



УДК 621.793

В.А. Кукареко, А.Н. Григорчик
Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси
г. Минск, Республика Беларусь
E-mail: GrigorchikAN@gmail.com
Дата поступления 04.11.2022

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ДЮРОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ «СТАЛЬ 70 + АК12», ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

Аннотация

Исследовано структурно-фазовое состояние и дюрометрические свойства композиционных газотермических покрытий «Сталь 70 + АК12», полученных методом высокоскоростной металлизации. Показано, что в результате напыления формируется плотное покрытие с пористостью около 5 об. % и пониженным содержанием оксидов. Фазовый состав напыленного покрытия включает в себя: α -Fe, Al, γ -Fe, Si, FeO, Fe₃O₄, Al₂O₃. Твердость и микротвердость покрытия составляет 230 HV 10 и 380 HV 0,025, соответственно. Отжиг покрытия «Сталь 70 + АК12» при температуре 550°C в течение 2-10 часов приводит к выделению в нем до 35 об. % интерметаллидных соединений (Al₅Fe₂, Al₁₃Fe₄, AlFe, Fe₃Al₂Si₃), а также увеличению твердости покрытия примерно в 1,7 раза и возрастанию его пористости до 15-25 об. %. Показано, что выдержка покрытий при отжиге более 6 часов приводит к снижению его дюрометрических свойств, что связано с коагуляцией интерметаллидных соединений и дополнительным возрастанием пористости.

Ключевые слова: композиционное покрытие, высокоскоростная металлизация, структура, непопешности, фазовый состав, твердость и микротвердость.

Введение

Метод высокоскоростного газотермического напыления позволяет эффективно формировать экономичные защитные и износостойкие покрытия из проволоочных токопроводящих материалов на поверхностях изделий [1, 2]. Кроме этого, методом высокоскоростной металлизации возможно распыление одного проволоочного материала или двух разнородных сплавов [3]. В свою очередь, одновременное распыление двух проволоочных материалов позволяет формировать уникальные покрытия из псевдосплавов различных систем [3-5], например, Fe-Al, Ni-Al, Cu-Al, Mg-Zn, Cu-Zn, Ti-Al и т.д. Ввиду простоты метода газотермического напыления и доступности используемых для распыления проволоочных материалов, формируемые композиционные покрытия имеют относительно низкую стоимость по сравнению с аналогичными по-

крытиями, полученными методами порошковой металлургии, сваркой взрывом, литьем или пропиткой [6-7]. Помимо этого, для повышения свойств напыленных композиционных покрытий целесообразно проводить их дополнительную термическую обработку, приводящую к выделению в них интерметаллидных соединений, обладающих широким комплексом уникальных свойств [7, 8]. Вместе с тем, в литературе отсутствуют систематизированные данные о влиянии термической обработки на структурно-фазовое состояние и свойства, полученных методом высокоскоростной металлизации композиционных газотермических покрытий, являющихся перспективными материалами для узлов трения, работающих в условиях высоких контактных давлений и агрессивных сред. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование влияния отжига на структурно-фазовое состояние и дюрометрические свойства газо-

термического покрытия из композиционного материала системы «Fe-Al», полученного совместным распылением проволок из стали 70 и алюминиевого сплава АК12.

Основная часть

Получение образцов и методики исследований. В качестве объектов исследований были выбраны газотермические покрытия, полученные совместным напылением стальной проволоки из стали 70 и алюминиевого сплава АК12. Напыление проводилось на предварительно подготовленную поверхность подложки из стали 35 методом высокоскоростной металлизации, с использованием разработанной в ОИМ НАН Беларуси установки АДМ-10 [9]. Химический состав напыленного покрытия из композиционного материала «Сталь 70 + АК12» представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав газотермического покрытия из «Сталь 70 + АК12»

