

М.А. Белоцерковский, доцент, д-р, техн. наук;
А.В. Сосновский, канд. техн. наук;
А.Н. Григорчик; А.С. Прядко; А.Е. Черепко
(ОИМ НАН Беларуси, г. Минск)

ПЕРСПЕКТИВЫ ЗАМЕНЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ХРОМИРОВАНИЯ ГИПЕРЗВУКОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ

Введение. Эффективность работы технологического оборудования предприятий перерабатывающей, деревообрабатывающей, химической отраслей промышленности, металлообрабатывающих автоматических линий, комбинированных дорожных и погрузочно-разгрузочных машин во многом зависит от качества, надежности и технических характеристик элементов гидравлических систем.

Гидравлические приводы включают направляющую гидроаппаратуру, регулирующую гидроаппаратуру, вспомогательные элементы, исполнительные механизмы (гидроцилиндры, гидродвигатели, электрогидравлические шаговые приводы и другую гидравлическую аппаратуру). В процессе их эксплуатации изменяются показатели, характеризующие работу основных агрегатов: насосов, распределительных устройств, силовых цилиндров. Такие изменения показателей являются результатом изнашивания узлов и сопряжений, нарушения герметичности уплотнений. Так, например, понижение скорости подъема груза может быть следствием износа деталей силового цилиндра.

При изготовлении деталей гидравлических систем используют гальваническое хромирование узлов трения для обеспечения их высокой износостойкости и коррозионной стойкости. Штоки с поврежденной хромированной наружной поверхностью, контактирующей с уплотнительными элементами, обычно заменяют новыми, поскольку величина повреждений и износа превышает толщину гальванического хромового покрытия. При этом шток с поврежденным покрытием уходит на переплавку. Так же недостатком гальванического хромирования является наличие высокотоксичных отходов. В связи с этим стоит актуальной проблема замены гальванического хромирования другим высокопроизводительным методом, позволяющим получать коррозионностойкие покрытия большей толщины (0,05 – 3 мм) с минимальным загрязнением окружающей среды.

В настоящее время широкое распространение получили методы плазменного и высокоскоростного напыления, которые позволяют наносить высокоплотные и коррозионностойкие покрытия на различные детали машин. Однако, недостатками данных процессов являются низкая производительность, значительные затраты на реализацию, а так же высокая стоимость присадочного материала и оборудования.

Технология гиперзвуковой металлизации. Наиболее перспективным способом получения покрытий, вместо гальванического хромирования, является гиперзвуковая металлизация (ГМ) (рисунок 1). Нанесение покрытий данным способом осуществляется путём распыления расплава, полученного в результате плавления двух проволок электрической дугой, возникающей при пропускании через проволоку электрического тока. Распыление расплава осуществляется с помощью высокоскоростной струи продуктов сгорания воздушно-пропановой смеси. Главной отличительной особенностью ГМ является наличие малогабаритной высокоэффективной камеры сгорания воздушно-пропановой смеси, сверхзвуковая струя которой имеет на выходе скорость 1500 м/с при температуре 1850 °С. Это позволяет частицам расплавленного металла разогнаться в потоке до 500 м/с и формировать покрытие, имеющее плотность и прочность сцепления в 2 – 3 раза выше, чем при традиционной электродуговой металлизации. Такие отличительные особенности процесса ГМ позволяют получать высокоплотные покрытия с пористостью 1 – 5% и прочностью сцепления 40–60 Мпа [1].



Рисунок 1 – Установка АДМ-10 в процессе напыления стальной проволоки

Выбор присадочного материала. Анализируя условия эксплуатации изделий с гальваническим покрытием из хрома было установлено, что для его замены напылением необходимо

использовать материал на основе железа, который имел бы ориентировочное содержание углерода от ~ 0,32 масс. % и хрома от ~ 17,0 масс. %, такое сочетание легирующих элементов должно обеспечивать необходимый уровень микротвердости, износостойкости и стойкости к коррозионному разрушению. В настоящее время данным параметрам соответствуют порошковые проволоки, предназначенные для дугового напыления покрытий на детали узлов трения, работающих в условиях интенсивного изнашивания и в присутствии агрессивных сред. На рынке РФ порошковая проволока для дугового напыления представлена двумя фирмами Welding Alloys (Англия), Castolin Eutectic (Швейцария). Характеристики проволок, взятые из рекламных проспектов, представлены в таблице 1 [2, 3]. Из таблицы видно, что представлено два типа проволок: на железной, никелевой и кобальтовой основе. При этом имеется значительное количество различных легирующих элементов.

