

Л.Л. БРАГИНА, д-р. техн. наук, НТУ “ХПИ”

А.Д. ЧЕПУРНОЙ, д-р. техн. наук, ОАО “Азовмаш”, г. Мариуполь

ЗАЩИТНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ В МЕТАЛЛУРГИИ И МАШИНОСТРОЕНИИ

Показано важливість та необхідність захисту чорних металів від окислення при високотемпературних технологічних нагрівах. Встановлено ефективність використання жаростійких склокерамічних покриттів в важкому машинобудуванні та металургії при технологічних нагрівах 600-1350 °С.

Importance and necessity of ferrous metals protection from oxidation at high-temperature technological heatings is shown. Efficiency of use heat-resistant glass ceramics coatings in basic engineering industry and metallurgy at technological heatings 600-1350 °C is established .

Высокотемпературные технологические нагревы в металлургии и различных отраслях машиностроения производят с целью достижения необходимых значений пластичности металла перед прокаткой, ковкой, штамповкой, прессованием, обеспечения требуемой структуры в результате термообработки: отжига, нормализации, закалки, гомогенизации, старения, и, в конечном итоге, – надежности и долговечности металлопродукции.

Эти нагревы осуществляются преимущественно в окислительных средах, что приводит к окислению заготовок и деталей, обезуглероживанию, обезлегированию и газонасыщению их поверхности. Следствием этого являются потери металла, достигающие 3–5, а в отдельных случаях 7 % от массы заготовок, ухудшение качества поверхности изделий, их механических свойств и эксплуатационных характеристик, а также значительные трудности и энергозатраты на удаление нанесенных слоев. Кроме того, окалина ухудшает теплообмен между нагревательной средой и металлом, так как ее теплопроводность ($\lambda = 1,74\text{--}2,33$ Вт/м·К) значительно меньше, чем стали (50–60 Вт/м·К). Обработка давлением заготовок, покрытых окалиной, приводит к повышенному износу деформирующего инструмента вследствие значительной ее твердости [1] .

Применительно к легкоокисляющимся сталям увеличение количества окалины с ростом температуры (T) и длительности нагрева (τ) подчиняется следующей экспериментальной зависимости [2]:

$$\overline{\omega} = 6,3 \cdot \sqrt{\tau} \cdot e^{-\frac{9000}{T}} \quad (1)$$

Наибольшие потери металла приходятся на долю прокатного производства, тяжелого и энергетического машиностроения, где осуществляются наиболее длительные (5–40 ч) и высокотемпературные (до 1350 °С) технологические нагревы крупногабаритных многотонных заготовок и деталей.

В соответствии с уравнением (1) необходимым условием предотвращения газовой коррозии является исключение или замедление процессов встречной диффузии металла и окисляющего агента: кислорода или продуктов сгорания топлива. Поэтому известные способы борьбы с высокотемпературным окислением включают уменьшение длительности и температуры нагревов и применение защитных контролируемых атмосфер, расплавов солей. Однако они сопряжены со сложными техническими решениями, токсичностью и взрывоопасностью используемых сред, не всегда допустимы технологическим регламентом или недостаточно эффективны.

Надежным способом защиты металлов от окисления при высоких температурах является применение жаростойких покрытий на основе различных стекол, эмалей, тугоплавких оксидов, силикатов и других неорганических соединений [3, 4].

В зависимости от выполняемых функций технологические покрытия классифицируются как *смазочные, защитно-смазочные и защитные* [5].

Смазочные покрытия (СП), или стеклосмазки, при контакте с горячим деформируемым металлом образуют тонкие пленки, обладающие высокими антифрикционными и теплоизоляционными свойствами. Их применение обеспечивает снижение коэффициента трения до 0,02–0,05, уменьшение усилий прессования, повышение однородности свойств в деформированном изделии и стойкости матриц, улучшение качества поверхности заготовок и деталей.

Защитно-смазочные покрытия (ЗСП) должны характеризоваться не только высокой лубрикационной (антифрикционной) способностью, но и обеспечивать эффективную защиту металлов при нагревах перед горячей деформацией, снижать тепловые потери при транспортировке заготовок от нагревательных печей к очагу деформации и легко, желательно самопроизвольно, удаляться с поверхности изделий после завершения деформации и остывания металла.