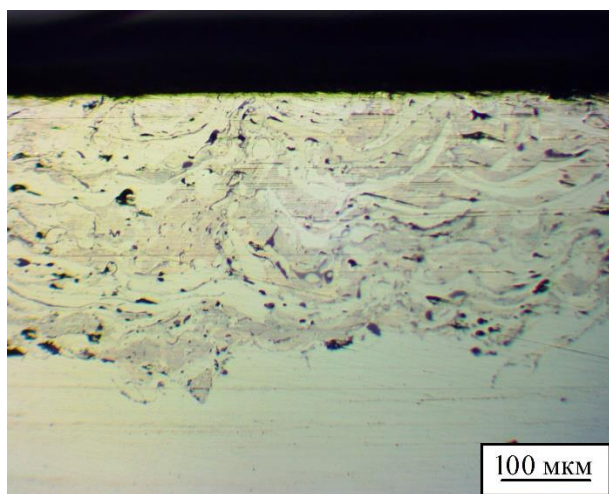
| Массовое содержание элемента, масс. % | | | | | | | | |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----------|
| Al | Si | P | S | Cr | Mn | Ni | Cu | Fe |
| 21,24 | 2,64 | 0,13 | 0,03 | 0,03 | 0,43 | 0,07 | 0,04 | Остальное |

Исследования структурно-фазового состояния покрытий проводилось после напыления (исходное состояние), а также после термической обработки, заключающейся в нагреве образцов покрытий до температуры 550°C, с последующей выдерж-

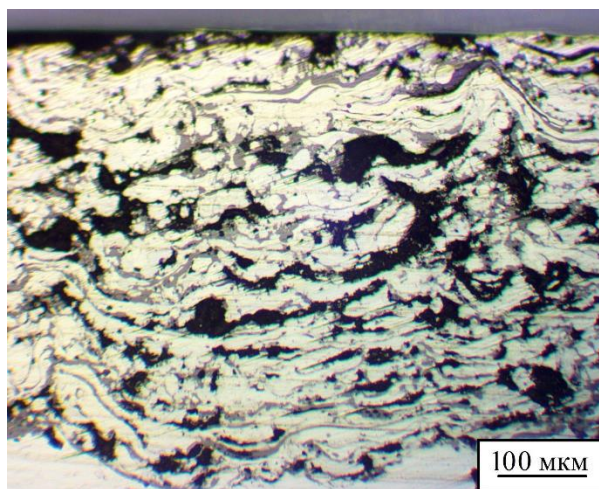
кой продолжительностью 2, 4, 6, 8, 10 часов. Температура и время выдержки образцов выбиралось на основании ранее проведенных исследований [10].

Металлографические исследования газотермических покрытий проводились на оптическом микроскопе АЛЬТАМИ МЕТ 1МТ. Исследование фазового состояния газотермических покрытий, проводилось на дифрактометре POWDIX 600 в монохроматизированном кобальтовом (CoK_{α}) излучении при напряжении 30 кВ и анодном токе 10 мА. Расшифровка рентгенограмм осуществлялось при помощи программного обеспечения Crystallographica Search-Match с картотекой PDF-2. Определение объемного содержания интерметаллидной фазы в покрытиях после отжига выполнялось с помощью программного обеспечения Almaz. Измерения твердости и микротвердости по Виккерсу проводились на твердомере DuraScan 20 при нагрузке на индентор P = 10 кг и 25 г, соответственно.

Результаты исследований и их обсуждение. В результате высокоскоростного газотермического напыления проволочных материалов (сталь 70 и алюминиевый сплав АК12) формируется плотное покрытие, включающее перемежающиеся стальные и алюминиевые прослойки, разделенные оксидными слоями, расположенными на поверхностях напыленных частиц (рисунок 1, а). Пористость напыленных покрытий не превышала ≈ 5 об. %.