Таблица 1 – Проволока для термического распыления фирм Welding Alloys и Castolin Eutectic диаметром 1,6 мм

Марка проволоки	Химический состав, весовые %. Fe - остальное										Твердость после наплавки
	C	V	B	Mn	Si	Cr	Ni	W	Al	Mo	
CHROMECORE420	0.3			1.0	1.0	13.0					50 HRC
ALCORE 85 15							85.0		15.0	6.0	-
ALCORE 89 6 5							89.0		5.00		-
HARDSPRAY HB4	5.0		1.3	1.2	0.3	27.0					-
HARDFACE NICARBW	Наплавленный металл – композит с частицами карбида вольфрама в Ni-B-Si-матрице										45 HRC
HARDFACE HC	5.0			1.3	1.5	27.0					61 HRC
ROBODUR K AR	1.1	1.1		0.4	0.25	5.0		2.2		7.6	60 HRC
EuTronic Arc 532	3.5			0.8	1.2	30					-
EuTronic Arc 502	4		1	0.8	1.5	18					-

Для обеспечения необходимого уровня свойств покрытия, можно выбрать следующие типы проволок для изготовления экспериментальных образцов: EuTronic Arc 532 (Castolin Eutectic), EuTronic Arc 502 (Castolin Eutectic Arc 502), ПП - 30X20МН (НПФ Элна). Данные марки проволок содержат высокое количество углерода, обеспечивающего необходимую твёрдость, а так же хрома, необходимого для обеспечения достаточной коррозионной стойкости. Помимо этого присутствуют бор, кремний и марганец,

препятствующие выгоранию вышеуказанных элементов в процессе распыления.

Исследование покрытий полученных гиперзвуковой металлизацией из порошковых проволок. Для нанесения покрытий был разработан технологический процесс, включающий предварительную подготовку поверхности дробеструйной обработкой и последующее напыление покрытия. Были определены технологические режимы гиперзвуковой металлизации. Покрытие толщиной 1,5 мм наносилось на образцы из низкоуглеродистой стали при давлении воздуха 4 атм., давление пропана 4,5 атм., напряжение дуги 30 В, дистанция напыления 120 - 150 мм.

Проводился металлографический и рентгеноструктурный анализ покрытий, а также измерение их твердости.

Рентгеновская съемка осуществлялась на дифрактометре «ДРОН-3», в монохроматизированном (CoK_{α}) излучении. Запись дифракционных линий осуществлялась в режиме сканирования. Шаг сканирования – $0,1^{\circ}$, время набора импульсов в точке 10 сек.

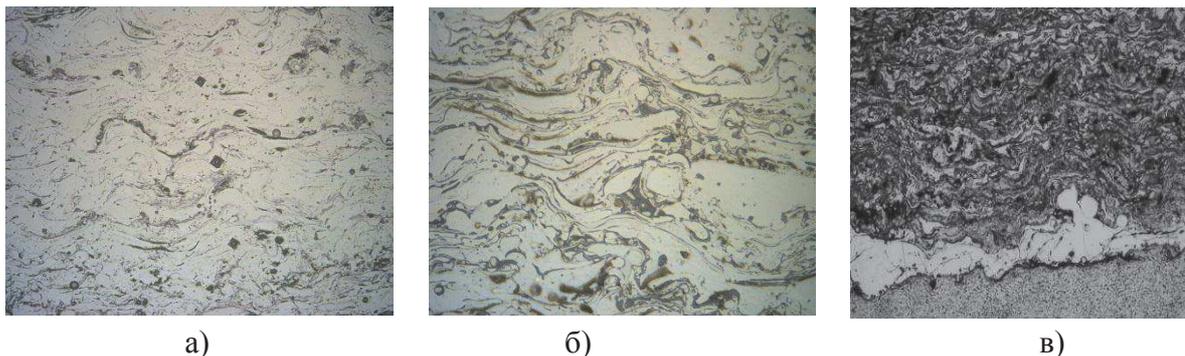


Рисунок 2 - Микроструктура покрытий полученных гиперзвуковой металлизацией из проволоки: а) Castolin EuTronic Arc 532; б) Castolin Eutectic Arc 502; в) ПП - 30X20МН. (X 500)

Металлографические исследования полученных покрытий показали, что фазовый состав покрытий включает: α -фазу (мартенсит), γ -фазу (аустенит), окислы Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$ (в следах) и Cr_2O_3 (в следах) (рисунок 2).