Наиболее важный параметр, определяющий выбор стекол для СП и ЗСП – их вязкость, которая в процессе деформации должна изменяться в довольно узких пределах. Температура начала размягчения стекла должна составлять 2/3 от температуры прессования. Существенные факторы в этом случае: смачивающая способность стеклорасплава, теплопроводность, ТКЛР, а также состав и свойства деформируемых металлов, способ нанесения смазки на контактные поверхности и удаления ее с изделия. Для защитно-смазочных покрытий наряду с перечисленными свойствами важной является способность препятствовать проникновению к металлу окисляющих агентов.

Стеклосмазки и защитно-смазочные покрытия получают на основе бесщелочных, мало- и щелочных бороалюмосиликатных, боросиликатных, алюмосиликатных стекол, природных материалов и синтетических шлаков.

Защитные покрытия по назначению отличаются от *защитно-смазочных* тем, что они не должны обладать лубрикационными свойствами. Эти покры-

тия применяют лишь при нагревах, предшествующих деформации, и при термообработке деталей. Поэтому защитный слой должен самопроизвольно удаляться после завершения нагрева.

В качестве защитных покрытий применяют стеклокристаллические и стеклометаллические композиции, состоящие из силикатных, алюмосиликатных, бороалюмосиликатных стекол и тугоплавких наполнителей, в качестве которых используют порошки глинозема, корунда, Cr_2O_3 , TiO_2 , циркона, боридов, карбидов, железа, алюминия, кремния и т.п. Введение тонкодисперсных металлических порошков приводит к связыванию кислорода, проникающего через покрытие, благодаря образованию соответствующих оксидов.

Наиболее сложной является защита крупногабаритных заготовок и деталей из легкоокисляющихся сталей и сплавов при длительных высокотемпературных технологических нагревах.

Для защиты в промышленных масштабах легкоокисляющихся сталей и сплавов при длительных высокотемпературных технологических нагревах в НТУ «ХПИ» Брагиной Л.Л. с сотрудниками (Приходько Л.И., Латышева М.М., Белик А.Я., Неелова Г.В., Фроленков К.Ю., Роженко З.М., Павлов А.В.) создан новый тип жаростойких стеклокерамических покрытий, называемых *термомобильными* [6]. Их особенность – формирование структуры непосредственно в процессе эксплуатации и обеспечение высокой степени непрерывной защиты металла от окисления в широком температурно-временном диапазоне.

Принципы создания термомобильных покрытий включают: ограничение развития процессов электрохимической коррозии на контакте металл – покрытие путем использования стекол с низкой удельной электропроводностью при температуре службы или путем уменьшения количества расплава в покрытиях лишь до необходимого для их спекания, или путем применения инертного по отношению к металлу огнеупорного подслоя; управление процессами формирования покрытий путем создания условий для протекания в них жидкофазного спекания, которое сопровождается образованием в процессе службы покрытий новых фаз, уплотняющих и упрочняющих его как в объеме, так и на контакте с нагреваемым металлом.

Для защиты широкого спектра сталей и сплавов в зависимости от их состава и температурно-временных режимов нагрева НТУ «ХПИ» совместно с ММК им. Ильича и ОАО «Азовмаш» разработаны и внедрены различные модификации указанных безобжиговых термомобильных покрытий, составы которых защищены 30 а.с. и патентами:

- одно- и двухслойные стеклокерамические, представляющие собой гетерогенные дисперсные композиции, содержащие в основном кристаллическую фазу алюмосиликатного состава и ограниченное (до 20 %) количество стеклосвязки в виде легкоплавких щелочнобороалюмосиликатных стекол, а также растворимых щелочносиликатных и щелочнофосфат-

ных стекол;

- однослойные стеклокерамические покрытия с существенным содержанием (30–80 %) стеклофазы, интенсивно взаимодействующей с тугоплавкими компонентами при нагреве – рис. 1 [7].

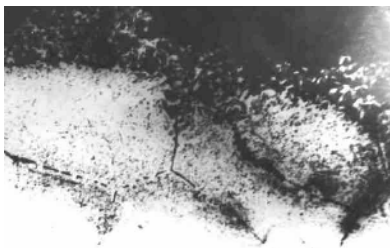


Рис. 1. Микрорельеф поверхности литой среднелегированной стали после гомогенизирующего нагрева: сталь без покрытия – в газовой печи (а); в электрической печи (б); сталь под покрытием в электрической печи (с)

Формирование двухслойного термомобильного покрытия в процессе высокотемпературного нагрева низколегированной стали перед прокаткой иллюстрируется схемой на рис. 2.