а)



б)

Рисунок 1. Характерные микроструктуры газотермических покрытий из «Сталь 70 + АК12» в исходном состоянии (а) и после отжига при температуре 550°C в течение 10 часов

Фазовый состав напыленного покрытия «Сталь 70 + АК12» включает в себя α -Fe, Al, γ -Fe, Si, FeO, Fe₃O₄, Al₂O₃ (таблица 2, рисунок 2, а). Необходимо отметить, что напыленное композиционное покрытие содержит пониженное количество оксидов железа FeO, Fe₃O₄ по сравнению с напыленными стальными покрытиями [9-11]. Низкое содержание оксидов железа в напыленных покрытиях связано с предотвращением окисления частиц железа за счет их обволакивания легкоплавким алюминием в процессе металлизации, а также с восстановлением оксидов железа алюминием [12]. При этом образование тонкой и плотной пленки оксида Al₂O₃ на поверхности расплавленных алюминиевых и железных частиц защищает их от окисления.

Отжиг напыленного покрытия «Сталь 70 + АК12» при температуре 550°C с выдержкой в течение 2, 4, 6, 8 и 10 часов приводит к существенным изменениям его структурно-фазового состояния. В частности, в покрытиях в результате отжига выделяются интерметаллидные фазы Al₅Fe₂, Al₁₃Fe₄, AlFe, Fe₃Al₂Si₃, а также полностью исчезает чистый алюминий (таблица 2). Отсутствие чистого алюминия после отжига в покрытиях объясняется его растворением в стальных частицах, а также диффузионным

переносом железа в алюминиевые прослойки с образованием интерметаллидных соединений. Размер выделяющихся частиц интерметаллидного соединения Al₅Fe₂, а также объемное содержание интерметаллидных фаз в отожженных покрытиях представлены на рисунке 3. Также необходимо отметить, что в результате отжига покрытий регистрируется увеличение значений параметров кристаллических решеток матричных α -Fe и γ -Fe фаз (таблица 2), что свидетельствует о диффузионном переносе атомов алюминия, имеющего большой атомный радиус, в стальные частицы с образованием твердого раствора алюминия в железе. Кроме этого, в покрытиях, подвергнутых отжигу, регистрируется пониженное содержание аустенитной фазы \approx 3-4 об. % по сравнению с его содержанием в исходном состоянии (таблица 2). Это также связано с легированием в процессе отжига стальных частиц алюминием, что в свою очередь, приводит к существенному расширению области существования α -Fe [13]. Снижение количества остаточного аустенита также регистрировалось при напылении алюминий содержащих композиционных покрытий из «06X19H9Т + АД1» и «95X18 + АД1» [14, 15].

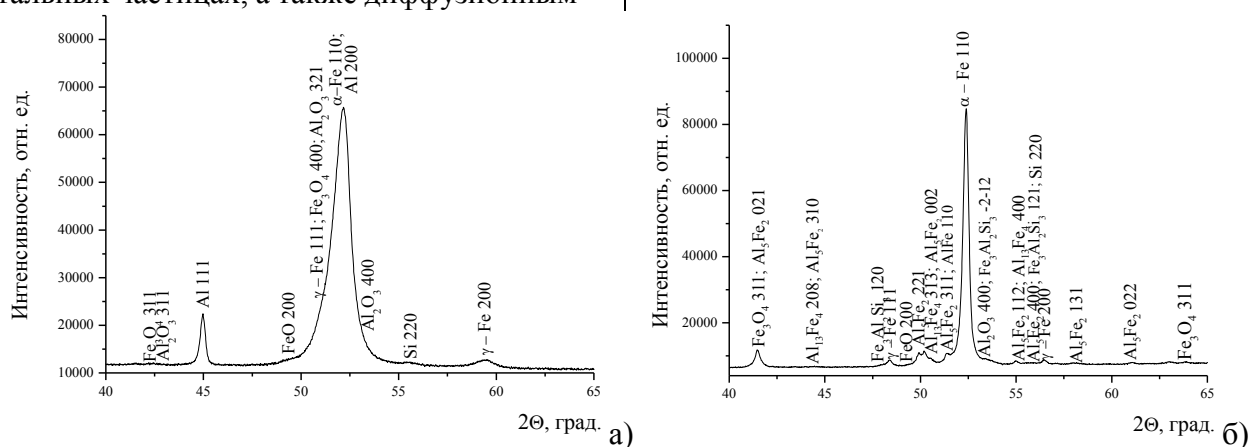
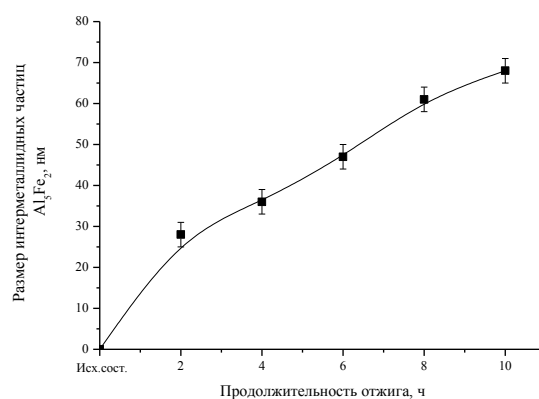
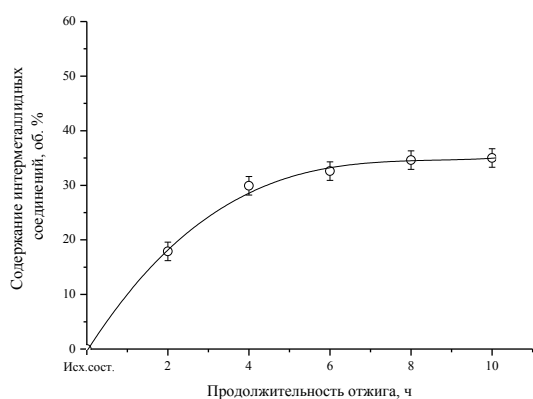


