

ЗАЩИТНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

Изложены особенности защиты низколегированных высокопрочных сталей типа ВКС. Разработаны базовые составы керамических защитных покрытий. Исследована кинетика окисления стали ВКС-180 с покрытием и без покрытия.

Ключевые слова: защитные керамические покрытия, высокопрочные стали.

Защита сталей типа ВКС в широком температурном интервале неизбежно связана с рассмотрением современных представлений о процессах, протекающих на границе металл–окислительная атмосфера. Механизм высокотемпературного окисления железа и его сплавов в кислородсодержащих средах заключается во взаимодействии атомов и ионов железа и кислорода при встречной их диффузии через кристаллические решетки твердых фаз – продуктов окисления. Движущей силой процесса окисления металла является его термодинамическая неустойчивость во внешней среде, а интенсивность процесса определяется кинетикой реакций на межфазной границе, температурой, давлением кислорода, структурой и механизмом роста продуктов реакции. Процессы взаимодействия низколегированных сталей сопровождаются, помимо окисления железа, изменением содержания углерода в поверхностных слоях (обезуглероживание). Скорость окисления углерода значительно превышает скорость окисления железа. Поэтому обезуглероженная зона может значительно распространяться в глубь металла, изменяя его механические свойства – снижение предела прочности металла – и вызывая появление трещин при закалке, что обуславливает необходимость зачистки поверхности заготовок и вследствие этого – дополнительные потери металла. Основными факторами, влияющими на процесс обезуглероживания сталей, являются химический состав стали, температура, длительность и условия нагрева, габариты заготовок. Влияние химического состава стали обусловлено влиянием элементов на термодинамическую активность углерода в твердом растворе, которая уменьшается при содержании хрома и марганца и увеличивается при наличии кремния [1, 2].

Технологические процессы горячей термомеханической обработки металлов и сплавов включают операции высокотемпературного нагрева в целях изменения структуры, пластичности и других свойств металлических заготовок и деталей. При нагреве в обычных печах с воздушной средой поверхность металлов и сплавов окисляется, выгорают легирующие компоненты сплавов, образуется окалина. Окисления поверхности металла можно избежать, если производить нагрев в печах с нейтральной средой. Другим способом безокислительного нагрева металлов и сплавов является применение защитных технологических покрытий.

Неэффективность применения традиционных силикатных эмалей на основе стеклообразующих соединений для защиты от окисления низколегированных сталей типа ВКС объясняется низкой коррозионной стойкостью таких сталей, интенсивным образованием окалины из оксидов железа и хорошим растворением ее в силикатных расплавах, электрохимическим механизмом взаимодействия стали с силикатными расплавами [3].

Взаимодействие защитных технологических силикатных покрытий с коррозионностойкими сталями отличается исключительной сложностью – наличие в окалине на сталях ВКС оксидов железа, легко растворимых в силикатных растворах, требует специального подхода к разработке защитных покрытий [4].

Комплексные исследования закономерностей изменения свойств и структурных особенностей строения гетерогенных многокомпонентных стеклокерамических и керамических систем легли в основу разработки широкой гаммы защитных технологических покрытий (ЗТП) для высоко- и среднелегированных сталей.

Отличительной особенностью керамических и стеклокерамических покрытий является то, что они в своем составе содержат тугоплавкие термодинамически устойчивые компоненты: Al_2O_3 , MgO , CaO , BaO , ZrO_2 , MoSi_2 , каолин, глина.

Благотворное воздействие на процесс спекания керамики, содержащей большое количество оксида алюминия, оказывают MgO и MgF_2 , которые придают материалу мелкокристаллическое строение, что способствует увеличению прочности и плотности покрытия, улучшению термических свойств. Влияние добавок на спекание и рекристаллизацию может быть объяснено образованием новых соединений или твердых растворов, смешанных кристаллов или эвтектик.

Синтез составов фритт производился с учетом термодинамической устойчивости оксидов по отношению к оксидным пленкам на поверхности сталей, а также с учетом влияния оксидов на жаростойкость, вязкость, смачивающую способность, температуру размягчения покрытий.

