
Diagnostics, Resource and Mechanics
of materials and structures

Editor-in-Chief: **Eduard S. Gorkunov**, RAS Academician (Russia)
Deputy Editors-in-Chief: **Sergey V. Smirnov**, **Sergey V. Gladkovsky**

Editorial Council

Chairman: **Eduard S. Gorkunov**, RAS Academician (Russia)

Anatoly A. Burenin (Russia)
Robert V. Goldshtein (Russia)
Irina G. Goryacheva (Russia)
Janez Grum (Slovenia)
Mikhail P. Lebedev (Russia)
Leopold I. Leontiev (Russia)
Evgeny V. Lomakin (Russia)
Valery P. Matveenko (Russia)
Nikolay A. Makhutov (Russia)
Mitko M. Mihovski (Bulgaria)
Nikita F. Morozov (Russia)
Vladimir V. Moskvichev (Russia)
Sergey V. Panin (Russia)
Sergey G. Psakhye (Russia)
Vasily M. Fomin (Russia)
Shao Wen-zhu (China)

Editorial Board

Boris V. Artemyev (Moscow)
Vladimir A. Bataev (Novosibirsk)
Aleksandr K. Belyaev (St.-Peterburg)
Vera V. Berezovskaya (Ekaterinburg)
Alexander A. Bogatov (Ekaterinburg)
Sergey V. Burov (Ekaterinburg)
Vladimir O. Vaskovsky (Ekaterinburg)
Dmitry I. Vichuzhanin (Ekaterinburg)
Mladen N. Georgiev (Sofia, Bulgaria)
Vladimir G. Degtyar (Miass)
Igor G. Emelyanov (Ekaterinburg)
Sergey M. Zadvorkin (Ekaterinburg)
Alexander G. Zalazinsky (Ekaterinburg)
Anatoly V. Kononov (Ekaterinburg)
Vladimir N. Kostin (Ekaterinburg)
Aleksey V. Makarov (Ekaterinburg)
Lev A. Merzhievsky (Novosibirsk)
Radik R. Mulyukov (Ufa)
Vitaly V. Muravyov (Izhevsk)
Aleksandr P. Nichipuruk (Ekaterinburg)
Oleg A. Plekhov (Perm)
Anna M. Povlotskaya (Ekaterinburg)
Nataliya B. Pugacheva (Ekaterinburg)
Igor Yu. Pyshmintsev (Chelyabinsk)
Anatoly B. Rinkevich (Ekaterinburg)
Roman A. Savray (Ekaterinburg)
Alexander S. Smirnov (Ekaterinburg)
Yury V. Subachev (Ekaterinburg)
Alexander I. Ulyanov (Izhevsk)
Yulia V. Khudorozhkova (Ekaterinburg)

Eelena E. Verstakova, editor of the English translation
Irina M. Tsiklina, editor of Russian texts
Ekaterina V. Blashchanevich, associate editor
Lyubov N. Lobova, associate editor
Galina V. Torlopova, associate editor
Raul N. Shakirov, site admin

Postal address: Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st., 620049, Ekaterinburg, Russian Federation
phone: +7 (343) 375-35-83,
fax: +7 (343) 374-53-30
e-mail: dream-journal@mail.ru
<http://dream-journal.org>

Главный редактор: Горкунов Эдуард Степанович – академик РАН, д.т.н.

Заместители главного редактора: **Сергей Витальевич Смирнов**, д.т.н.; **Сергей Викторович Гладковский**, д.т.н.

Редакционный совет:

Председатель совета – Горкунов Эдуард Степанович, академик РАН, д.т.н. (Россия)

Буренин Анатолий Александрович, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Гольдштейн Роберт Вениаминович, д.ф.-м.н., член-корр. РАН (Россия)

Горячева Ирина Георгиевна, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Грум Янез, Ph.D, (Республика Словения)

Лебедев Михаил Петрович, член-корр. РАН, д.т.н. (Россия)

Леонтьев Леопольд Игоревич, академик РАН, д.т.н. (Россия)

Ломакин Евгений Викторович, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Матвеев Валерий Павлович, академик РАН, д.т.н. (Россия)

Махутов Николай Андреевич, член-корр. РАН, д.т.н. (Россия)

Миховски Митко Минков, д.т.н. (Республика Болгария)

Морозов Никита Федорович, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Москвичев Владимир Викторович, д.т.н. (Россия)

Панин Сергей Викторович, д.т.н. (Россия)

Псахье Сергей Григорьевич, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Фомин Василий Михайлович, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия)

Шао Вэнь-чжу, профессор (Китай)

Редакционная коллегия:

Главный редактор – **Горкунов Эдуард Степанович**, академик РАН, д.т.н. (Екатеринбург)

Зам. главного редактора – **Смирнов Сергей Витальевич**, д.т.н. (Екатеринбург)

Зам. главного редактора – **Гладковский Сергей Викторович**, д.т.н. (Екатеринбург)

Артемьев Борис Викторович, д.т.н., (Москва)

Батаев Владимир Андреевич, д.т.н. (Новосибирск)

Беляев Александр Константинович, д.ф.-м.н., (Санкт-Петербург)

Березовская Вера Владимировна, д.т.н., (Екатеринбург)

Богатов Александр Александрович, д.т.н. (Екатеринбург)

Буров Сергей Владимирович, к.т.н. (Екатеринбург)

Васьковский Владимир Олегович, д.ф.-м.н. (Екатеринбург)

Вичужанин Дмитрий Иванович, к.т.н. (Екатеринбург)

Георгиев Младен Николов, д.т.н. (София, Республика Болгария)

Дегтярь Владимир Григорьевич, член-корр. РАН, д.т.н. (Миасс)

Емельянов Игорь Георгиевич, д.т.н. (Екатеринбург)

Задворкин Сергей Михайлович, к.ф.-м.н. (Екатеринбург)

Залазиский Александр Георгиевич, д.т.н. (Екатеринбург)

Коновалов Анатолий Владимирович, д.т.н. (Екатеринбург)

Костин Владимир Николаевич, д.т.н. (Екатеринбург)

Макаров Алексей Викторович, д.т.н. (Екатеринбург)

Мержневский Лев Алексеевич, д.т.н. (Новосибирск)

Мулюков Радик Рафикович, д.ф.-м.н. (Уфа)

Муравьев Виталий Васильевич, д.т.н. (Ижевск)

Ничипурук Александр Петрович, д.т.н. (Екатеринбург)

Плехов Олег Анатольевич, д.ф.-м.н. (Пермь)

Поволоцкая Анна Моисеевна, к.т.н. (Екатеринбург)

Пугачева Наталия Борисовна, д.т.н. (Екатеринбург)

Пышминцев Игорь Юрьевич, д.т.н. (Челябинск)

Ринкевич Анатолий Брониславович, д.ф.-м.н. (Екатеринбург)

Саврай Роман Анатольевич, к.т.н. (Екатеринбург)

Смирнов Александр Сергеевич, к.т.н. (Екатеринбург)

Субачев Юрий Владимирович, к.т.н. (Екатеринбург)

Ульянов Александр Иванович, д.т.н. (Ижевск)

Худорожкова Юлия Викторовна, к.т.н. (Екатеринбург)

Верстакова Елена Евгеньевна – редактор перевода текста на английский язык

Циклина Ирина Михайловна – редактор текста

Блащаневич Екатерина Владимировна – помощник редактора

Лобова Любовь Николаевна – помощник редактора

Торлопова Галина Викторовна – помощник редактора

Шакиров Рауль Нурович, к.т.н. – администратор сайта журнала

Адрес редакции:

Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, д. 34., ИМАШ УРО РАН

телефон: +7 (343) 375 35 83, факс +7 (343) 374-53-30

e-mail: dream-journal@mail.ru

http://dream-journal.org

CONTENTS**NONDESTRUCTIVE TESTING AND DIAGNOSTICS OF MATERIAL PROPERTIES
AND THEIR DEGRADATION IN USE**

Gorkunov E. S. Magnetic structural–phase analysis. Part II. 6

**THE RELATION OF THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION TO THE
PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF MATERIALS IN USE UNDER
EXTREME CONDITIONS**

Pugacheva N. B. Current trends in the development of heat-resistant coatings based on iron, nickel and cobalt aluminides. 51

Makarov A. V., Soboleva N. N., Malygina I. Yu., Osintseva A. L. The tribological performances of a NiCrBSi – TiC laser-clad composite coating under abrasion and sliding friction. 83

**SCIENTIFIC FOUNDATIONS FOR MATERIAL DESIGN AND DEVELOPMENT OF
EFFECTIVE TECHNOLOGIES OF MAKING MACHINE PARTS AND STRUCTURES,
INCLUDING THOSE TO BE OPERATED UNDER EXTREME CONDITIONS**

Nesterenko A. V., Novozhonov V. I., Zalazinsky A. G. Effect of deformation processing on the properties and structure of titanium obtained by plastic deformation of hydrogen-alloyed titanium sponge. 98

Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Calculating the main parameters of a membrane reformer with a production rate of 40 m³/h designed for producing highly pure hydrogen from natural gas. 109