Так же имеется карбид хрома вида Cr_3C_2 в покрытиях из проволок марки Castolin Eutectic Arc 532, Castolin Eutectic Arc 502. Твердость покрытий, находилась в пределах Castolin Eutectic Arc 532 – 450 ... 490 HV 10; Castolin Eutectic Arc 502 – 550 ... 610 HV 10; ПП - 30X20МН – 410 ... 460 HV 10.

Исследования коррозионной стойкости проводились путём помещения образцов с покрытием в атмосферу раствора хлористого натрия при повышенной температуре. После чего определялось время

протекания коррозионных процессов в материале покрытия приводящих к образованию дефектов на подложке.

Результаты исследований показали, что наилучшей коррозионной стойкостью обладает покрытие из проволоки марки Castolin Eutectic 532, т.к. после 80 ч. испытаний признаков коррозии обнаружено не было.

При испытании покрытия из проволоки марки ПП – 30X20МН были обнаружены признаки коррозии в виде окислов, однако сплошная коррозия покрытия отсутствовала.

Худшие результаты показали испытания покрытия из проволоки марки Castolin Eutectic 502. В процессе исследования были обнаружены признаки сквозной коррозии, что говорит о недостаточной стойкости, обусловленной, прежде всего, недостаточным содержанием хрома [4]. Это можно объяснить тем, что значительная часть хрома в материале проволоки находится в виде карбидов, что препятствует коррозионной стойкости.

Несмотря на удовлетворительные показатели коррозионной стойкости покрытия из проволоки Castolin Eutectic 532, её использование не всегда рентабельно из-за высокой стоимости (40 €/кг).

Помимо этого, наличие твёрдых включений в покрытии приводит к интенсивному изнашиванию контртела в узле трения, что вызывает необходимость частой замены сальников гидроцилиндра, в котором используются штоки с напыленным покрытием.

Исследование покрытий полученных гиперзвуковой металлизацией из высокохромистых монолитных стальных проволок. Исходя из предыдущих исследований, было принято решение использовать для ГМ высокохромистые монолитные стальные проволоки. Для работы были выбраны марки 40X13 и 95X18. Выбор данных марок стали обусловлен тем, что в них содержится большое количество хрома. В то же время сталь 95X18 обладает коррозионной стойкостью в 3%-ном растворе поваренной соли и в воде.

Исследовались газотермические покрытия из проволочных сталей 40X13 и 95X18 (таблица 2), нанесенные методом гиперзвуковой металлизации при давлении воздуха 3,5 атм., давление пропана 3,7 атм., напряжение дуги 32 В, дистанция напыления 100 - 120 мм. Использовалась проволока диаметром 1,6 мм.

Образцы для структурно-фазовых исследований (10×6×5 мм) вырезались из пластин (100×50×6 мм), изготовленных из стали 45 с напыленными слоями из проволочных сталей 40X13 и 95X18. С целью повышения прочности сцепления покрытия с основой

наносился промежуточный слой напылением проволоки из сплава Х20Н80. Перед рентгеновской съемкой и измерением твердости проводилось шлифование образцов покрытий на наждачной бумаге с размером зерна 18 – 24 мкм.

Таблица 2 - Химический состав проволок из сталей 40Х13 и 95Х18

Марка проволоч ной стали	Концентрация элементов, мас. %									
	С	Cr	Ni	Ti	Mn	Si	P	S	Cu	Fe
40Х13	0,36-0,45	12,0-14,0	0,60	0,20	0,80	0,80	0,025	0,030	0,30	основа
95Х18	0,9-1,0	17,0-19,0	0,60	0,20	0,80	0,80	0,030	0,025	0,30	основа

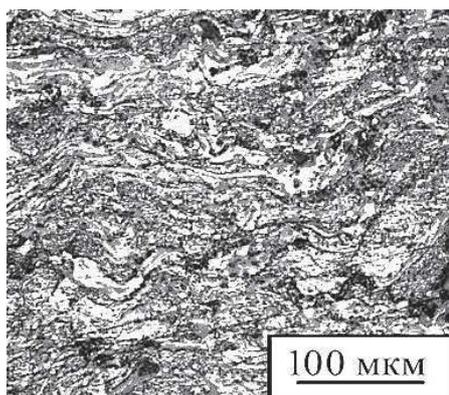
Проводился металлографический и рентгеноструктурный анализ покрытий, а также измерение их твердости.