Это покрытие состоит из верхнего стекловидного (щелочносиликатное растворимое стекло с модулем 2,5 и плотностью $1,48 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$) и нижнего, представляющего собой композицию шамот технический – глинозем-каолин (глина) на связке из того же стекла, но с плотностью $1,17 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Нижний слой (подслой) с влажностью 18 % наносят торкретированием на слиток или сляб в состоянии поставки, а затем пульверизацией – верхний слой. Заготовки с покрытиями загружают в первую зону полуметодической печи, где металл перемещается по рольгангу, постепенно нагреваясь до максимальной температуры. Компоненты покрытия взаимодействуют в объеме подслоя с образованием высокотемпературных соединений: корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, на границе с верхним слоем с образованием β -глинозема и на границе со сталью – с образованием герцинита $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. При низких температурах доступ кислорода предотвращает верхний слой, а затем – уплотненное покрытие, армированное и упрочненное иглами муллита, кристаллами корунда и герцинита. Вследствие значительной разницы ТКЛР, составляющей $80 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, покрытие при выдаче из печи растрескивается и отслаивается от металла.

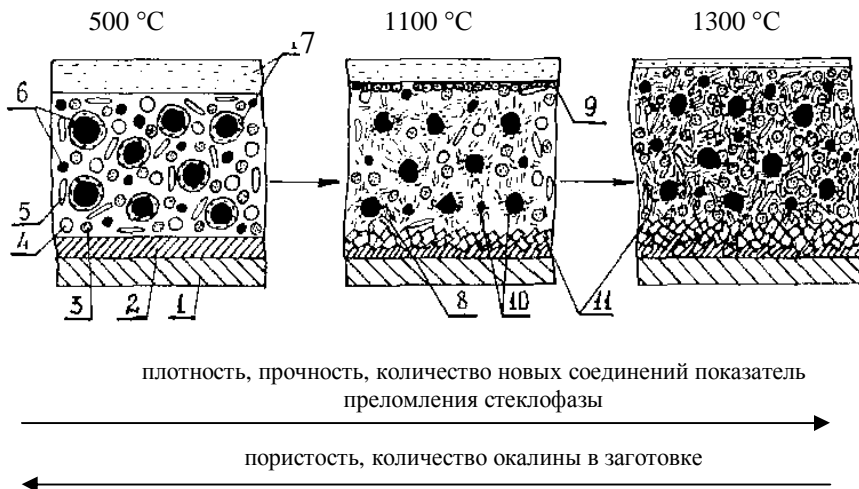


Рис. 2. Формирование защитного покрытия на легкоокисляющейся стали:
 1 – защищаемый металл; 2 – окалина на поверхности заготовки; 3 – частицы глинозема ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$); 4 – поры; 5 – частицы глины или каолина; 6 – частицы высокоглиноземистого шамота; 7 – растворимое щелочносиликатное стекло; 8 – корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); 9 – β -глинозем; 10 – муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; 11 – герцинит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Выводы. Применение защитных термомобильных покрытий в черной металлургии и тяжелом машиностроении позволило в 3–5 раз снизить окалинообразование и обезуглероживание, в 1,5–2 раза – толщину обезлегированного слоя, повысить качество металлических заготовок и деталей и снизить энерго- и трудозатраты при производстве толстолистового проката, днищ железнодорожных цистерн и других крупногабаритных изделий.

Список литературы: 1. Обработка металлов давлением в машиностроении / П.И. Полухин, В.А. Тюрин, П.И. Давидков. – М.: Машиностроение, София: Техника, 1987. – 279 с. 2. Технология эмалей и защитных покрытий: Учебн. пособие / Под ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2003. – 484 с. 3. Satomi O., Yasuo N. Chromium-free corrosion resistance of metals by ceramic coating // J. Amer. Ceram. Soc., 2001 – v.84. – №12. 4. Lianjun W., Changgong M., Changhou L. Class-Ceramic Protective Coating for Titanium Alloys // Ibid, 2002., – v.85. – №11. 5. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и высокотемпературные эмали. – М.: Машиностроение, 1984. – 256 с. 6. Брагина Л.Л. Научные основы синтеза жаростойких покрытий по черным металлам // Тр. УкрНИИО. – Харьков, 1998. – С. 147 – 151. 7. Bragina L., Cherpurnoy A. Glass Ceramic Coatings for Ferrous Metal Protection // Proc. of 20th Int. Enamellers Congr., Istanbul, 15-19 Oct. 2005. – P.23-33

Поступило в редакцию 05.12.2005