СОДЕРЖАНИЕ**НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ, ДИАГНОСТИКА И ИСПЫТАНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ДЕГРАДАЦИИ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

Горкунов Э. С. Магнитные методы фазового анализа. Часть II. 6

СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Пугачева Н. Б. Современные тенденции развития жаростойких покрытий на основе алюминидов железа, никеля и кобальта. 51

Макаров А. В., Соболева Н. Н., Малыгина И. Ю., Осинцева А. Л. Трибологические свойства композиционного покрытия NiCrBSi – TiC, полученного лазерной наплавкой, при абразивном воздействии и трении скольжения. 83

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ДИЗАЙНА МАТЕРИАЛОВ И РАЗРАБОТКИ ЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ МАШИН И КОНСТРУКЦИЙ, В ТОМ ЧИСЛЕ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

Нестеренко А. В., Новожинов В. И., Залазинский А. Г. Влияние деформационной обработки на свойства и структуру титана, полученного пластической деформацией титановой губки легированной водородом. 98

Вандышев А. Б., Куликов В. А. Оценка основных параметров мембранного конвертора получения особо чистого водорода из природного газа производительностью 40 м³/ч методом численного моделирования. 109

**MAGNETIC STRUCTURAL–PHASE ANALYSIS
PART II**

E. S. Gorkunov*

Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: ges@imach.uran.ru; Address for correspondence: ul. Komsomolskaya 34, Ekaterinburg, Russian Federation; Tel.: (343) 374-47-25; Fax: 374-53-30.

The paper continues the discussion of original studies on magnetic structural-phase analysis. Part II deals with the application of structure-insensitive magnetic characteristics to qualitative and quantitative phase analysis. Phase analysis procedures are discussed. Applications of nondestructive testing devices designed for determining the quantity of residual austenite and porosity in industrial products are described.

Keywords: magnetic properties, phase analysis, residual porosity, saturation magnetization, Curie temperature, coercive force, magnetic susceptibility (permeability).

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.3.006-050

References

1. Vonsovsky S.V. *Magnetizm* [Magnetism]. Moscow, Nauka Publ., 1971, 1032 p. (In Russian).
2. Belov K.P. *Magnitnye prevrashcheniya* [Magnetic Transformations]. Moscow, Fizmatgiz Publ., 1959, 259 p. (In Russian).
3. Margolin Yu.M., Sachavsky A.F. A magnetic study of austenitic steels. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1952, no. 4, pp. 447–452. (In Russian).
4. Sigolaev S.Ya. Thermoparamagnetic analysis of phase transformations in austenitic steel. In: *Fiziko–mekhanicheskie issledovaniya metallov* [in Physical-Mechanical Study of Metals]. Moscow, Mashgiz Publ., 1953, pp. 5–15. (In Russian).
5. Entin S.D. Studying the effect of plastic deformation on phase transformations in austenitic steels by paramagnetic properties. *Fiziko-mekhanicheskie issledovaniya metallov*. Moscow, Mashgiz Publ., 1953, pp. 16–28. (In Russian).
6. Gintsburg Ya.S., Margolin Yu.M., Sachavsky A.F. Physical methods for studying slow transformations in high-alloy steel. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1956, no. 9, pp. 1046–1052. (In Russian).
7. Smezhnoy V.L., Miroshnichenko F.D., Kanibolotsky V.G., Stolyarenko A.I. On the technique for determining low alpha-phase contents in austenitic steels. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1970, no. 9, pp. 1083–1086. (In Russian).
8. Snezhnoy V.L., Miroshnichenko F.D., Kanibolotsky V.G., Okhromiy G.A. Effect of the magnetic moment of a paramagnetic matrix on the determination of low α -phase contents in austenitic steels. *FMM*, 1970, vol. 30, iss. 2, pp. 363–366. (In Russian).
9. Zolotarevsky I.V., Snezhnoy V.L. On the determinability of the magnetic susceptibility of a paramagnetic matrix containing ferromagnetic inclusions. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1978, no. 7, pp. 822–824. (In Russian).
10. Mikheev M.N., Belenkova M.M., Vitkalova R.N., Elkina O.A. Variation of Magnetic Susceptibility in the Aging of β -Titanium Alloys Alloyed with Manganese, Vanadium, and Molybdenum. *The Soviet Journal of Nondestructive Testing*, 1981, vol. 17, no. 9, pp. 694-698.
11. Gorkunov E.S. Magnetic structural-phase analysis as applied to diagnosing and evaluating the lifetime of products and structural components. Part 1. *Diagnostics, Resource and Mechanics of*

- materials and structures*, 2015, iss. 1, pp. 6–40. (In Russian). DOI: 10.17804/2410-9908.2015.1.006-040. [24.03.2015].
12. Zeldovich V.I., Komarov I.G. Dilatometric anomaly in a deformed Fe–Ni alloy with $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation. *II Vsesoyuznoe soveshchanie po mekhanizmu i kinetike martensitnykh prevrashcheniy*. Kiev, 1973, pp. 103. (In Russian).
 13. Zeldovich V.I., Komarov I.G. Dilatometric anomaly in a deformed Fe–Ni alloy with $\gamma \rightarrow \alpha$ and $\alpha \rightarrow \gamma$ transformations. *Metallofizika*, 1974, iss. 24, pp. 41–45. (In Russian).
 14. Belov K.P. *Uprugie, teplovye i elektricheskie yavleniya v ferromagnetikakh* [Elastic, thermal and electric phenomena in ferromagnetic materials]. Moscow, GITTL Publ., 1957, pp. 112–117. (In Russian).
 15. Eremin N.I., Reshetkina N.A. Magnetic-metallographic phase analysis of austenitic steels. In: *Fiziko-mekhanicheskie issledovaniya metallov: sbornik*, Moscow, Mashgiz Publ., 1953, pp. 58–71. (In Russian).
 16. Lashko N.F., Eremin N.I. *Fazovyi analiz i struktura austenitnykh staley* [Phase Analysis and Structure of Austenitic Steels]. Moscow, Mashgiz Publ., 1957. (In Russian).
 17. Preobrazhensky A.A. *Magnitnye materialy i elementy* [Magnetic Materials and Elements]. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1976, pp. 58–62. (In Russian).
 18. Geller Yu.A., Fadyushina M.N. On the application of magnetic-metallographic determination of residual austenite in the steel structure. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1961, no. 5, pp. 562–565. (In Russian).
 19. Livshits B.G. *Fizicheskie svoystva splavov* [Physical Properties of Alloys]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1946. (In Russian).
 20. Delle V.A., Kozyrev B.P. A device for studying the isometric transformation of austenite. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1935, no. 10, pp. 1253–1256. (In Russian).
 21. Kuznetsov A.A. A method for determining small quantities of residual austenite in steels. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1938, no. 4, pp. 437–440. (In Russian).
 22. Grabovsky M.A., Skorobogatov V.I. Electrodynamic magnetometer designed for determining the Curie point temperature of ferromagnetic materials. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1947, no. 1, pp. 52–58. (In Russian).
 23. Vorobyov V.G. Magnetometric study of martensite transformation at temperatures below zero. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1951, no. 1, pp. 55–63. (In Russian).
 24. Apaev B.A. A magnetic installation designed to study the kinetics of transformations in steel. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1952, no. 1, pp. 105–108. (In Russian).
 25. Kubyshkina T.D., Reingold I.A. An anisometer used to study the transformations of overcooled austenite. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1952, no. 6, pp. 715–719. (In Russian).
 26. Reingold I.A., Kovalev K.A. Determination of relative changes in austenite concentration by measuring magnetic induction in the region of low fields. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1954, no. 8, pp. 929–932. (In Russian).
 27. Popov A.A., Shklyar R.Sh. On the determination of austenite content from magnetic saturation. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1956, no. 6, pp. 677–685. (In Russian).
 28. Permyakov V.G., Naidich Yu.V., Rybak S.A. Differential magnetic technique for studying steels and alloys. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1956, no. 6, pp. 695–699. (In Russian).
 29. Egorov G.E., Nazarenko G.T., Moiseev V.P. On evaluating transformations of residual austenite in a barrel band. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1957, no. 1, pp. 52–55. (In Russian).
 30. Leontiev B.A., Spektor Ya.I. Akulov's anisometer as applied to studying stepwise decay of overcooled austenite in steel. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1957, no. 3, pp. 325–326. (In Russian).
 31. Kotkis M.A. An austenometer with alternating magnetic field. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1957, no. 8, pp. 970–973. (In Russian).
 32. Kozlov K.K. Differential magnetic technique as applied to studying steel in the subcritical range of temperatures. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1963, no. 12, pp. 1461–1463. (In Russian).

