
УДК 620.197

С.С. Солнцев, В.А. Розененкова, Н.А. Миронова, С.В. Гаврилов

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Разработаны универсальные бесфриттовые покрытия для защиты высокопрочных сталей типа ВКС от окисления и выгорания легирующих элементов при высокотемпературной термической обработке. Исследована кинетика окисления стали типа ВКС с покрытием и без покрытия при полном цикле термической обработки. Показана эффективность применения бесфриттового покрытия на сталях типа ВКС.

Ключевые слова: *керамические бесфриттовые покрытия, окисляемость, высокопрочные стали.*

С учетом низкой окислительной стойкости высокопрочных сталей типа ВКС при термомеханической обработке целесообразно указанные стали защищать от окисления и обезуглероживания при полном цикле их переработки: отжига, закалке, нормализации, гомогенизации.

Комплексные исследования закономерностей изменения свойств и структурных особенностей строения гетерогенных многокомпонентных стеклокерамических и керамических систем позволили разработать для сталей типа ВКС серию защитных стеклокерамических шликерных покрытий ЭВТ-70 и ЭВТ-70М (для закалки сталей по режиму: 900–950°C, 5 ч) и керамическое бесфриттовое шихтовое покрытие ЭВТ-77 (для закалки сталей по режиму: 1150–1200°C, 1 ч) [1, 2].

Использование в производстве различных марок защитных технологических покрытий (ЗТП) для каждого вида термической обработки – отжига, закалки, нормализации для одной марки стали – является процессом нежелательным из-за повышенной трудоемкости изготовления нескольких типов покрытий и высокой себестоимости готовых деталей.

Основной задачей данного исследования являлась разработка универсального бесфриттового керамического ЗТП для полного цикла термической обработки крупногабаритных заготовок типа шасси из высокопрочной стали типа ВКС. Бесфриттовое керамическое покрытие должно обладать широким температурным интервалом работоспособности (780–1200°C) и обеспечивать надежную защиту при длительной выдержке при 1200°C – до 5 ч.

Отсутствие за рубежом покрытий, обеспечивающих защиту высокопрочных сталей типа ВКС при полном цикле термической обработки на воздухе при температурах до 1200°C и длительных выдержках, а также теоретических основ синтеза таких покрытий обусловило выполнение поэтапного комплекса исследований, направленных на решение сложной и актуальной научно-технической проблемы.

Исследования по разработке составов универсальных керамических бесфриттовых шликерных покрытий, технологии их получения, нанесения и исследования эффективности применения ЗТП проводились в два этапа.

На *первом этапе* были разработаны ЗТП для закалки высокопрочных сплавов типа ВКС по режиму: 1150–1200°C при выдержке – до 3 ч + трехкратная закалка с 940°C, 1 ч + закалка при 780°C, 1 ч.

Основным критерием для определения перспективности использования того или иного покрытия служили результаты сравнительных испытаний образцов стали с покрытием и без покрытия на жаростойкость методом термогравиметрического анализа (ГОСТ 6130).

Устойчивость покрытий к воздействию высоких температур при длительных выдержках оценивалась по их фазовой стабильности, которая определялась рентгеноструктурным методом с использованием компьютерных программ «Express», «Outset», «Phan». Съёмка образцов проводилась на дифрактометре ДРОН-4 с монохроматическим $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучением.

В качестве материалов подложек, на которые наносились экспериментальные составы покрытий, использовались образцы и фрагменты, имитирующие детали шасси из высокопрочных сталей типа ВКС.

Определены критерии оценки качества выбранных исходных материалов: содержание основного компонента, наличие примесей, влажность и размер частиц порошков; выбраны методики определения свойств исходных материалов и технологических свойств покрытий: влажность порошков (ГОСТ 9758), условная вязкость на приборе ВЗ-246 (ГОСТ 8420), дисперсность частиц (удельная поверхность $S_{уд}$) на приборе «Анализетте-22», плотность – с помощью ареометра (ГОСТ 18481), рН (ГОСТ 211193). Для оценки качества металлической поверхности использовали визуальный метод контроля с использованием бинокулярного микроскопа МБ-10.

