влияние на свойства покрытий;

ДТА не учитывает явление роста зерна кристаллической фазы. Как видно из табл. 2, с увеличением температуры ТО интенсивность линий метастабильных боридов Fe_3B (тетрагонального и орторомбического) уменьшается. На рис. 1 приведены микроструктуры детонационных

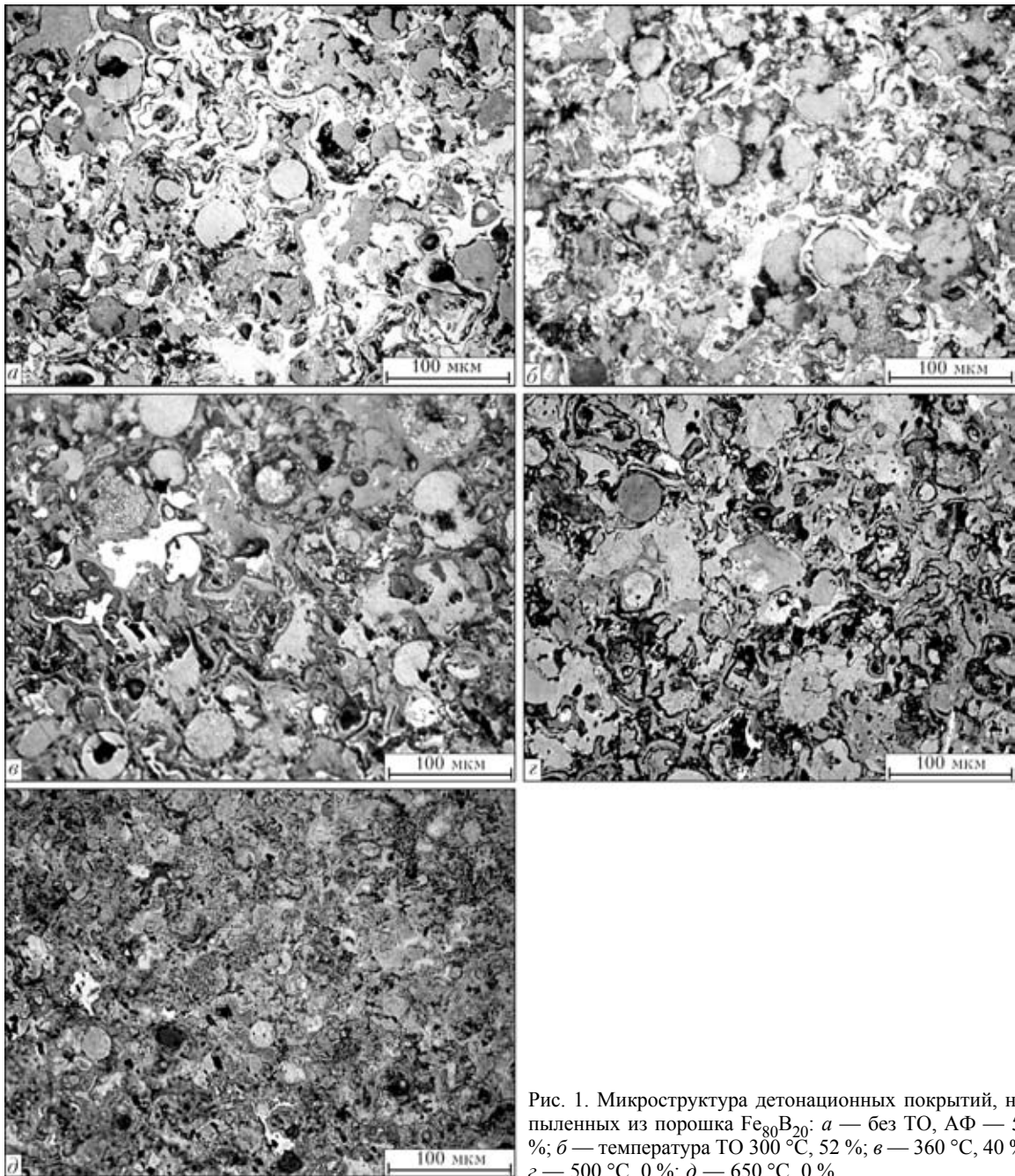


Рис. 1. Микроструктура детонационных покрытий, напыленных из порошка $Fe_{80}B_{20}$: *a* — без ТО, АФ — 57 %; *б* — температура ТО 300 °С, 52 %; *в* — 360 °С, 40 %; *г* — 500 °С, 0 %; *д* — 650 °С, 0 %