33. Medvedev Yu.S., Tomilina T.D. Studying the stability of the austenite of stainless steels by a ponderomotive device. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1964, no. 3, pp. 314. (In Russian).
34. Belous M.V., Vasilev M.A., Cherepin V.T. A magnetometer intended for studying fast processes. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1966, no. 3, pp. 370–371. (In Russian).
35. Solodikin V.I., Belous Yu.V., Koledova T.N., Sidash I.V. Studying the behavior of magnetization of ferromagnetic materials by differential technique. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1969, no. 9, pp. 1088. (In Russian).
36. Apaev B.A., Kraev A.P. The MAG-81BA magnetometric device with high sensitivity of the metering circuit and automatic reading. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1983, no. 5, pp. 33–35. (In Russian).
37. Kuznetsov I.A., Shabalina E.F. *Rukovodstvo k laboratornym zanyatiyam po magnitnym izmereniyam i magnitnomu strukturnomu analizu* [A Manual to Laboratory Classes on Magnetic Measurements and Magnetic Structural Analysis]. Sverdlovsk, Uralskiy Gosuniversitet Publ., 1966, 160 p. (In Russian).
38. Petzuch M., Stierstadt K. Die Temperaturabhängigkeit des inneren Entmagnetisierungsfactor von Nickel. *Zs. angew. Phys*, 1967, 22, S. 484–486.
39. Tikadzumi S. *Fizika ferromagnetizma*. [Physics of Ferromagnetism]. Moscow, Mir Publ., 1983, 302 p. (In Russian).
40. Lyulicheva N.N. Volumetric changes of the carbide phase in steels under tempering. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1957, vol. 4, iss. 2, pp. 319–330. (In Russian).
41. Kuznetsov I.A. On the processes of carbide transformation in steels under tempering. *FMM*, 1965, vol. 20, iss. 1, pp. 140–142. (In Russian).
42. Parfenov V.V., Yanus R.I. On the effect of austenite on the magnetization curve for steel. *ZhTF*, 1948, vol. 18, iss. 2, pp. 161–166. (In Russian).
43. Parfenov V.V. Studying the commutation curves for steels in the region of high magnetic fields. *FMM*, 1955, vol. 1, iss. 3, pp. 434–440. (In Russian).
44. Yanus R.I. *Magnitnaya defektoskopiya* [Magnetic-Field Testing]. Moscow–Leningrad, OGIZ Publ., 1946, 171 p. (In Russian).
45. Vonsovsky S.V., Shur Ya.S. *Ferromagnetizm* [Ferromagnetism]. Moscow–Leningrad, OGIZ Publ., 1948, 816 p. (In Russian).
46. Akulov N.S. *Ferromagnetizm* [Ferromagnetism]. Moscow–Leningrad, GITTL Publ., 1939, 187 p. (In Russian).
47. Yanovsky B.M. *Zemnoy magnetizm* [Terrestrial Magnetism]. Leningrad, Leningradskiy Gosuniversitet Publ., 1978, 592 p. (In Russian).
48. Apaev B.A. Concerning the current contradictions about carbide phases arising in carbon steel under tempering. *FMM*, 1960, vol. 9, iss. 3, pp. 400–414. (In Russian).
49. Apaev B.A. The process of carbide formation in carbon steel under tempering. *Metallovedenie i obrabotka metallov*, 1957, no. 1, pp. 2–15. (In Russian).
50. Apaev B.A. On selecting an etalon when determining the quality of austenite in steel by magnetic technique. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1953, no. 3, pp. 315–321. (In Russian).
51. Apaev B.A. *Fazovyi magnitnyi analiz splavov* [Phase Magnetic Analysis of Alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. (In Russian).
52. Apaev B.A. Methods for calculating the quantity of austenite in systems with two paramagnetic phases. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1955, no. 2, pp. 168–176. (In Russian).
53. Geller Yu.A. On the magnetic determination of the quantity of residual austenite. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1955, no. 2, pp. 177–181. (In Russian).
54. Gardin A.I. Magnetic determination of residual austenite in rapid tool steel. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1956, no. 3, pp. 303–309. (In Russian).
55. Permyakov V.G., Belous M.V. Carbide transformations in steel under tempering. *FMM*, 1957, vol. 4, iss. 3, pp. 490–499. (In Russian).

56. Permyakov V.G., Belous M.V. On magnetic technique of quantitative carbide analysis of carbon steels. I. *FMM*, 1960, vol. 10, iss. 2, pp. 317–320. (In Russian).
57. Belous M.V., Cherepin V.T., Vasiliev M.A. *Prevrashcheniya pri otpuske stali* [Transformations during Steel Tempering]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1973, 232 p. (In Russian).
58. Meskin V.S. *Ferromagnitnye splavy* [Ferromagnetic Alloys]. Moscow–Leningrad, ONTI–NKTP Publ., 1937, 791 p. (In Russian).
59. Geller Yu.A. *Instrumentalnye stali* [Tool Steels]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968, 568 p. (In Russian).
60. Kuznetsov I.A. Thermoelectric Sensors for Testing the Quality of Materials and Parts without Destroying These. *The Soviet Journal of Nondestructive Testing*, 1973, vol. 9, no. 1, pp. 1–6.
61. Mikheev M.N., Tomilov G.S., Pomukhin M.F., Rzyankin K.G., Utkina V.A. Magnetic testing of the quality of quenching and tempering of ball and roller bearing parts. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1956, no. 5, pp. 549–555. (In Russian).
62. Tomilov G.S., Mikheev M.N., Pomukhin M.F., Utkina V.A. Magnetic testing of the quality of heat-treated bearing parts. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1959, no. 4, pp. 448–453. (In Russian).
63. Mikheev M.N., Surin G.V., Tomilov G.S. A differential magnetic device for testing the quality of heat treatment. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1960, no. 11, pp. 1306–1308. (In Russian).
64. Mikheev M.N., Tomilov G.S., Rzyankin K.G., Pomukhin M.F., Utkina V.A. Magnetic testing of the quenching and tempering of ball and roller bearing parts. *Trudy Instituta fiziki metallov AN SSSR*, 1959, iss. 21, pp. 181–197. (In Russian).
65. Ponomarev Yu.F., Tabachnik V.P., Fridman L.A., Yanus R.I. Studying a differential magnetic device with a ferro-sensor. *Trudy Instituta fiziki metallov AN SSSR*, 1967, iss. 26, pp. 143–148. (In Russian).
66. Shteblein F., Steinits R. A new device with a double yoke for testing magnetic steel. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1935, no. 11, pp. 1370–1376. (In Russian).
67. Mikheev M.N., Popov B.V. Magnetic testing of the microstructure of cast-iron piston rings. *Izv. AN SSSR (OTN)*, 1943, no. 3 – 4, pp. 58–67. (In Russian).
68. Mikheev M.N. On magnetic testing of rolls. *Materialy soveshchaniya po valkam kholodnoi prokatki: Trudy Uralmashzavoda* [Materials of the Conference on Cold-Rolling Rolls : Transactions of the “Uralmash” Plant]. 1963, pp. 130. (In Russian).
69. Mikheev, M.N., Neizvestnov B.M., Bida G.V., Surin G.V., and Morozova V.M. Magnetic Inspection of the Heat Treatment Quality of Large Bearing Parts. *The Soviet Journal of Nondestructive Testing*, 1977, vol. 13, no. 4, pp. 478–481.
70. Mikheev M.N., Morozova V.M., Bochenkov V.S., Remez N.V., and Surin G.V. Magnetic Heat Treatment Quality Testing of Rolls for Cold Rolling Mills. *The Soviet Journal of Nondestructive Testing*, 1969, July-August, no.4, pp.471–477.
71. Fridman L.A., Tabachnik V.P. On the Use of Artificial Standards for a Differential Magnetic Device. *The Soviet Journal of Nondestructive Testing*, 1969, July-August, no. 4, pp. 449–452.
72. Mikheev M. N., Gorkunov E. S., Antonov A. V., Shirobokov M. I., and Nikitin V. V. Differential Measuring Instrument of Magnetic Characteristics. *The Soviet Journal of Nondestructive Testing*, 1982, vol.18, no.12, pp. 982–984.
73. Entin S.D. Magnetic technique for testing the quality of the heat treatment of work rolls. *Trudy TsNIITMASH. Valki kholodnoy prokatki. Part I. Tekhnologiya proizvodstva*. Moscow, 1970, pp. 61–63. (In Russian).
74. Landa V.A. Instruments for magnetic testing of the quality of heat-treated tools made of rapid tool steel. *Pribory magnitnogo kontrolya kachestva termicheskoy obrabotki instrumenta iz bystrorezhushchey stali*. In: *Novye metody kontrolya i defektoskopii* [New Methods of Testing and Defectoscopy]. Kiev, Gostekhizdat Publ., 1958, pp. 114–120. (In Russian).
75. Varlamova S.S., Varlamov V.I. Application of an MT-2 magnetic thickness meter for continuous testing of the quality of heat-treated tool steels. *Zavodskaya Laboratoriya*, 1971, no. 3, pp.

378. (In Russian).

76. *Pribory dlya nerazrushayushchego kontrolya materialov i izdeliy. Kn.2: spravochnik* [Instruments for Nondestructive Testing of Materials and Products. Book 2. : reference book]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1976, 327 p. (In Russian).

77. Rozhdestvensky S.M. Elektromagnitnye metody defektoskopii. In: S. T. Nazarov, ed. *Modern Methods of Nondestructive Material Testing*. Moscow, Mashgiz Publ., 1961, pp. 194–563. (In Russian).