Термообработку образцов с покрытиями проводили в высокотемпературных печах с автоматизированными системами управления. Исследованы окислительные процессы на стали типа ВКС без покрытия в зависимости от временного и температурного режима при полном цикле термической обработки (трехкратная закалка). Изучалось влияние основных факторов термической обработки (продолжительность, температура, среда) на интенсивность процессов окисления стали типа ВКС. Испытания проводились по режиму: закалка при 1150–1200°C, с выдержкой – до 3 ч + трехкратная закалка с 940°C, 1 ч (в воде) + закалка при 780°C, 1 ч.

Окисляемость стали типа ВКС оценивали по результатам испытаний образцов стали на жаростойкость. Для получения сравнительных данных термообработка образцов из стали проводилась как на воздухе, так и в инертной среде (аргон). Определялся привес образцов на каждом этапе и общий привес, полученный за полный цикл термической обработки. Получены следующие результаты:

Режим термообработки	Привес образцов, кг/м ²
1150–1200°C, 3 ч (закалка в воде)	1,8–2,2
940°C, 1 ч (трехкратная закалка в воде)	0,8–1
780°C, 1 ч (закалка на воздухе)	0,035–0,04
Полный цикл термической обработки	
на воздухе	2,5–2,8
в инертной среде аргона	0,18–0,22.

В результате проведенных исследований установлено, что основными факторами, влияющими на интенсивность окисления стали типа ВКС, являются температура, продолжительность и среда. Так, с повышением температуры нагрева с 780 до 1200°C привес образцов увеличивается с 0,035–0,04 до 1,8–2,2 кг/м², увеличение продолжительности нагрева при 940°C с 1 до 3 ч приводит к увеличению привеса образцов с 0,04 до 1,0 кг/м²; привес образцов стали при полном цикле термической обработки на воздухе (2,5–2,8 кг/м²) в 10–12 раз больше, чем привес образцов, термообработанных в инертной среде (0,18–0,22 кг/м²).

Состав и технология изготовления (из отечественного сырья) бесфриттового защитного технологического покрытия ЭВТ-77 на основе керамики системы Al_2O_3-RO , дополнительно содержащей высокотемпературный синтетически полученный модифицирующий наполнитель $2MgO-Al_2O_3-5SiO_2+CaO-6Al_2O_3$, послужили основой при синтезе бесфриттового состава ЗТП при $780-1200^\circ C$ с выдержкой – до 3 ч. Однако задача изыскания малокомпонентных бесфриттовых покрытий на рабочий интервал температур от 780 до $1200^\circ C$ осложняется тем, что такие покрытия должны образовывать надежный защитный слой не только при высоких температурах, но и при низких. Расширение температурного интервала работоспособности покрытия возможно осуществить путем применения плавней типа борного ангидрида и тонкодисперсных порошков оксидов цинка и кальция, которые в незначительных количествах способствуют снижению температуры спекания керамики на основе оксидов алюминия и кремния, и, соответственно, введение их в состав покрытия приведет к повышению его плотности на более ранних стадиях нагрева.