Для повышения фазовой стабильности, а следовательно и защитных свойств покрытий, перспективно было вводить в состав покрытия, наряду с химическими компонентами, высокотемпературные соединения типа шпинелей природного и синтетического происхождения. Шпинели типа $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ обладают низкой химической активностью по отношению к оксидам и не претерпевают изменений вплоть до температуры плавления выше 2000°C . Шпинели служат в качестве инертных тугоплавких добавок, улучшают теплоизоляционные свойства покрытия, их можно вводить при помоле шликера покрытия.

Для синтеза бесфриттового защитного технологического покрытия на основе керамики были выбраны: оксиды и углекислые соединения Al , Mg , Ca , Ba , глина, соединения $2\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-6\text{Al}_2\text{O}_3$. Определены способы подготовки исходных компонентов ЗТП: сушка компонентов, удаление примесей, тонкое измельчение. Критерием оценки качества выбранных материалов являлся комплекс свойств: содержание основного компонента, наличие примесей, влажность и размер частиц порошков.

Для повышения качества покрытия и обеспечения его стабильных свойств проводили очистку глины от посторонних примесей. Для улучшения процессов спекания, повышения плотности покрытия и обеспечения его стабильных физико-химических свойств исходные компоненты измельчали в фарфоровых барабанах на валковой мельнице. Дисперсность компонентов покрытий с различной длительностью измельчения определяли по удельной поверхности полученных порошков при размоле в течение до 50 ч.

Установлено оптимальное время размола исходных компонентов: углекислые соли магния, кальция, бария – до 30 ч; оксид алюминия, кварцевый песок – до 50 ч; фритта

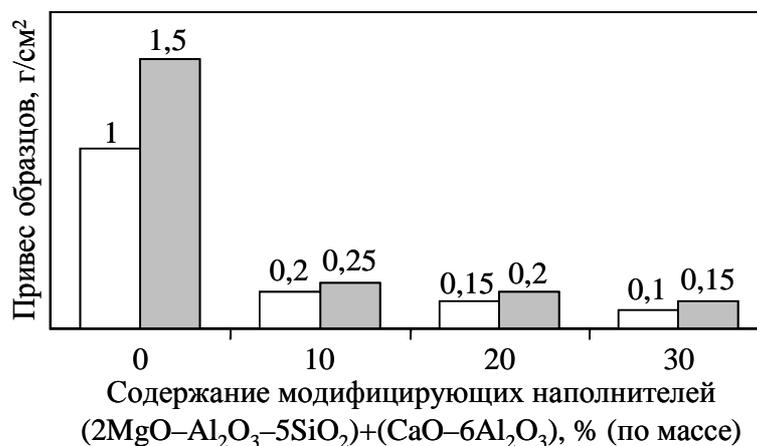
в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ – до 40 ч; соединения $2\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-5SiO}_2$, $\text{CaO-6Al}_2\text{O}_3$, полученные в результате высокотемпературного спекания глины и химически чистых оксидов магния и алюминия, – до 50 ч. Отмечено, что с увеличением времени размола до 50 ч дисперсность частиц возрастает с 300 до 900 $\text{м}^2/\text{кг}$.

Были изготовлены экспериментальные шликеры бесфриттовых составов ЗТП в керамической системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ и исследованы их технологические параметры (время размола, дисперсность, вязкость, плотность шликера, рН). Для получения керамического состава покрытия выбрана энергосберегающая бесфриттовая технология. Для повышения температуростойчивости керамического ЗТП, синтезированного в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$, в его состав дополнительно вводили синтетически полученные компоненты $2\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-5SiO}_2$, $\text{CaO-6Al}_2\text{O}_3$, которые обладают повышенной фазовой стабильностью при высокотемпературном нагреве (до 2000°C). Технология получения шликеров покрытий включала следующие операции: подготовка исходных компонентов, высокотемпературное спекание каолиновой глины и оксидов алюминия и магния, размол компонентов в фарфоровом барабане на валковой мельнице, определение технологических свойств шликера. В результате исследования влияния времени размола шликеров на дисперсность частиц, вязкость, плотность и рН полученных суспензий установлено, что с увеличением времени размола до 40 ч увеличиваются дисперсность частиц с 650 до 1200 $\text{м}^2/\text{кг}$, вязкость (условная) шликера – с 17 до 21 с, плотность шликера – с 2200 до 2600 $\text{кг}/\text{м}^3$, рН – с 6,3 до 6,5.