78. Gorodinsky I.A. *Magnitnye i elektricheskie metody ispytaniya metallov (defektoskopiya)* [Magnetic and Electric Methods for Metal Testing (Defectoscopy)]. Moscow–Leningrad, Gosplanizdat Publ., 1940, pp. 33–120. (In Russian).

79. Ulyanov A.I., Gorkunov E.S. Magnetic Structural Inspection of Sintered Powder Steels (Survey). *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 1995, vol. 31, no.1, pp. 1-53.

80. Sterkhov G.V., Zapol'skikh V.P., Aleksandrov I.G., Isaev V.A. Magnetic Testing of the Microstructure of Porous Powder Metallurgy Components. *The Soviet Journal of Nondestructive Testing*, 1974, vol. 10, no. 3, pp. 353-355.

81. Sterkhov G.V., Zapol'skikh V.P., Aleksandrov I.G., Isaev V.A. Testing the Microstructure and Porosity of Metallo-ceramic Objects by Reference to Two Magnetic Characteristics. *The Soviet Journal of Nondestructive Testing*, 1975, vol. 11, no. 3, pp. 341-345.

82. Sterkhov G.V., Mikheev M.N., Surin G.V. [Application of a DMS-1 differential magnetic structuroscope for testing the structure and porosity of metal-ceramic products]. *VIII Vsesoyuznaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya po nerazrushayushchim metodam kontrolya* [VIII All-Union Scientific and Technical Conference on Nondestructive Testing Methods]. Kishinev, 1977, pp. 190–193. (In Russian).

83. Ulyanov A.I., Sterkhov G.V., Ermolaev V.G., Faizullin R.G. On the feasibility of nondestructive testing of sintered steel 30NM. In: *Fizika i elektronika tverdogo tela*. Izhevsk, Udmurtsky Gosuniversitet Publ., 1982, iss. 5, pp. 129–133. (In Russian).

84. Shcherbinin V.E., Gorkunov E.S. *Magnitnyi control kachestva metallov* [Magnetic Testing of the Quality of Metals]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 1996, 264 p. (In Russian).

85. Gorkunov E.S., Zakharov V.A. Coercimeters with Magnetic Attachments (Review). *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 1995, vol.31, no.8, pp. 625-641.

Подана в печать: 09.06.2015
УДК 620.179:669.017.3:537.622
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.3.006-050

МАГНИТНЫЕ МЕТОДЫ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ЧАСТЬ II

Э. С. Горкунов*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения
Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация*

*Ответственный автор. Электронная почта: ges@imach.uran.ru; адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: (343) 374-47-25; факс: (343) 374-53-30

В данной работе продолжается обсуждение оригинальных работ по магнитному структурно-фазовому анализу. Во второй части рассматриваются вопросы использования структурно-нечувствительных магнитных характеристик для качественного и количественного фазового анализа. Рассмотрены методы проведения фазового анализа. Приведены результаты применения приборов неразрушающего контроля для определения количества остаточного аустенита и пористости в промышленных изделиях.

Ключевые слова: магнитные свойства, фазовый анализ, остаточная пористость, намагниченность насыщения, температура Кюри, коэрцитивная сила, магнитная восприимчивость (проницаемость).

1. Введение

В природе все вещества магнитны [1]. В зависимости от того, как различные вещества взаимодействуют с магнитным полем, можно выделить три основные группы магнетиков (диа-, пара- и ферромагнетики).

Внешнее магнитное поле оказывает влияние на орбитальные и спиновые магнитные моменты. При этом во всех веществах возникает диамагнитный эффект, являющийся следствием закона электромагнитной индукции Фарадея. Появляющийся индукционный ток, согласно правилу Ленца, создаёт магнитное поле, направленное против внешнего (индуцированное поле отрицательно по отношению к внешнему). Действие этого поля, уменьшающее орбитальный магнитный момент, выражается в явлении диамагнетизма.

Диамагнетизм (восприимчивость $\chi < 0$) проявляется во всех веществах независимо от их состояния (газообразное, жидкое, твердое), но чаще всего диамагнитные явления перекрываются более сильным взаимодействием вещества с полем (парамагнитное или ферромагнитное). В однородном магнитном поле диамагнетик как бы «стремится» вытолкнуть из себя силовые линии магнитного поля (рис. 1а), а при помещении в неоднородное магнитное поле он выталкивается из него (рис. 2). Таким образом, при наложении магнитного поля намагниченность диамагнетика возрастает, но он намагничивается в направлении, противоположном направлению магнитного поля (рис. 3).

Парамагнетизм ($\chi > 0$) присущ веществам в газообразном, жидком и твердом состояниях, имеющим нескомпенсированный магнитный момент атомов. При отсутствии внешнего поля магнитные моменты хаотически разориентированы ($M = 0$)*, при наложении поля они ориентируются на его направление, парамагнетик приобретает намагниченность (см. рис. 3), и, как видно на рис. 1б, часть силовых линий как бы втягивается в парамагнетик. В неоднородном магнитном поле парамагнетик втягивается в область магнитного поля (см. рис. 2).

* M – намагниченность, т. е. магнитный момент единицы объема вещества.

При комнатных температурах парамагнитные вещества невозможно довести до состояния насыщения, поскольку тепловое движение атомов разрушает ориентацию магнитных моментов на направление поля.

В качестве параметра магнитного анализа можно использовать парамагнитную восприимчивость. Если известны парамагнитные восприимчивости исходных фаз, то можно определить состав двухфазного сплава, поскольку парамагнитная восприимчивость является линейной функцией его состава [2]. Данный метод уже находит применение в практике фазового магнитного анализа [3–10].

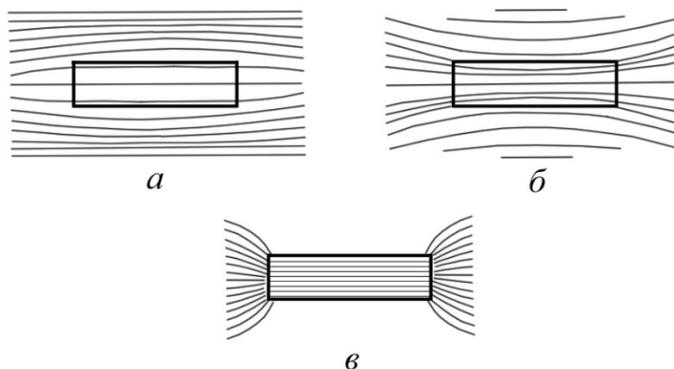


Рис. 1. Топография силовых линий магнитного поля в диамагнетике (а), парамагнетике (б) и ферромагнетике (в)

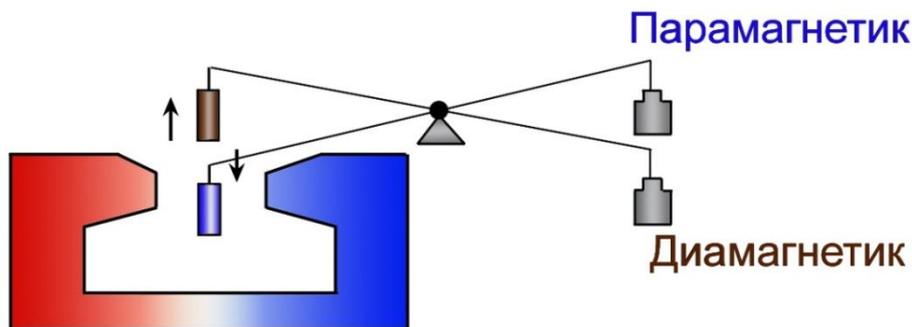


Рис. 2. Поведение диамагнетика и парамагнетика в неоднородном магнитном поле

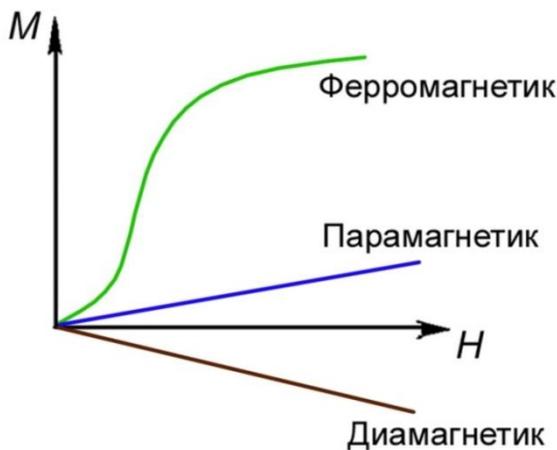


Рис. 3. Кривые намагничивания диамагнетика, парамагнетика и ферромагнетика

Ферромагнитные вещества ($\chi \gg 0$), в отличие от диа- и парамагнетиков, обладают способностью намагничиваться до состояния магнитного насыщения в слабых магнитных полях (см. рис. 1в). Эта способность сохраняется у ферромагнетиков до определенной температуры, называемой температурой Кюри (T_c). Температура Кюри у ферромагнетиков различна (кобальт – 1120 °С, железо – 768 °С, никель – 358 °С, гадолиний – 17 °С).