покрытий до и после ТО, проведенной при разных температурах (исследование кристаллизации АФ проводили на образцах с покрытиями, напыленными из порошка дисперсностью 40...63 мкм). Структура покрытия, которое не подвергалось ТО (рис. 1, *a*), содержит аморфную составляющую в виде нетравящихся деформированных частиц. Оксидная составляющая в виде тонких прожилков находится по границам зерен, а кристаллическая — в виде травящихся зерен округлой формы размером около 50 мкм, внутри которых просматривается мелкодисперсная характерная конфигурация эвтектических колоний. С увеличением

температуры ТО усиливается травимость структуры, особенно АФ (участки белого цвета после напыления), уменьшается доля аморфной составляющей (рис. 1, *б*, *в*), а после отжига при 500...650 °С (рис. 1, *г*, *д*) АФ полностью отсутствует и частицы с выраженной эвтектической структурой почти не встречаются.

Электронно-микроскопическое изучение структуры образца, содержащего 52 % АФ, после ТО при 330 °С позволило обнаружить на месте распавшейся АФ наноразмерные (10...20 нм) кристаллические включения боридов железа (рис. 2)*.

Дифракционная картина, полученная на этом образце, оказалась характерной для наноструктуры с плавно изменяющейся разориентировкой зерен (рис. 3). Результаты испытаний газообра-

*Исследования выполнены в ИПМ НАН Украины канд. техн. наук П. С. Бритун.

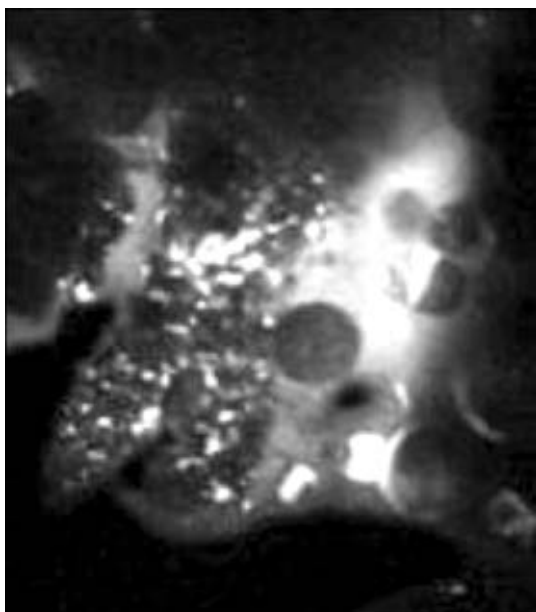


Рис. 2. Электронная микроструктура покрытия с нанокристаллическими включениями (10...20 нм), представляющими фазу Fe₃B (×100000)

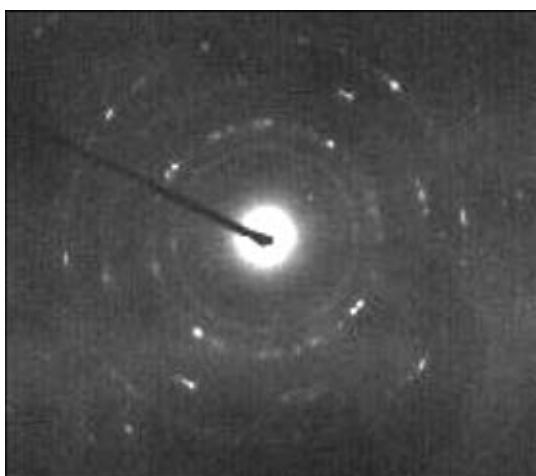


Рис. 3. Дифрактограмма образца покрытия после ТО при 330 °С

живной износостойкости детонационных покрытий в зависимости от температуры ТО приведены на рис. 4 с дополнительным наложением кривой изменения содержания АФ в покрытии в зависимости от температуры ТО. Анализ этих кривых позволяет утверждать, что изменение газообразивной износостойкости не связано однозначно с изменением содержания АФ в покрытии, фиксируемого РСФА. Известно, что эта характеристика находится в прямой зависимости от содержания АФ в слое покрытия [5, 6, 16, 17] — чем АФ в покрытии больше, тем выше износостойкость слоя. Полученные результаты показывают, что ТО в интервале температур 200...300 °С не приводит к обнаруживаемому (при использовании выбранных методик) уменьшению содержания АФ, в то время как износ существенно уменьшается. При повышении температуры ТО до