Рисунок 2. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм (CoK α) от поверхностных слоев газотермических покрытий «Сталь 70 + АК12» в исходном состоянии (а) и после отжига при температуре 550°C в течение 10 часов (б)



а) б)

Рисунок 3. Содержание интерметаллидных соединений (а) и размер выделившихся частиц интерметаллидной фазы Al_5Fe_2 (б) в покрытиях «Сталь 70 + АК12» в результате его отжига при температуре $550^\circ C$ и времени выдержки от 2 до 10 часов

Таблица 2

Фазовый состав, содержание аустенита и параметры кристаллических решеток матричных фаз покрытия

| Режим отжига | Фазовый состав | Содержание аустенита в стальных частицах V_γ , об. % | Параметр кристал. решетки (a), нм | |
|------------------------------|--|---|-----------------------------------|--------------|
| | | | α -Fe | γ -Fe |
| Исходное состояние | α -Fe, Al, γ -Fe, Si, FeO, Fe_3O_4 , Al_2O_3 | 7,7 | 0,2865 | 0,3610 |
| T = $550^\circ C$, 2 часа | α -Fe, Al_5Fe_2 , $Al_{13}Fe_4$, AlFe, $Fe_3Al_2Si_3$, γ -Fe, Si, FeO, Fe_3O_4 , Al_2O_3 | 3,0 | 0,2867 | 0,3684 |
| T = $550^\circ C$, 4 часа | | 4,1 | 0,2867 | 0,3686 |
| T = $550^\circ C$, 6 часов | | 3,9 | 0,2867 | 0,3683 |
| T = $550^\circ C$, 8 часов | | 3,9 | 0,2868 | 0,3682 |
| T = $550^\circ C$, 10 часов | | 3,8 | 0,2868 | 0,3681 |

Из данных, представленных на рисунке 3 можно видеть, что максимальное содержание интерметаллидных соединений в покрытиях из «Сталь 70 + АК12», отожженных при температуре $550^\circ C$, достигается в результате выдержки в течение 4-6 часов. При этом размер частиц основной выделившейся интерметаллидной фазы

Al_5Fe_2 составляет 35-45 нм. Более длительная выдержка композиционного покрытия при отжиге в течение 8-10 часов приводит к коагуляции интерметаллидных частиц и незначительному увеличению их содержания (рисунок 3).