Достаточно сильное намагничивание (см. рис 3) ферромагнетиков в относительно слабых полях долгое время не могли объяснить. Вейс высказал гипотезу о существовании в ферромагнетике областей спонтанной (самопроизвольной) намагниченности, магнитные моменты которых ориентированы произвольным образом в размагниченном состоянии (ферромагнетик имеет $M = 0$). При наложении магнитного поля магнитные моменты таких областей начинают ориентироваться в направлении поля, и ферромагнетик приобретает намагниченность, отличную от нуля. Магнитный момент ферромагнитных областей самопроизвольной намагниченности Вейс связал с существованием фиктивного внутреннего молекулярного поля. В 30-х годах прошлого столетия было установлено, что природа этого поля связана с особым видом электростатической энергии, называемой обменной энергией.

Таким образом, разделить вещества в простейшем случае можно по их магнитному моменту (восприимчивости). Однако наиболее широко магнитные методы используются для оценки содержания ферромагнитных фаз в исследуемых сплавах.

В практике магнитного структурного анализа структурно-чувствительные магнитные характеристики нашли широкое применение, об этом уже говорилось в работе [11]. Не менее широкое распространение получили магнитные структурно-нечувствительные характеристики при качественном и количественном определении фазового состава сталей и сплавов, при оценке изменений, происходящих в фазовом составе в результате различных термических или деформационных воздействий, при исследовании кинетики фазовых превращений, а также при определении концентрации магнитоупорядоченной фазы в высокодисперсных ферро- и ферримагнетиках, объема пор, неферромагнитных включений и других макроскопических дефектов в ферромагнитной матрице.

Использование методов магнитного фазового анализа иногда является предпочтительным, поскольку они обладают большей точностью, достаточной экспрессностью, бесконтактным съемом информации и позволяют получить правильные сведения о фазовых превращениях. Например, в деформированных железоникелевых сплавах вследствие дилатометрической аномалии [12, 13] магнитные методы имеют преимущество перед дилатометрическими.

2. Магнитные характеристики, используемые в фазовом магнитном анализе

Для фазового анализа могут быть использованы магнитные характеристики, величины которых определяются физическими свойствами фаз независимо от их структурного состояния. К числу магнитных параметров, пригодных для проведения анализа фазового состава сталей и сплавов, можно отнести естественную кристаллографическую анизотропию (K), температуру Кюри (T_c) и намагниченность насыщения (M_s). Полезную информацию можно получить при проведении термомагнитного анализа, т. е. использования и сравнения зависимостей $K=f(T)$ и $M_s=f(T)$.

Для получения достоверной информации при фазовом анализе необходимо знать, как влияют на выбранные физические параметры форма выделений, их дисперсность в ферромагнитной матрице и степень напряженного состояния исследуемой фазы. С точки зрения наименьшей чувствительности к форме, дисперсности и степени напряженности исследуемой фазы для фазового магнитного анализа наиболее приемлемыми являются такие магнитные параметры, как намагниченность насыщения и температура Кюри.

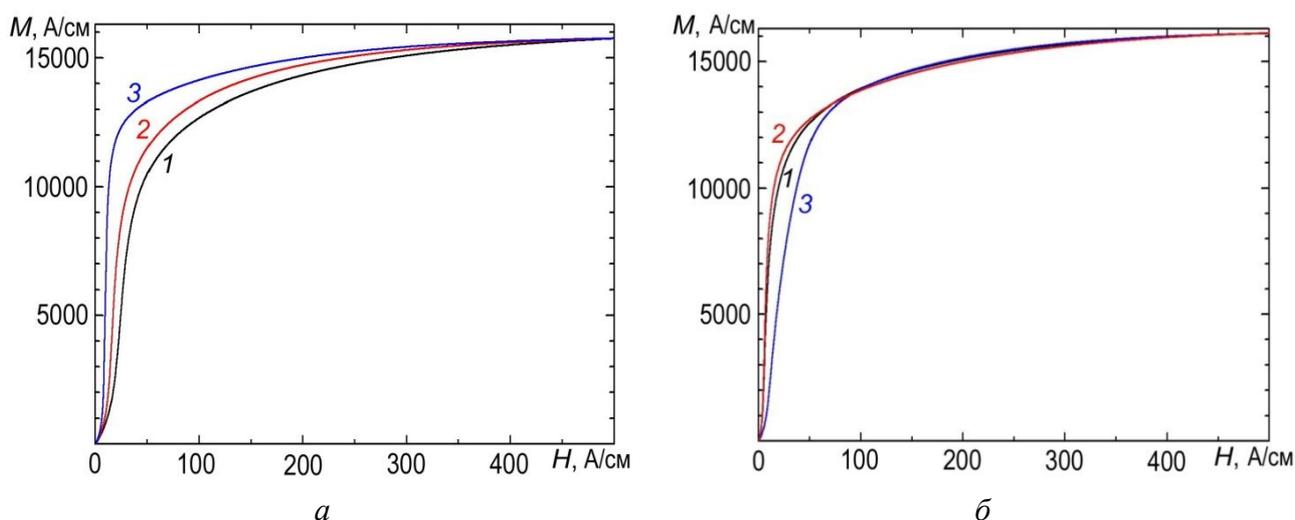


Рис. 4. Кривые намагничивания конструкционных сталей в разном структурном состоянии: *а* – термически обработанная сталь 30ХМА: 1 – закалка от 880 °С, 2 – отпуск при 250 °С, 3 – отпуск при 700 °С; *б* – деформированная одноосным растяжением трубная сталь контролируемой прокатки группы прочности К60: 1 – исходное состояние, 2 – деформация 0,06 % , 3 – 2 %

Рис. 4. иллюстрирует, что для одного и того же материала различная обработка приводит к различию кривых намагничивания. Однако в сильных магнитных полях, близких к магнитному насыщению, кривые практически совпадают (сливаются).

Теоретические и экспериментальные данные [2, 14] убедительно показывают, что упругие напряжения, форма и степень дисперсности неферромагнитной фазы при правильном выборе намагничивающего поля слабо влияют на намагниченность насыщения, а также на точку Кюри. Так, например, для железа и никеля при комнатной температуре изменение намагниченности насыщения под действием напряжений составляет 0,1–2 (А/МПа·см), а точка Кюри меняется на 10^{-2} – 10^{-3} град/МПа. Существенные изменения M_s и T_c при наличии напряжений будут свидетельствовать о переходе ферромагнетика из области упругой деформации в пластическую, в результате чего и произошло это изменение.

Интересным методом качественного магнитного анализа является магнитно-металлографический метод [15, 16], сущность которого заключается в следующем. Ферромагнитная фаза, находящаяся в парамагнитной матрице, имеет магнитные поля рассеяния, вызванные существованием одно- или многодоменной структуры. При нанесении на тщательно отполированную поверхность металла магнитной суспензии, которая применяется для наблюдения доменной структуры [17], магнитные частички, находящиеся в суспензии во взвешенном состоянии под действием пондеромоторных сил, будут смещаться и оседать в местах наибольшего градиента магнитного поля, отмечая тем самым расположение ферромагнитных фаз в парамагнитной матрице. Первоначально данный метод был предложен для обнаружения α -фазы в аустенитных сталях [15], а затем был использован для регистрации остаточного аустенита в инструментальных сталях [18]. Отмечено, что магнитно-металлографический метод целесообразно использовать (в сочетании с другими методами) для определения остаточного аустенита в многофазных сплавах.

3. Методы фазового магнитного анализа

При проведении фазового анализа используются разные методы; каждый основан на измерении конкретного физического параметра (иногда набора физических параметров), по изменению которого судят о фазовом составе и его изменениях. Достаточная простота и экс-

прессность магнитных методов фазового анализа по измеренным величинам намагниченности насыщения привела к широкому их распространению при исследованиях [19–36]. Чаще всего применяется три типа измерительных схем: индукционные (баллистические), пондеромоторные, магнитометрические. Для решения задач физического металловедения, связанных, например, с исследованием распада переохлажденного аустенита, больше подходят пондеромоторные и магнитометрические методы, которые позволяют проследить кинетику распада переохлажденного аустенита как в изотермических условиях, так и при непрерывном охлаждении с различными скоростями. Вопросы создания, модернизации и использования приборов такого типа для исследовательских целей достаточно хорошо освещены в литературе [20, 23–25, 27, 28, 30, 32, 34, 36].

Для количественного определения фазового состава сталей (например, остаточного аустенита), содержащих большой процент ферромагнитной составляющей, можно использовать метод регистрации магнитного потока индукционным способом. Наиболее распространенным в прошлом столетии был баллистический метод [19, 21, 29, 37].

Намагниченность (индукция) не является линейной функцией поля (рис. 5) и связана с ним известным соотношением $M = \chi H$ ($B = \mu_a H = \mu \mu_0 H$), где $\mu_a = \mu \mu_0$ – абсолютная магнитная проницаемость. Индукция может быть определена по известной формуле:

$$B = \mu_0(H + M), \quad (1)$$

где M – намагниченность; H – напряженность внутреннего поля. Из приведенной формулы следует, что индукция в детали представляет сумму двух составляющих: H – определяемой внутренним полем H и M – намагниченностью, которая также зависит от H .