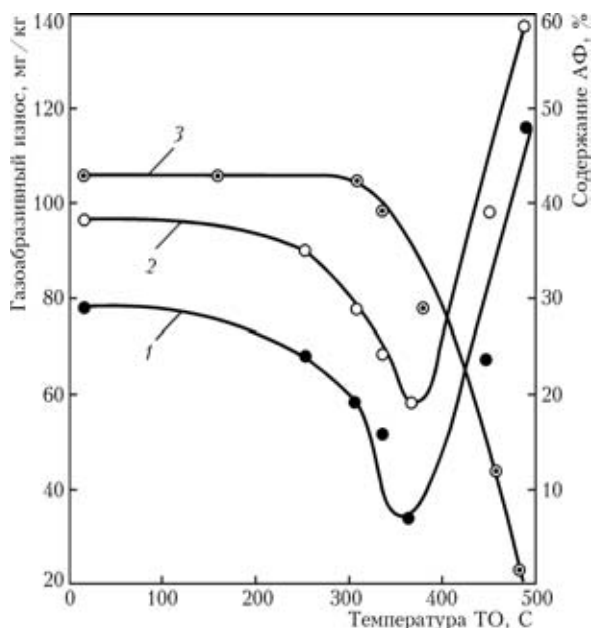


Рис. 4. Влияние температуры ТО на содержание АФ и газообразивный износ ДП: 1, 2 — угол атаки абразива 45 и 60°; 3 — содержание АФ

330 °С содержание АФ уменьшилось всего на 3 %, в то время как износостойкость возросла на 20...25 %. Минимальный износ достигнут после ТО при температуре 360 °С, когда содержание АФ в покрытии еще было значительным (~45 %) и только после ТО в интервале температур 400...500 °С уменьшение газообразивной износостойкости стало находиться в прямой зависимости от уменьшения содержания в покрытии АФ.

Выводы

1. Установлено, что температурный интервал кристаллизации АФ в детонационных покрытиях из сплава системы Fe–В при изотермическом нагреве находится в пределах 300...500 °С.
2. Увеличение газообразивной износостойкости покрытия наблюдается после температур ТО, когда еще не фиксируется изменение содержания АФ вследствие начала процесса тонких структурных перестроек.
3. Максимальное повышение износостойкости (на 35...40 %) достигается после ТО в интервале температур 300...360 °С, что, очевидно, связано с тем, что на месте распавшейся АФ формируется структура, упрочненная дисперсными (нано- и микроразмерными) продуктами ее распада. При дальнейшем повышении температуры ТО происходит рост зерна кристаллической структуры, что ведет к снижению износостойкости.

1. Jiang H. G., Lau M. L., Lavernia E. J. Synthesis of nanostructured engineering coatings by high velocity oxygen fuel (HVOF) thermal spraying // J. of Thermal Spray Technology. — 1998. — 7. — P. 412–413.
2. Scholl M., Becker M., Atteridge D. Microstructure and properties of plasma sprayed nanoscale tungsten carbide-cobalt coatings // Ibid. — 1998. — 7. — P. 425–426.