Триботехнические испытания образцов покрытия проводились на трибометре АТВП. Испытания осуществлялись по схеме возвратно-поступательного движения контактирующих тел при средней скорости взаимного перемещения 0,1 м/с. Сравнительные испытания триботехнических свойств образцов проводились в режиме трения без смазочного материала (удельная нагрузка испытаний составляла $p=1,5$ МПа). При испытаниях использовалось контртело с размерами 90×40×5 мм, изготовленное из закаленной стали У8 (800 HV10). Измерение величины износа призматических образцов осуществлялось весовым методом с использованием аналитических весов АДВ-200М. Погрешность измерения массы образца составляла 0,05 мг. Испытания проводились до достижения 20000 циклов с промежуточными взвешиваниями. Путь трения составлял ≈ 1200 м.

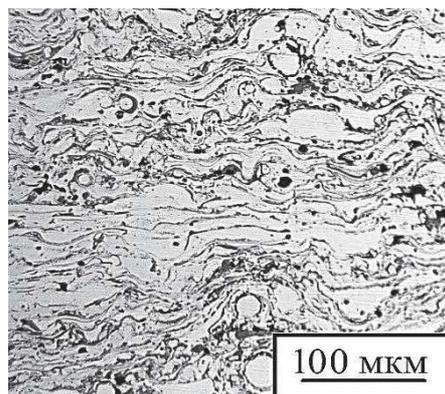
Измерения микротвердости по Виккерсу проводились на твердомере DuraScan 20 при нагрузке на индентор $P=25$ г (0,24 Н).

Напыленные покрытия имели толщину $\sim 1,6 \div 1,8$ мм. Микроструктуры полученных покрытий приведены на рисунке 3. В результате напыления формируется волнистая микроструктура с остаточной пористостью, не превышающей ~ 5 %, и повышенным содержанием оксидов на границах напыленных частиц. Гиперзвуковая металлизация, для которой характерна сверхзвуковая скорость полета расплавленных частиц (≈ 500 м/сек), приводит к формированию сравнительно плотного слоя с дисперсной структурой (рисунок 3).

Рентгеновские дифрактограммы от поверхностных слоев покрытий приведены на рисунке 4.



а)



б)

Рисунок 3 – Микроструктуры гиперзвуковых газотермических покрытий из сталей: а - 40X13, б - 95X18

Фазовый состав газотермического покрытия из стали 40X13 после механической шлифовки включает в себя: α -Fe (55 об.%), аустенит γ - Fe (11 об.%), оксиды Fe_3O_4 и FeO (34 об.%) (таблица 2). Гиперзвуковое газотермическое покрытие из стали 95X18 имеет следующий фазовый состав: α - Fe (7 об. %), γ - Fe (68 об. %), оксиды Fe_3O_4 и FeO (25 об. %).

Таблица 2 – Характеристики напыленных газотермических покрытий

Материал напыляемого покрытия	Фазовый состав	Твердость HV 10, кгс/мм ²	Интенсивность массового изнашивания $I_q \cdot 10^{-3}$, мг/м
40X13	α -Fe, γ -Fe, Fe_3O_4 , FeO	600	4,5
95X18	γ -Fe, α -Fe, Fe_3O_4 , FeO	350	1,1

Можно отметить, что после механической шлифовки в покрытии из стали 95X18, по сравнению с покрытием из стали 40X13, содержится большее количество γ -фазы, что связано с термической стабилизацией аустенита за счет повышенного содержания углерода в напыляемой стали 95X18, а также низкой скоростью охлаждения газотермического покрытия в процессе напыления. При этом необходимо иметь в виду, что напыление частиц многослойного покрытия происходит на разогретые частицы предыдущих слоев, имеющих температуру 100 - 200°C. Такие условия формирования покрытия, обеспечивают замедленное его охлаждение в интервале температур повышенной устойчивости аустенита, что способствует стабилизации остаточного аустенита в напыленном слое. Вследствие более низкой концентрации углерода в стали 40X13 по сравнению со сталью 95X18 мартенситное превращение в покрытии происходит

более полно. В связи с этим в покрытии из стали 40X13 регистрируется относительно более низкое содержание остаточного аустенита по сравнению с покрытием из стали 95X18. Вследствие этого покрытие из стали 40X13 имеет значение твердости поверхностного слоя 600 HV 10, а твердость гиперзвукового газотермического покрытия из стали 95X18 составляет 350 HV 10 (таблица 2).