Диффузионный перенос атомов алюминия в стальные прослойки сопровождается формированием повышенной пористости покрытий (рисунок 4). Это связано с тем что, при отжиге при температуре 550⁰С диффузионная подвижность атомов легкоплавкого алюминия достаточно высока по сравнению с диффузионной подвижностью атомов железа, что приводит к преимущественному переносу атомов алюминия в железные прослойки. При этом обеспечивающие диффузию вакансии концентрируются в алюминиевых прослойках и конденсируясь на дефектах кристаллической решетки и межслойных границах формируют вакансионные поры [16, 17].

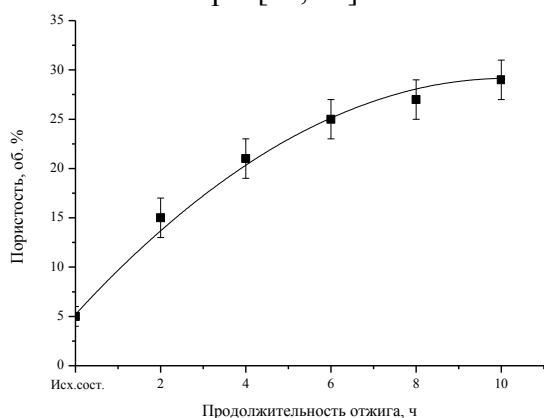
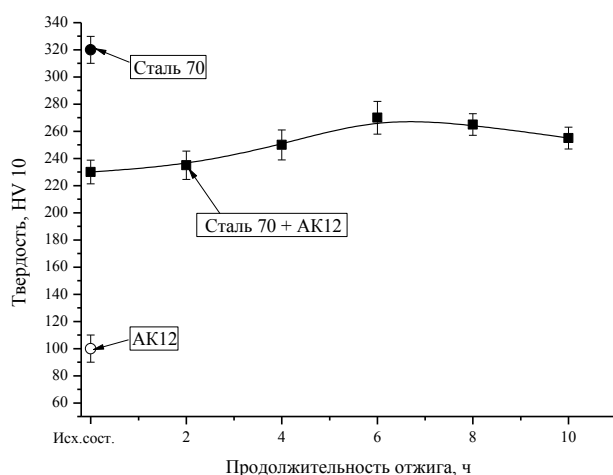
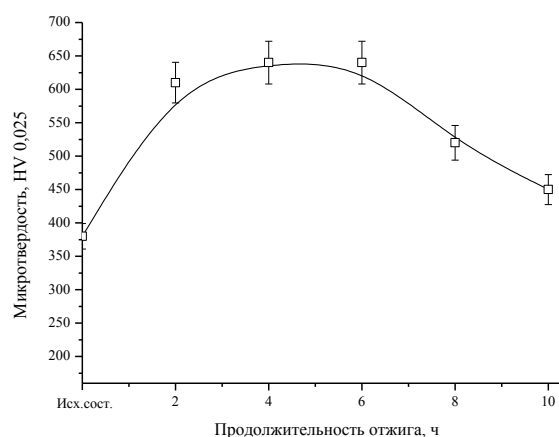


Рисунок 4. Зависимость пористости газотермических покрытий из «Сталь 70 + АК12» от времени их выдержки при температуре 550⁰С

Изменение твердости и микротвердости газотермических покрытий «Сталь 70 + АК12» в зависимости от времени выдержки при отжиге при температуре 550⁰С представлены на рисунке 5. Газотермическое покрытие «Сталь 70 + АК12» после напыления имеет твердость 230 HV 10, а его микротвердость составляет 380 HV 0,025 (рисунок 5). Отжиг покрытия при температуре 550⁰С в течение 2-6 часов приводит к максимальному возрастанию его твердости и микротвердости. В частности, твердость достигает значений 250-270 HV 10, а микротвердость – 620-640 HV 0,025 (рисунок 5). Возрастание дюрометрических свойств композиционного покрытия связано с выделением в нем большого количества интерметаллидных соединений (рисунок 3, а), характеризующихся высокими прочностными свойствами [18]. Существенное различие между значениями твердости и микротвердости обусловлено повышенной пористостью покрытий, оказывающей существенное влияние на дюрометрические свойства при высоких нагрузках измерений. Снижение микротвердости покрытий, отожженных при температуре 550⁰С в течение 8-10 часов, связано с коагуляцией интерметаллидных соединений.