3. *Effect of carbide grain size on the sliding and abrasive wear behaviour of thermally sprayed WC-Co coatings* / S. Usmani, S. Sampath, D. Houck, D. Lee // Tribol. Trans. — 1997. — 401, № 3. — P. 470–478.
4. *Борисов Ю. С.* Газотермическое напыление покрытий с нанокристаллическими фазами. Наноразмерные системы: Тез. конф. НАНСИС 2004. — Киев, 2004. — С. 264.
5. *Куницкий Ю. А., Коржик В. Н., Борисов Ю. С.* Некристаллические металлические материалы и покрытия в технике. — Киев: Техніка, 1988. — 200 с.
6. *Астахов Е. А., Коржик В. Н., Чернышев А. В.* Детонационное напыление аморфных и микрокристаллических покрытий. — М.: Знание, 1990. — 20 с.
7. *Коржик В. Н.* Теоретический анализ условий аморфизации металлических сплавов при газотермическом напылении // Порош. металлургия. — 1992. — № 10. — С. 11–15.
8. *Борисов Ю. С., Коржик В. Н.* Аморфные газотермические покрытия: Теория и практика (обзор) // Автомат. сварка. — 1995. — № 4. — С. 3–12.
9. *Kishitake K., Era N., Otsubo F.* Characterization of plasma sprayed Fe-17Cr-38Mo-4C amorphous coatings crystallizing at extremely high temperature // J. of Thermal Spray Technology. — 1996. — 5. — P. 283–288.
10. *Аморфные металлические сплавы* / Под ред. Ф. Е. Люборского: Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1987. — 584 с.
11. *Применение методов количественного рентгеноструктурного анализа при исследовании фазового состава газотермических покрытий* / Г. М. Григоренко, А. Л. Борисова, А. И. Адеева, В. И. Сладкова // Проблемы СЭМ. — 1995. — № 2. — С. 63–71.
12. *Кулу П.* Износостойкость порошковых материалов и покрытий. — Таллин: Валгус, 1988. — 118 с.
13. *Features of structure and solidification in sprayed massive amorphous layers* / Т. Р. Shmyreva, А. Р., Mukhin, V. P. Khlyntsev, O. A. Shmatko // Металлофизика и новейшие технологии. — 1995. — 17, № 4. — С. 74–78.
14. *Кристаллизация аморфного сплава Fe₈₀B₂₀ при нагреве с постоянной скоростью* / В. П. Набережных, В. И. Ткач, А. И. Лимановский, В. Ю. Каменева // Физ. металлов и металлургия. — 1991. — № 2. — С. 157–164.
15. *Шмырева Т. П., Береза Е. Ю.* Быстроохлажденные эвтектические сплавы. — Киев: Техніка, 1990. — 15 с.
16. *Астахов Е. А., Астахов И. Е.* Детонационное напыление микрокристаллических покрытий // Сб. тр. 5-й Междунар. конф. «Пленки и покрытия 98». — СПб., 1998. — С. 78–82.
17. *Козьяков И. А., Борисов Ю. С., Коржик В. Н.* Стойкость аморфизированных газопламенных покрытий системы Fe-B в условиях газообразного изнашивания // Автомат. сварка. — 1996. — № 9. — С. 27–29.

The influence of heat treatment temperature (HT) in the range of 200...650 °C on the process of solidification of the amorphous phase (APh) in detonation coatings, deposited using powders of amorphizing Fe-B alloy with 40 μm and 40...63 μm particle size was investigated. It is established that APh content in the coating deposited using fine powder is equal to 32 vol. %, and in the coating from powder with 40...63 μm particle size it is 57 %; heating at 500 °C leads to complete solidification of APh in both cases. Coating microstructure was studied and coatings were tested for gas-abrasive wear resistance after HT at different temperatures. Maximum increase of wear resistance (by 35...40 %) is achieved at the coating structural condition corresponding to solidification of ~3 % APh.

Поступила в редакцию 06.02.2006

ВОССТАНОВЛЕНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ СТАЛЬНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

В ИЭС им. Е. О. Патона разработаны технологии восстановления проектной работоспособности стальных цилиндрических резервуаров вместимостью до 50 тыс. м³ включительно для хранения нефти и нефтепродуктов. Предлагаемые технологии гарантируют межремонтный период эксплуатации не менее 20 лет.

Впервые в СНГ разработана технология замены на стенках рулонированных резервуаров вертикальных монтажных стыков в одну линию на стыки с разбежкой швов по поясам.

Технология успешно применяется в Украине для ремонта резервуаров РВС 50 тыс. м³ со стенкой из стали 16Г2АФ. Замена днища выполняется полноразмерными полосами со стыковыми поперечными швами. Замена первого пояса стенки производится с увеличением полезного объема резервуара.



Контакты: 03680, Украина, Киев-150, ул. Боженко, 11,
Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, отд. № 28
Тел.: (38044) 287 66 79; e-mail: reservoir@paton.kiev.ua