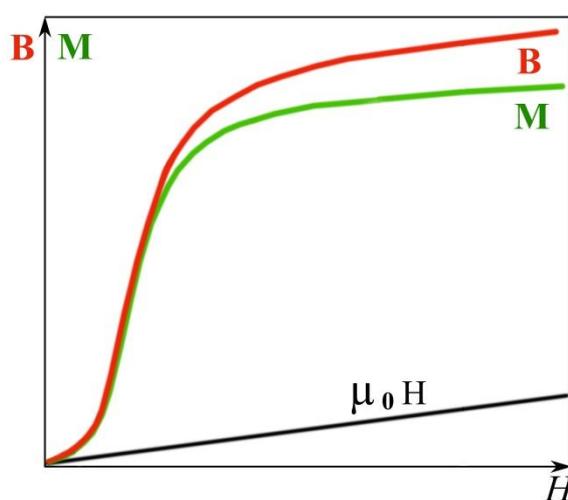


Рис. 5. Кривые намагничивания (M), индукции (B) в ферромагнетике и индукции в воздухе ($\mu_0 H$)

Измерив индукцию, из формулы (1) легко определить намагниченность.

В простейшем случае намагниченность насыщения можно измерить **индукционным методом**, коммутируя намагничивающий ток в электромагните, между полюсами которого размещен образец с измерительной обмоткой (рис. 6). Этот способ измерения M_s используется редко, поскольку при расчете величины M_s необходимо учитывать значение внутреннего поля в образце и величину магнитного потока в воздушном зазоре между поверхностью образца и измерительной катушкой.

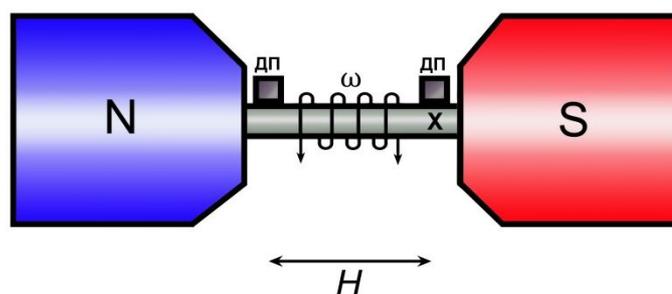


Рис. 6. Схема установки для измерения намагниченности насыщения методом переключения магнитного потока. ДП – датчик для измерения внутреннего поля; ω – измерительная обмотка

Для повышения точности измерения за счет исключения влияния воздушного зазора при неполном прилегании измерительной катушки к образцу или контролируемому изделию используют *дифференциальный метод* измерения намагниченности насыщения. Два образца – стандартный (*st*) и исследуемый (*x*) – закрепляются между полюсами электромагнита (рис. 7).

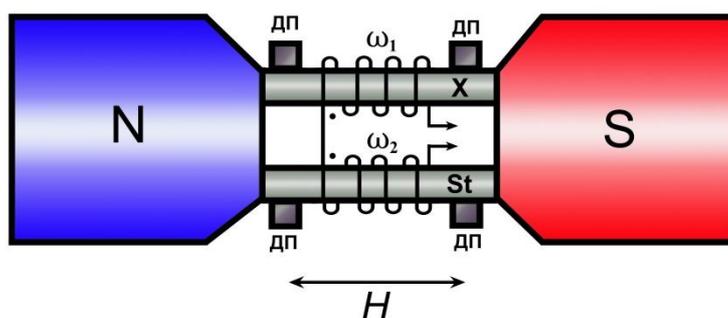


Рис. 7. Схема установки для измерения намагниченности насыщения дифференциальным методом [37]

Измерительные обмотки ω_1 и ω_2 этих образцов включаются встречно. При коммутировании тока в электромагните намагниченность насыщения будет определяться по следующей формуле:

$$M_{S_x} = \left(M_{S_{st}} \pm \frac{\alpha}{2\mu_0 \omega S_{st}} \right) \frac{S_{st}}{S_x} + \frac{H_{st} - H_x}{1}, \quad (2)$$

где α – показания прибора, измеряющего магнитный поток; $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ – число витков в измерительных обмотках стандартного и исследуемого образцов, включенных последовательно встречно; S_{st} и S_x – площади сечения образцов; H_{st} , H_x – внутренние магнитные поля стандартного и исследуемого образцов. Внутренние поля H_{st} и H_x измеряются с помощью накладных преобразователей, например датчиков Холла, катушек поля. Когда поле в плоскости, перпендикулярной оси полюсов электромагнита, достаточно однородное, а внутренние поля исследуемого и стандартного образцов различаются незначительно, то членом $(H_{st} - H_x)$ можно пренебречь, и при условии, что $S_{st} = S_x$, формула (1) примет упрощенный вид:

$$M_{S_x} = M_{S_{st}} \pm \frac{\alpha}{2\mu_0 \omega S_x}, \quad (3)$$

При данном способе измерения требуется, чтобы длина образцов была строго одинаковой.

Другим распространенным способом измерения намагниченности насыщения является *метод Штеблейна*, когда учитывают изменение магнитного потока при удалении исследуемого образца из межполюсного пространства через отверстие в полюсах электромагнита (рис. 8). Чаще всего используют дифференциальную схему измерения. Стандартный и исследуемый образцы закрепляются встык в неферромагнитном держателе, который вставляется в отверстие, просверленное в полюсах электромагнита [19, 37]. Между полюсами электромагнита размещена измерительная катушка. Чаще всего используют не одну, а две измерительные катушки, намотанные на одном каркасе таким образом, что произведение $\omega_1 S_1 = \omega_2 S_2 = \omega S$ для обеих катушек является величиной постоянной, а число витков в катушках различно. Катушки включаются так, чтобы индуцируемые в них токи были противоположного направления. Подобная конструкция позволяет уменьшить влияние колебаний тока в цепи электромагнита на результаты измерений.

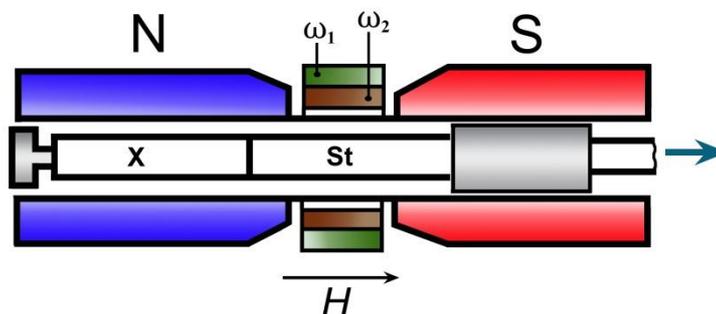


Рис. 8. Схема установки для измерения намагниченности насыщения по методу Штеблейна [19, 37]

Разность в намагниченностях насыщения стандартного и исследуемого образцов определяется по показаниям измерительного прибора при перемещении их в зазоре электромагнита. Намагниченность насыщения при этом вычисляется по формуле

$$M_{S_x} = \left(M_{S_{st}} \pm \frac{\alpha}{\mu_0(\omega_1 - \omega_2)S_{st}} \right) \frac{S_{st}}{S_x}, \quad (4)$$

где $(\omega_1 - \omega_2)$ – разность витков в измерительных катушках. Знак минус в формулах (1) – (3) используется при расчетах в случаях, когда намагниченность насыщения стандартного образца больше намагниченности исследуемого образца. Намагниченность насыщения стандартного образца определяется абсолютным методом при перемещении его одного в поле электромагнита и вычисляется как

$$M_{S_{st}} = \frac{\alpha}{\mu_0(\omega_1 - \omega_2)S_{st}}. \quad (5)$$

Данный способ измерения намагниченности достаточно прост. При измерении с помощью баллистического гальванометра исключается необходимость использования гальванометра с большим периодом свободных колебаний, так как скорость изменения магнитного потока определяется не параметрами электромагнита, а скоростью перемещения стандартного и испытуемого образцов в измерительной катушке. Небольшие изменения магнитного поля в процессе измерения не влияют на полученные результаты, поскольку $\omega_1 S_1 = \omega_2 S_2 = \text{const}$. При достаточно большой разности витков $(\omega_1 - \omega_2)$ можно проводить исследования, связанные с небольшими изменениями намагниченности, например в области парапроцесса.

При проведении фазового магнитного анализа необходимо, чтобы приложенное магнитное поле было достаточным для достижения состояния намагниченности насыщения всех

ферромагнитных фаз в исследуемом образце. Величина внутреннего магнитного поля H_i , необходимого для достижения намагниченности насыщения, будет зависеть от размагничивающего фактора образца, внутреннего размагничивающего фактора отдельных фаз и структурных составляющих стали и будет определяться следующим образом:

$$H_i = H_e - N_{\text{эф}}M, \quad (6)$$

где H_e – внешнее магнитное поле; M – намагниченность, соответствующая данному полю; $N_{\text{эф}}$ – эффективный размагничивающий фактор образцов коэффициент размагничивания [38], который можно представить в виде

$$N_{\text{эф}} = N_0 + N_v + N_n, \quad (7)$$

где N_0 , N_v , N_n – размагничивающий фактор, обусловленный, соответственно, геометрией образца, наличием выделений и других возмущений, приводящих к неоднородности распределения спонтанной намагниченности.