а



б

Рисунок 5. Зависимости твердости (а) и микротвердости (б) от времени выдержки газотермического покрытия «Сталь 70 + АК12» при отжиге при температуре 550⁰С

Таким образом, можно сделать вывод, что способ высокоскоростной металлизации позволяет эффективно формировать экономичные покрытия из композиционных материалов. Последующий отжиг покрытий «Сталь 70 + АК12» приводит к выделению в них упрочняющих интерметаллидных соединений и возрастанию дюрометрических свойств, а также к повышению их пористости, что в свою очередь может позволить формировать поверхностные слои пар трения с высокими антифрикционными и смазкоудерживающими свойствами.

Заключение

Исследовано структурно-фазовое состояние и дюрометрические свойства композиционных газотермических покрытий «Сталь 70 + АК12», полученных высокоскоростной металлизации. Установлено, что в результате напыления формируется плотное покрытие с пониженным содержанием оксидов железа. Фазовый состав напыленного покрытия включает в себя: α -Fe, Al, γ -Fe, Si, а также оксиды FeO, Fe₃O₄, Al₂O₃. Твердость и микротвердость покрытия составляют 230 HV 10 и 380 HV 0,025, соответственно. Установлено, что в результате отжига композиционного покрытия «Сталь 70 + АК12» при температуре 550⁰С в течение 2-10 часов в нем происходит выделение интерметаллидных частиц Al₅Fe₂, Al₁₃Fe₄, AlFe, Fe₃Al₂Si₃ (до 35 об. %), а также сохраняются матричные фазы α -Fe и γ -Fe. Чистый алюминий в результате отжига полностью исчезает за счет его диффузии в стальные прослойки, а также за счет диффузионного переноса атомов железа в алюминиевые прослойки с образованием интерметаллидных частиц. Растворение алюминия в стальных прослойках приводит к повышению пористости покрытий до 15-27 об. %. Показано, что в результате отжига покрытий при температуре 550⁰С в течение 2-6 часов регистрируется максимальное значение микротвердости покрытия, составляющее 620-640 HV 0,025. Сделан вывод, что способ газотермического напыления позволяет формировать эконо-

мичные покрытия из композиционных материалов, термическая обработка которых приводит к возрастанию их дюрометрических свойств за счет выделения интерметаллидных соединений.

Библиографический список

1. Упрочнение газотермических покрытий: монография / Витязь П. А., Азизов Р. О., Белоцерковский М.А. Минск: Бест-принт, 2004. 192 с.
2. Технологии активированного газопламенного напыления антифрикционных покрытий / Белоцерковский М. А. Минск: УП «Технопринт», 2004. 200 с.
3. Структурно-фазовое состояние и триботехнические свойства псевдосплавов, напыленных из высокохромистых сталей и цветных металлов / В.А. Кукареко, М.А. Белоцерковский, А.Н. Григорчик и др. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2019. Т.15. №8. С. 355-359.
4. Сложные металлизационные псевдосплавы как подшипниковые материалы / Красниченко Л.В., Смолянинов А.И., Подкович Е.Г. и др. // Применение новых материалов в сельскохозяйственном машиностроении: Сборник статей. Ростов-на-Дону, 1966. С. 3–20.
5. Карпинос Д.М., Тучинский Л.И., Сапожникова А.Б. Композиционные материалы в технике. Киев: Технпса, 1985. 152 с.
6. Rawers J.C. Tensile fracture iron – iron aluminide foil composites // Scripta Materialia. 1994. Vol. 30, № 6. P. 701-706.
7. Synthesis of Bulk FeAl Nanostructured Materials by HVOF Spray Forming and Spark Plasma Sintering / T. Grosdidier, F. Bernard, E. Gaffet and etc. // Intermetallics. 2006. Vol. 14. №. 10/11. P. 1208-1213.
8. Wille C.G., Tala'at Al-Kassab, Kirchheim R. Time evolution of morphology in mechanically alloyed Fe–Cu // Ultramicroscopy. 2011. № 6. P. 730–737.
9. Белоцерковский М.А. Прядко А.С. Активированное газопламенное и электродуговое напыление покрытий про-