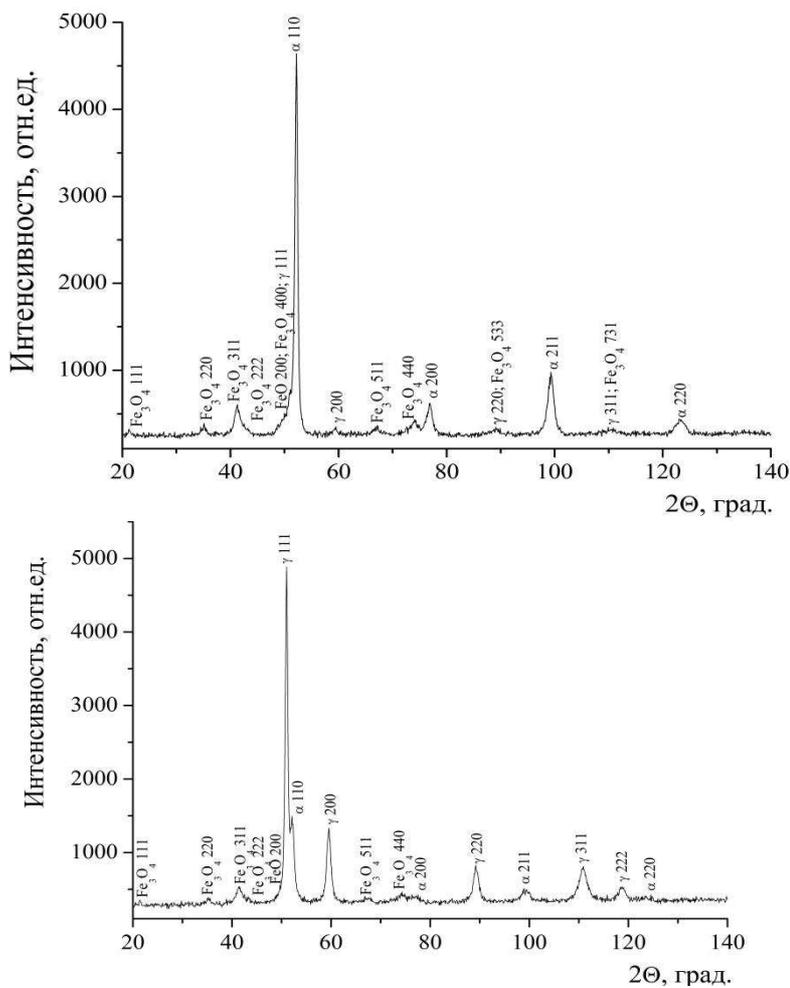


Рисунок 4 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм (CoKa) от поверхностных

Результаты триботехнических испытаний представлены на рисунке 5 и в таблице 2. Для сравнения, на рисунке 2 так же представлены триботехнические испытания покрытия полученного методом гальванического хромирования толщиной 25 мкм.

Интенсивность массового изнашивания газотермического покрытия из стали 40X13 составляет $I_q=4,5 \cdot 10^{-3}$ мг/м. Покрытие из стали 95X18 характеризуется более высокой износостойкостью по сравнению с покрытием из стали 40X13, и интенсивность массового

изнашивания составляет $I_q=1,1 \cdot 10^{-3}$ мг/м. Такая высокая износостойкость покрытия из стали 95X18 достигается за счет деформационно-активированного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в поверхностном слое в при трении. При этом на поверхности покрытия образуется тонкий слой с пониженным содержанием аустенита, характеризующийся высокой микротвердостью и износостойкостью. Увеличение микротвердости до 760 HV 0,02 наблюдается уже в начальной фазе трения, а после пути трения ≈ 1200 м микротвердость покрытия достигает 850 HV0,02. Такое же $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение и, соответственно, увеличение микротвердости в процессе трения, происходит в покрытии из стали 40X13, но с меньшей интенсивностью по сравнению с покрытием из стали 95X18, что связано с более низким содержанием углерода в стали 40X13.