Например, при увеличении пористости в ферромагнитных материалах наблюдается затруднение процессов намагничивания, которые в области высоких магнитных полей протекают в основном за счет вращения векторов намагниченности M_s в направлении приложенного поля. Причиной затруднения процессов намагничивания является, по-видимому, отклонение векторов M_s от направления намагничивания вследствие действия на намагниченность локальных магнитных полей рассеяния вблизи пор (рис. 9).

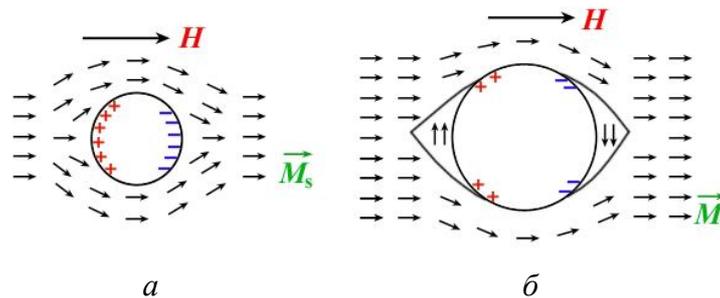


Рис. 9. Распределение векторов намагниченности M_s вблизи пор при условии $d < \delta_c$ (а), $d > \delta_c$ (б)

Характер распределения намагниченности вблизи пор в значительной степени будет зависеть от размеров включений, а также от соотношения диаметра включений d и толщины доменных стенок δ_c . Если $d < \delta_c$ (для железа $\delta_c \approx 0,1$ мкм), то намагниченность вблизи пор распределяется так, как это показано на рис. 9 а. Такое распределение ее обусловлено действием мощных локальных полей рассеяния, возникающих при намагничивании пористого ферромагнетика (см. рис. 9 б). Оценки показывают [39], что в железе для поры в форме сферы размагничивающее поле может достигать максимальных значений $H_p = 1/3 M_s \approx 5,7$ кА/см, а для поры в форме тонкой пластинки, намагничиваемой в направлении, перпендикулярном ее плоскости, $H_p \approx 17$ кА/см.

Мощные магнитные поля рассеяния вызывают значительные отклонения векторов M_s от направления, определяемого осью легкого намагничивания кристалла, что затрудняет процессы намагничивания в высоких магнитных полях. Такое распределение намагниченности следует ожидать, например, вблизи слабомагнитных выделений карбидных частиц, образующихся при отпуске закаленных углеродистых сталей. Размер таких частиц не превышает обычно нескольких десятых или целых микрометров [40].

Если размер пор значительно превышает толщину доменных стенок $d \gg \delta_c$, то вблизи пор энергетически выгодным становится образование замыкающих доменов, как это схематически показано на рис. 9 б. Величина магнитных полей рассеяния около пор при этом снижается, зато появляются домены, магнитные моменты которых ориентированы в общем случае перпендикулярно направлению приложенного поля. В процессе намагничивания в сильных магнитных полях векторы намагниченности в замыкающих доменах поворачиваются в направлении приложенного поля, работая против энергии магнитостатической и кристаллографической анизотропии. Рассмотренное распределение намагниченности реализуется, по-видимому, вблизи пор спеченных сталей, размер которых обычно бывает порядка единиц-десятков микрометров.

В работе [41] экспериментально показаны возможные ошибки измерений намагниченности насыщения, когда не учитывается размагничивающий фактор формы образцов и используется магнитное поле недостаточной величины.

В ряде случаев необходимо экстраполировать значение намагниченности в области высоких магнитных полей на бесконечно большую напряженность магнитного поля и только по этим значениям определять намагниченность насыщения [42, 43]. Экстраполяция, как правило, производится на основе формул Фрелиха–Кенели [44]

$$\frac{H}{M} = \frac{a}{M_s} + \frac{1}{M_s} H \quad (8)$$

или Вейса [42]

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} \right), \quad (9)$$

где a – некоторая постоянная данного материала; M – намагниченность при поле H .

При достаточно высоких магнитных полях кривая намагничивания может быть выражена аналитически (закон приближения к насыщению):

$$M = M_s \left(1 - \frac{a_1}{H} - \frac{a_2}{H^2} \right) + M_p, \quad (10)$$

где M_s – намагниченность насыщения; M_p – намагниченность парапроцесса; a_1 a_2 – константы, определяемые соответственно пластическими деформациями ферромагнетика [45] и энергиями кристаллографической анизотропии и упругих напряжений [45, 46].

Определение намагниченности насыщения путем экстраполяции на бесконечно большую напряженность магнитного поля сопряжено с определенными трудностями, поэтому часто экстраполяцией пренебрегают, что может привести к существенной погрешности при определении величины M_s и, соответственно, к неправильной трактовке полученных результатов. Так, например, результаты экспериментальных исследований [43] с применением сильных магнитных полей до $7,2 \cdot 10^3$ А/см, выполненных на углеродистых (0,64 и 1,2 % С) и легированных сталях, показали, что намагниченность, измеренная в полях напряженностью 1200–3200 А/см, в зависимости от режима термообработки отличается (особенно в области температур отпуска 300 – 700 °С) от намагниченности насыщения, определенной путем экстраполяции на бесконечно большую напряженность магнитного поля.

Таким образом, при проведении фазового анализа необходимо прикладывать поле, достаточное для достижения намагниченности насыщения всех фаз, присутствующих в сплаве. В противном случае намагниченность будет зависеть от магнитной предыстории образца, величины внутренних напряжений, формы, размеров и распределения фаз в матрице, степени магнитного взаимодействия фаз между собой, т. е. намагниченность не будет однозначной функцией фазового состава, как это имеет место при полях, достаточных для дости-

жения насыщения. Все изложенные замечания по выбору намагничивающего поля при количественном фазовом магнитном анализе следует помнить при конструировании соответствующей аппаратуры.

4. Качественный и количественный фазовый анализ простых углеродистых и низколегированных сталей

Температура Кюри – одна из важных магнитных характеристик, зависящих от химического и фазового состава ферромагнитных материалов. Температура, при которой происходит переход от магнитного порядка к магнитному беспорядку, не сопровождается ни химическими изменениями, ни изменениями в кристаллической структуре вещества и относится к фазовым переходам II рода. Температура Кюри, являясь устойчивой физической характеристикой вещества, меняется при изменении химического и фазового составов. Наличие в сплавах двух и более ферромагнитных фаз может быть зарегистрировано путем измерения температуры Кюри каждой из них. Метод оценки ферромагнитных фаз в сталях и сплавах по регистрации температуры Кюри нашел широкое применение. Однако при практическом использовании могут возникнуть определенные трудности [47]:

- 1) возможны случаи, когда различные фазы будут иметь близкие температуры Кюри;
- 2) при нагревании образцов могут произойти необратимые химические изменения;
- 3) по температуре Кюри нельзя судить об объемном количестве ферромагнитных фаз;
- 4) в ферромагнетике могут присутствовать две или более ферромагнитные фазы, сильно различающиеся по намагниченности насыщения; в таких случаях на термомагнитной кривой может быть зарегистрирована только одна ферромагнитная фаза с большим значением M_s , несмотря на количественное преобладание фазы с меньшим значением M_s ;
- 5) колебание содержания углерода и легирующих элементов в сталях и сплавах может привести к образованию некоторой области точек Кюри.

Для получения полной информации о количестве ферромагнитных фаз и их объемном соотношении чаще всего используют магнитограммы – зависимость намагниченности насыщения от температуры. Простейшей является магнитограмма однофазного ферромагнетика и двухфазных сталей, содержащих ферромагнитную и неферромагнитную фазы [19]. Стали, содержащие две ферромагнитные фазы, имеют две точки Кюри, характеризующие каждую из фаз, а намагниченность стали определяется суммой намагниченностей фаз пропорционально их количеству. На рис. 10 приведена магнитограмма двухфазного ферромагнетика.

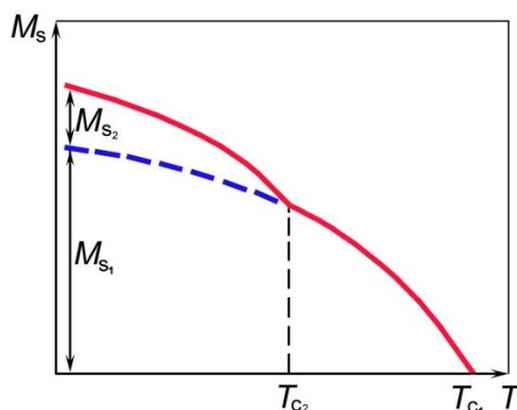


Рис.10. Температурная зависимость намагниченности насыщения двухфазного ферромагнетика

Анализируя кривые зависимости M_s от T , можно определить количество ферромагнитных фаз в сплаве, температуру Кюри каждой из них и, если имеется достаточно сведений о магнитных свойствах отдельных фаз, количество каждой фазы в стали или сплаве. Напри-

мер, предполагая существование различных модификаций карбидов в высокоуглеродистой стали, автор работ [48, 49, 50] идентифицировал характерные точки изломов на магнитограммах стали У12 (рис. 11), отпущенной при 200 °С в течение 50 ч [51], как точки Кюри трех ферромагнитных фаз. Температуру 210 °С связывают с точкой Кюри цементита, 265 °С – χ -карбида, 380 °С – ϵ -карбида. Используя магнитограммы подобного типа (рис. 11), можно проводить количественный анализ, например, определить намагниченность насыщения цементита, если известна намагниченность насыщения α -железа.