Для расширения температурного интервала работоспособности покрытия в его состав дополнительно вводили борный ангидрид и оксид цинка с целью снижения температуры спекания керамического покрытия. Введение борного ангидрида в состав ЗТП в небольшом количестве позволит существенно снизить пористость защитного слоя в области температур $\sim 780^\circ C$ вследствие образования легкоплавкой стекловидной составляющей. Введение тонкодисперсного порошка оксида цинка обеспечивает повышение плотности защитного слоя покрытия в области температур $900-1200^\circ C$ благодаря образованию легкоплавких эвтектик, улучшающих процесс спекания керамики, что позволяет повысить эффективность защитного действия покрытия в заданном интервале температур. Для ускорения процессов спекания, повышения плотности защитного слоя покрытия и обеспечения его стабильных физико-химических свойств, все исходные компоненты подвергали длительному измельчению в фарфоровых барабанах на валковой мельнице. Исследовалось влияние продолжительности размола от 30 до 150 ч на удельную поверхность полученных порошков. Установлено, что увеличение продолжительности размола с 30 до 150 ч приводит к увеличению дисперсности порошков исходных компонентов: $CaCO_3$ – с 300 до $1250 \text{ м}^2/\text{кг}$; $MgCO_3$ – с 450 до $1400 \text{ м}^2/\text{кг}$; ZnO – с 600 до $1850 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Были изготовлены экспериментальные шликеры керамического ЗТП с различным содержанием модифицирующих наполнителей по бесфриттовой технологии и проведены исследования по влиянию состава покрытия на режим его формирования. Основным требованием при формировании ЗТП являлось получение максимальной плотности защитного слоя покрытия, препятствующего диффузии кислорода к металлу при температуре $\leq 950^\circ C$ за минимальное время. Установлено, что с увеличением содержания борного ангидрида до 5% (по массе) в составе бесфриттового покрытия происходит снижение температуры формирования покрытия с 950 до $750^\circ C$, увеличение содержания оксида цинка до 5% (по массе) снижает температуру формирования покрытия с 950 до $850^\circ C$, при этом плотность защитного слоя покрытия для всех экспериментальных составов достигает максимальных значений ($3100-3200 \text{ кг}/\text{м}^3$) за время выдержки 3–5 мин, что позволяет обеспечить надежную защиту поверхности стальных деталей на ранних стадиях термической обработки.

Проведены исследования по влиянию состава бесфриттового ЗТП на эффективность его защитного действия при полном цикле термической обработки (трехкратная закалка) высокопрочной стали ВКС. Изучено влияние содержания модифицирующих наполнителей (борного ангидрида и оксида цинка) в составе бесфриттового керамического покрытия системы Al_2O_3-RO на окисляемость высокопрочной стали ВКС-180 при

полном цикле термической обработки по режиму: закалка при 1150–1200°C, с выдержкой – до 3 ч + трехкратная закалка при 940°C, 1 ч (в воде) + закалка при 780°C, 1 ч (на воздухе).

Эффективность защитного действия покрытий определялась на основании результатов испытаний образцов стали с экспериментальными покрытиями на жаростойкость (окисляемость). Установлено, что введение в состав керамического покрытия ЭВТ-77 модифицирующего наполнителя ZnO в количестве 3–5% (по массе) приводит к снижению окисляемости стали типа ВКС с 0,11 до 0,05 кг/м². Введение В₂O₃ в состав покрытия в количестве 1% (по массе) лишь незначительно снижает окисляемость стали: 0,085 кг/м², дальнейшее увеличение содержания В₂O₃ (до 5% по массе) приводит к повышению окисляемости стали.

Проводился анализ структуры синтезированных составов как в исходном состоянии, так и после нагрева при 1200°C и продолжительности выдержки – до 3 ч. Рентгенограммы образцов практически одинаковы. После термообработки при 1200°C в течение 3 ч незначительная часть вещества покрытия переходит в аморфное состояние. Полученные данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о высокой стабильности экспериментальных составов керамического бесфриттового покрытия.

На основании анализа данных по эффективности защитного действия покрытий и по результатам рентгенофазового анализа определен оптимальный состав бесфриттового защитного технологического покрытия ЭВТ-77М: керамическое покрытие системы Al₂O₃–RO и модифицирующие добавки (ZnO, В₂O₃).

Определена технологическая схема изготовления ЗТП, которая включает следующие производственные операции: контроль качества и подготовка исходных компонентов, изготовление высокотемпературного керамического пека, приготовление шликера покрытия, контроль качества шликера покрытия.

Применение покрытия при полном цикле термической обработки по режиму: закалка при 1150–1200°C, с выдержкой – до 3 ч + трехкратная закалка при 940°C, 1 ч (на воздухе) + закалка при 780°C, 1 ч (на воздухе) – позволило снизить окисляемость стали в 30 раз. Процесс изготовления покрытия ЭВТ-77М является экономичным, так как проводится по бесфриттовой технологии, исключая трудоемкий процесс получения фритты.