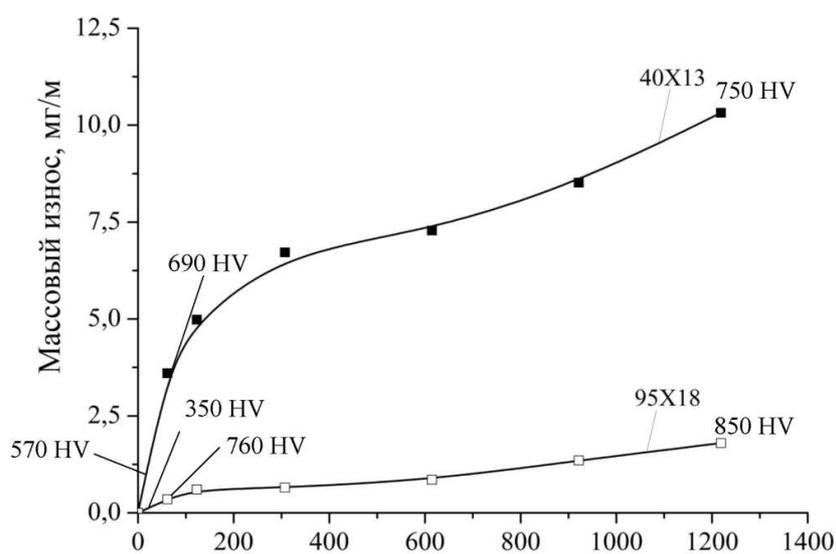


Рисунок 5 – Зависимость массового износа и микротвердости от пути трения для покрытий из сталей 40X13, 95X18

Заключение. Проведено исследование структурно-фазового состояния и трибомеханических свойств гиперзвуковых газотермических покрытий из порошковых проволок и высокохромистых коррозионностойких сталей 40X13 и 95X18. Газотермические покрытия из высокохромистых сталей содержат фазы: α -Fe, γ -Fe, Fe_3O_4 , FeO. Так же в покрытиях из порошковых проволок регистрируется фаза Cr_3C_2 . Показано, что покрытия из порошковых проволок приводят к интенсивному изнашиванию контр тела. Отмечено, что в механически шлифованном покрытии из стали 95X18 регистрируется повышенное количество γ -фазы (68 об.%), по сравнению с покрытием из стали 40X13 ($V_\gamma \approx 11$ об.%). Такое anomalно высокое количество аустенита в гиперзвуковом газотермическом покрытии из стали 95X18 связано с термической

стабилизацией γ -фазы в процессе охлаждения после напыления. Показано, что покрытие из стали 95X18 имеет твердость ~ 350 HV 10, а для покрытия из стали 40X13 значение твердости составляет ~ 600 HV 10. Отличие в уровнях твердости покрытий обусловлено различным количеством γ -фазы, содержащейся в покрытии. Износостойкость при сухом трении покрытия из стали 95X18 в ~ 4 раза выше износостойкости покрытия из стали 40X13, и более чем в 10 раз превосходит износостойкость покрытия полученного гальваническим хромированием. Высокая износостойкость покрытия из стали 95X18 достигается в результате $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в поверхностном слое в процессе трения, приводящего к увеличению микротвёрдости до 850 HV 0,02.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что напылением покрытия из стали 95X18 методом гиперзвуковой металлизации можно заменить гальваническое хромирование. При этом триботехнические характеристики полученного покрытия будут соответствовать требуемому уровню свойств предъявляемого к изделию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоцерковский, М. А. Особенности и применение гиперзвуковой металлизации / М. А. Белоцерковский // Белорусская инновационная неделя «Состояние и перспективы совместных белорусско-польских исследований в области упрочняющих и биотехнологий» : научно-практический семинар. – 2011. – 16–17 ноября.
2. WA Cored Wires. Порошковые проволоки для наплавки и дугового термического напыления / Рекламный проспект, 2010. – 27 с.
3. Технологии ремонта и защиты от износа Castolin Eutectic / Рекламный проспект, 2010. – 85 с.
4. Акользин П. А. Коррозия и защита металлов теплоэнергетического оборудования. – М.: Энергоиздат, 1982. 304 с.