Были изготовлены образцы бесфриттовых составов ЗТП и определена их фазовая стабильность при нагреве в интервале температур $1150\text{--}1200^\circ\text{C}$. Съёмку образцов проводили на дифрактометре D/MAX фирмы «Rigaku» с монохроматическим Cu K_α -излучением, диапазон сканирования $2\theta=5\text{--}100$ град. Расшифровка дифрактограммы была проведена с помощью специализированных программ Jade5 и базы данных PDF2. В исходном образце №1 достоверно определены фазы: кварц SiO_2 и оксид Al_2O_3 , также присутствуют линии оксидов CaO , MgO и боратов CaB_2O_4 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Рентгенограммы образцов №2 ($t=1150^\circ\text{C}$, 2 ч) и №3 ($t=1200^\circ\text{C}$, 1 ч) практически одинаковы. Определены фазы: кварц SiO_2 и оксид Al_2O_3 . После термообработки незначительная часть вещества покрытия переходит в аморфное состояние. Полученные данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о высокой стабильности разработанного состава керамического бесфриттового покрытия.

Проведены исследования влияния содержания модифицирующих синтетических компонентов $2\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-5SiO}_2$ и $\text{CaO-6Al}_2\text{O}_3$ на эффективность защитного действия бесфриттовых составов керамического покрытия системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ в интервале температур $1150\text{--}1200^\circ\text{C}$ (выдержка 1 ч). Для этого были изготовлены экспериментальные составы шликеров бесфриттового керамического покрытия с различным содержанием высокотемпературного модифицирующего наполнителя в количестве до 30% (по массе). Шликеры покрытий наносили на образцы (размером $10\times 10\times 60$ мм) высокопрочной стали ВКС-180 методом окунания. Эффективность защитного действия покрытий различного состава определялась на основании результатов испытаний образцов стали с покрытием и без него на жаростойкость (окисляемость) гравиметрическим методом. Установлено (см. рисунок), что с увеличением содержания модифицирующего напол-

нителея в составе керамического бесфриттового покрытия системы Al_2O_3-RO до 30% (по массе) окисляемость образцов стали снижается с 0,2–0,25 до 0,1–0,15 г/см² (окисляемость образцов стали без покрытия составляет 1–1,5 г/см²).



Окисляемость стали ВКС-180 при температуре 1150 (□) и 1200°C (■) в течение 1 ч

На основании анализа данных по эффективности защитного действия покрытий определен оптимальный состав бесфриттового защитного технологического покрытия, которому присвоена марка ЭВТ-77. Лабораторные испытания образцов с оптимальным составом покрытия ЭВТ-77 показали, что при термообработке образцов стали ВКС-180 по режиму: 1200°C, 1 ч, охлаждение в воде – оно обеспечивает минимальную величину обезуглероженного слоя 0,25–0,3 мм.

Применение покрытия ЭВТ-77 керамического состава снижает величину обезуглероженного слоя в 10–15 раз по сравнению с образцами стали после термообработки без применения защитного технологического покрытия.

В результате проведенных исследований разработан состав и технология изготовления из отечественного сырья бесфриттового экологически чистого защитного технологического покрытия ЭВТ-77 на основе керамики системы Al_2O_3-RO , дополнительно содержащей высокотемпературный синтетически полученный модифицирующий наполнитель $2MgO-Al_2O_3-5SiO_2$, $CaO-6Al_2O_3$, – для термической обработки высокопрочной стали типа ВКС-180.

ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали.– М.: Машиностроение, 1984, с. 84–181.
2. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Исаева Н.В., Швагирева В.В. Применение стеклокерамических материалов и покрытий в авиакосмической технике //Авиационные материалы. Избранные труды 1932–2002: Юбилейный науч.-технич. сб.– М.: МИСиС, ВИАМ, 2002, с. 137–150.
3. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Защитные технологические покрытия для горячей обработки давлением сталей и сплавов //Стекло и керамика, 2007, №6, с. 24–27.
4. Солнцев С.С., Розененкова В.А. Защитные технологические покрытия на основе стекла для термической обработки //Стекло и керамика, 2006, №11, с. 29–33.