По разработанной технологии была изготовлена опытная партия шликера покрытия и определены технологические свойства:

Удельная поверхность частиц	1000 м ² /кг
Вязкость по прибору ВЗ-246	19 с
Плотность суспензии	2400 кг/м ³
Кислотность рН	6,2.

Шликер ЗТП ЭВТ-77М был нанесен на образцы из стали типа ВКС и проведена оценка эффективности защитного действия покрытия при полном цикле термической обработки высокопрочной стали (трехкратная закалка). Получены следующие результаты:

Привес образцов, кг/м ² :	
с покрытием	0,05–0,06
без покрытия	2,5–2,8.
Величина окисленного слоя, мм:	
с покрытием	0,14–0,15
без покрытия	2,8–2,9.

На рисунке приведена кинетика окисления высокопрочной стали типа ВКС с бесфриттовым керамическим покрытием ЭВТ-77М и без покрытия.

Установлено, что разработанное покрытие ЭВТ-77М надежно защищает высокопрочную сталь типа ВКС в процессе полного цикла термообработки, снижает окисляемость стали в 46–50 раз.

На *втором этапе* было разработано универсальное защитное технологическое покрытие для крупногабаритных заготовок из сталей типа ВКС для режима: закалка при 1200°C, с выдержкой 5 ч + трехкратная закалка при 940°C, 1 ч (в воде) + закалка при 780°C, 1 ч (на воздухе).

Для обеспечения защиты крупногабаритных многотоннажных заготовок из высокопрочных сталей, на которых при длительных нагревах в интервале температур 1000–1200°C образуется трудноудаляемая окалина, были продолжены исследования по усовершенствованию состава защитного технологического покрытия с целью повышения его температуроустойчивости при 1200°C в течение 5 ч, обеспечивающего безокислительный нагрев крупногабаритных полуфабрикатов из высокопрочной стали типа ВКС в печах с воздушной атмосферой.

В качестве модифицирующего компонента, повышающего температуроустойчивость ЗТП, выбран двуоксид циркония, который инертен к металлам до 2000°C. Недостатком керамики на основе ZrO₂ является относительно низкая фазовая стабильность до 1080°C. Введение оксида магния в количестве до 10% (по массе) приводит к повышению фазовой стабильности керамики на основе ZrO₂ вследствие повышения температуры превращения моноклинной модификации ZrO₂ в тетрагональную до 1500°C.

Для проведения исследований изготовлены экспериментальные партии шликеров керамического ЗТП. За основу был взят состав бесфриттового керамического ЗТП ЭВТ-77М системы Al₂O₃-RO, в который дополнительно вводили оксиды циркония и магния, а также энергосберегающая бесфриттовая технология его получения.

Определены технологические свойства экспериментальных партий шликеров ЗТП и установлено, что с увеличением содержания ZrO₂ в составе экспериментальных партий шликеров до 10% (по массе) возрастает плотность суспензии с 2400 до 2550 кг/м³, остальные технологические свойства аналогичны свойствам шликера покрытия ЭВТ-77М.

Проводилась оценка влияния содержания ZrO₂ в составе бесфриттового керамического покрытия системы Al₂O₃-RO на эффективность его защитного действия при нагреве стали типа ВКС в печи с воздушной атмосферой при 1200°C с выдержкой 5 ч, а также при нагреве: закалка при 1200°C в течение 5 ч + при 940°C, 1 ч + закалка при 780°C, 1 ч. Эффективность защитного действия покрытий определялась по результатам термогравиметрических испытаний и исследований фазовой стабильности ЗТП. Шликеры экспериментальных составов покрытий наносили на фрагменты из стали типа ВКС, имитирующие крупногабаритные детали шасси, методом погружения (условная вязкость шликера 19 с). Готовые образцы сушили на воздухе в течение 24 ч, после чего визуально оценивали качество поверхности образцов на отсутствие дефектов. Эффективность защитного действия экспериментальных покрытий определена по результатам испытаний образцов стали типа ВКС на жаростойкость (окисляемость).