- волочными материалами // Упрочняющие технологии и покрытия. 2006. №12. С. 17 – 23.
10. Влияние термической обработки на структуру, фазовый состав и износостойкость газотермических покрытий из псевдосплава «08Г2С+АК12» / Е.В. Астрашаб, А.Н. Григорчик, В.А. Кукареко и др. // Трение и износ. 2020. Т.41. №1. С.12-18.
 11. Влияние ионно-лучевого азотирования на структурно-фазовое состояние и триботехнические свойства экономичных газотермических покрытий из проволоочных сталей различных классов / В.А. Кукареко, М.А. Белоцерковский, А.В. Белый и др. // Трение и износ. 2013. Т. 34. № 6. С. 621–627.
 12. Влияние отжига на структурно-фазовое состояние и износостойкость газотермических покрытий из железо-алюминиевых псевдо-сплавов / Кукареко В.А., Белоцерковский М.А., Григорчик А.Н. и др. // Актуальные вопросы машиноведения: сборник трудов. Минск, 2019. С. 294-298.
 13. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов: учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Metallurgia, 1986. 480 с.
 14. О природе формирования метастабильной аустенитной структуры при газотермическом напылении высокохромистой стали мартенситного класса 95X18 / В.А. Кукареко, А.Н. Григорчик, М.А. Белоцерковский и др. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2017. Т.13. №7. С. 318-322.
 15. Структурно-фазовое состояние и триботехнические характеристики газотермических покрытий из проволоочных сталей различных классов / Белоцерковский М.А., Григорчик А.Н., Кукареко В.А. // Актуальные вопросы машиноведения: сборник статей. Минск, 2012. С. 398–400.
 16. Зайт В. Диффузия в металлах. М.: Издательство иностранной литературы, 1958. 381 с.
 17. Рост и залечивание пор в монокристаллах жаропрочных сплавов на никелевой основе / Б. Бокштейн, А. Епишин, И. Светлов и др. // Функциональные материалы. 2007. Т. 1. №5. С. 162-169.
 18. Исследование структуры и свойств плазменных покрытий на основе Fe-Al / И.А. Селиверстов, Г.Н. Троцан, И.В. Смирнов и др. // Научный вестник Херсонской государственной морской академии. 2014. №1. С. 249-254.

Information about the paper in English

V.A. Kukareko, A.N. Grigorchik

The Joint Institute of Mechanical Engineering
of the National Academy of Sciences of Belarus
Minsk, the Republic of Belarus
E-mail: GrigorchikAN@gmail.com
Receipt date: November 04, 2022

EFFECT OF ANNEALING ON THE STRUCTURAL PHASE STATE AND DUROMETRIC PROPERTIES OF
“STEEL 70 + AK12” COMPOSITE COATINGS PRODUCED BY HIGH-SPEED METALLIZATION

Abstract

The paper contains studies on the structural phase state and durometric properties of “steel 70 + AK12” composite gas-thermal coatings produced by high-speed metallization. It was demonstrated that the spraying resulted in a dense coating with a reduced content of oxides. The phase composition of the sprayed coating includes α -Fe, Al, γ -Fe, Si, FeO, Fe₃O₄, and Al₂O₃. Coating hardness and microhardness is 230 HV 10 and 380 HV 0.025, respectively. Annealing of “steel 70 + AK12” coating at 550 °C for 2-10 hours entails the precipitation of intermetallic compounds (Al₅Fe₂, Al₁₃Fe₄, AlFe, Fe₃Al₂Si₃) and an increase in hardness by 1.7 times and porosity. It is shown that soaking of coatings during annealing for over 6 hours results in lower durometric properties attributed to the coagulation of intermetallic compounds and an additional increase in porosity.

Keywords: composite coating, high-speed metallization, structure, discontinuities, phase composition, hardness and microhardness.