В результате проведенных исследований установлено, что увеличение содержания ZrO₂ в составе бесфриттового ЗТП с 3 до 10% (по массе) приводит к снижению окисляемости образцов стали типа ВКС при термообработке в 1,8–2 раза (по сравнению с покрытием ЭВТ-77М) и в 25–30 раз по сравнению с окисляемостью образцов стали без покрытия. Окисляемость образцов стали с ЗТП, содержащими 5 и 10% (по массе) ZrO₂, идентична, поэтому все дальнейшие исследования проводились на составе покрытия с содержанием ZrO₂ в количестве: 5% (по массе).

Для определения фазовой стабильности изготовлены образцы ЗТП с содержанием 5% (по массе) ZrO₂, которые прошли термообработку при 1200°C с продолжительностью выдержки 1, 3 и 5 ч. С помощью дифрактометра D/MAX-2500 фирмы «Rigaku» установлено, что длительность термообработки не повлияла на фазовый состав образ-



Кинетика окисления стали типа ВКС при полном цикле термической обработки без покрытия (○) и с покрытием ЭВТ-77М (●)

цов. Определены фазы: кварц SiO_2 , две модификации Al_2O_3 (с ромбоэдрической и моноклинной решетками), две модификации оксида ZrO_2 (с моноклинной и тетрагональной решетками), шпинели типа MgAl_2O_4 и $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

По результатам проведенных термогравиметрических испытаний и исследований фазовой стабильности бесфриттовых ЗТП выбран оптимальный состав покрытия – система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--RO}+5\% \text{ZrO}_2$, которому присвоена марка ЭВТ-79.

Применение покрытия при нагреве (1200°C с выдержкой до 5 ч) позволит снизить окисляемость стали типа ВКС в 25–30 раз, снизить величину припусков на механическую обработку, повысить качество полуфабрикатов.

Защитное технологическое покрытие марки ЭВТ-79 является универсальным, так как может применяться для разных стадий термообработки сталей типа ВКС: отпуск, старение, отжиг, нормализация, гомогенизация, закалка в широком диапазоне температур ($950\text{--}1200^\circ\text{C}$).

Разработанные низкоэнергоемкие технологии приготовления универсального ЗТП ЭВТ-79 и нанесения его на крупногабаритные детали исключают традиционные для приготовления покрытия энергоемкие технологические операции – варку фритты, грануляцию и дробление, а также применение дорогостоящих установок для нанесения покрытия электростатическим методом, что в комплексе позволит: снизить стоимость полуфабрикатов – на 30%, трудоемкость и энергоемкость процесса – на 30–50%, материалоёмкость – на 30%; повысить выход годного – на 10–20%; улучшить экологическую безопасность производства.

Разработанные бесфриттовые керамические покрытия, предназначенные для защиты от окисления и обезуглероживания высокопрочных сталей типа ВКС, позволят обеспечить получение необходимого уровня качества и надежности новых высокопрочных конструкционных сталей, применяемых для ответственных деталей шасси и силового набора изделий гражданской авиации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали. М.: Машиностроение. 1984. С. 113–139.
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 «ВИАМ» 1932–2002 Юбилейный научно-технический сборник. М.: МИСиС–ВИАМ. 2002. С. 137–150.

УДК 621.775.8:66.045.3

Д.В. Гращенков, Б.В. Щетанов, Е.В. Тинякова, Т.М. Щеглова

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КВАРЦЕВОГО ВОЛОКНА В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЛЕГКОВЕСНОГО ТЕПЛОЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН Al_2O_3

Предложен механизм формирования жесткого волокнистого пространственного (3D) каркаса из волокон на основе оксида алюминия с использованием в качестве связующего кварцевых волокон.

Ключевые слова: теплозащитный материал, теплоизоляционный материал, волокно, оксид алюминия, кварц, связующее, диффузия, термообработка.

Постоянный рост рабочих температур современных летательных аппаратов и газотурбинных установок обуславливает развитие передовых теплозащитных (ТЗМ) и теплоизоляционных (ТИМ) материалов, которые, кроме того, находят применение и в другой технике: для высокотемпературной изоляции и теплозащиты (футеровки, по-