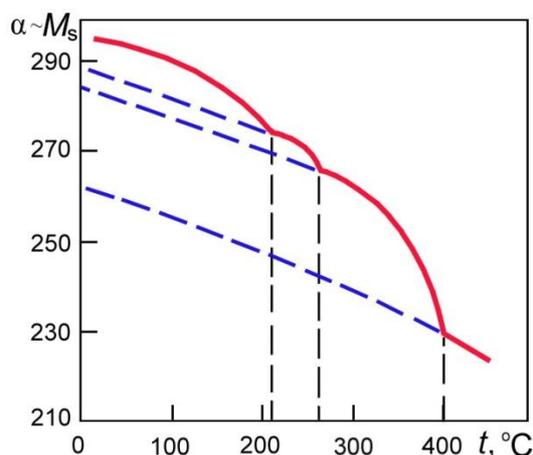


Рис.11. Магнитограмма стали У12 [51]

Зная M_s и удельную намагниченность σ_s , т. е. магнитный момент единицы массы вещества, можно определить плотность магнитных фаз, входящих в состав стали (сплава), без их выделения:

$$\gamma = M_s / \sigma_s . \quad (11)$$

Физической предпосылкой возможности проведения количественного фазового магнитного анализа по намагниченности насыщения является выполнение закона аддитивности M_s для гетерогенных систем, т. е. намагниченность насыщения стали (сплава) складывается из намагниченности отдельных фаз гетерогенной системы. Зная объемный процент каждой фазы и ее намагниченность, закон аддитивности намагниченности насыщения можно выразить следующим образом [50, 51]:

$$M_s = \sum_i \frac{P_i}{100} (M_s)_i, \quad (12)$$

где P_i – объемный процент i -й фазы; $(M_s)_i$ – намагниченность насыщения i -й фазы.

В свою очередь,

$$\sum P_i = 100 . \quad (13)$$

В ферромагнитных материалах помимо ферромагнитных присутствуют диа- и парамагнитные фазы. Однако в практических расчетах величина намагниченности этих фаз не учитывается, поскольку их вклад очень мал и не превышает 2–3 %, по данным [51]. Для расчета количества неферромагнитной фазы в сталях используют выражения (12) и (13). В (12) учитывается намагниченность насыщения только ферромагнитных фаз, а в выражении (13) учитываются объемы всех фаз, присутствующих в стали (как ферромагнитные, так и неферромагнитные). Закон аддитивности неоднократно [51] проверялся различными исследовате-

лями на различных многофазных ферромагнитных системах. Он оказался справедлив как при комнатной температуре, так и при температурах, отличных от комнатной, только в последнем случае при его записи следует учитывать характер изменения намагниченности насыщения каждой фазы от температуры.

Структурно-нечувствительные магнитные свойства могут использоваться для качественного, а иногда для количественного анализа химического состава бинарных сплавов, поскольку для них чаще всего характерна линейная зависимость намагниченности насыщения от состава. Рис. 12 иллюстрирует изменение намагниченности насыщения в зависимости от состава для ряда разбавленных твердых растворов. Благодаря высокой точности измерения намагниченности насыщения дифференциальным методом эти методы в ряде случаев являются предпочтительными перед другими, например рентгенографическими.

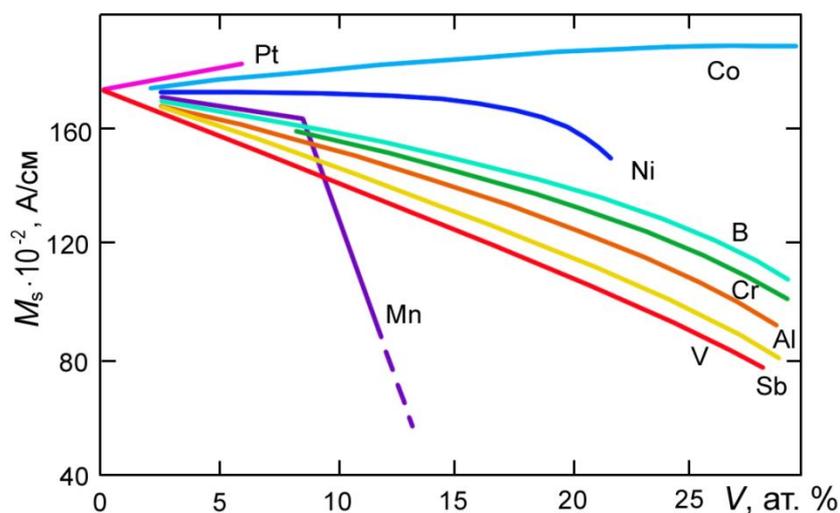


Рис. 12. Зависимость намагниченности насыщения железа от содержания примесей [45]

5. Выбор стандартного образца при определении количества остаточного аустенита

Фазовый магнитный анализ нашел широкое распространение при определении количества остаточного аустенита в сталях. Метод измерения количества остаточного аустенита является относительным. Намагниченность насыщения исследуемого образца сравнивается с намагниченностью насыщения стандартного образца. Выбор стандартного образца играет важную роль в точности определения количества остаточного аустенита магнитными методами. В [27, 42, 51–54] подробно рассматриваются вопросы выбора и аттестации стандартных образцов. Кратко остановимся на некоторых из них.

Наиболее простой является система, содержащая только одну парамагнитную фазу. Примером такой системы может служить широкий класс закаленных углеродистых сталей и некоторые легированные стали, в которых при нагреве под закалку практически все карбиды растворяются. Для сталей такого типа в качестве стандартного образца желательно использовать образец с полностью (100 %) мартенситной структурой. Согласно уравнениям (12) и (13), для этого случая можно записать

$$M_s = \frac{P_M}{100} M_{SM} ; \quad (14)$$

$$P_a + P_M = 100, \quad (15)$$

где M_S и M_{SM} – намагниченность насыщения исследуемого закаленного образца и его мартенситной фазы; P_M и P_a – объемные проценты мартенсита и остаточного аустенита в образце. Из (14) и (15) следует

$$P_a = 100 - P_M = 100 - \frac{M_S \cdot 100}{M_{SM}} = 100 \left(1 - \frac{M_S}{M_{SM}} \right). \quad (16)$$

При вычислении процентного количества остаточного аустенита сравниваются намагниченности насыщения исследуемого образца, содержащего мартенсит и остаточный аустенит, и образцы со 100 %-й мартенситной структурой. Однако получить образец со 100 %-й мартенситной структурой практически невозможно. Поэтому приходится подбирать стандартный образец, который по своему структурному состоянию и химическому составу адекватен образцу со 100 %-й мартенситной структурой, т. е. $M_S = M_{SM}$. Точность определения количества остаточного аустенита в этом случае будет зависеть от того, насколько близок к 100 %-й мартенситной структуре стандартный образец. Для этих целей используют обработку холодом, но даже при таком виде обработки в средне- и высокоуглеродистых сталях сохраняется до 4–6 % остаточного аустенита [51, 55], поэтому его присутствие, без точного определения количества другими методами, будет вносить погрешность в определение количества остаточного аустенита. В тех случаях, когда количество остаточного аустенита в исследуемой стали мало, погрешность его определения при использовании данного стандартного образца наиболее велика и при расчетах возможно получение отрицательного значения остаточного аустенита.

Предпринималась попытка рассчитать намагниченность насыщения мартенситной фазы с учетом количества углерода в пересыщенном твердом растворе [51, 55–58]. В [51] предложена формула для вычисления намагниченности насыщения мартенсита:

$$M_{SM} = 17200 - 740q \text{ для } q \leq 1,2 \%C, \quad (17)$$

где q – процент углерода в стали по массе. Результаты определения количества остаточного аустенита в простых углеродистых сталях с содержанием углерода от 0,4 до 1,2 % магнитными методами, вычисленные с использованием формулы (17), неплохо согласуются с экспериментальными данными оценки количества остаточного аустенита посредством прецизионной рентгеновской методики.

Для низкоуглеродистых и слаболегированных сталей в качестве стандартного образца можно использовать армко-железо, так как небольшое различие в содержании углерода и легирующих элементов в стандартном и исследуемом образцах мало сказывается на величине намагниченности насыщения сталей этого класса. Для углеродистых и высоколегированных сталей подобный стандартный образец обычно не применяется, потому что углерод, хром, марганец, кремний, ванадий при растворении в α -Fe значительно снижают намагниченность насыщения [51, 55, 58]. В этой связи нельзя предположить, что $(M_{sf})_{st} = M_{SM}$. Таким образом, в материалах, для которых допустимо приближение $(M_{sf})_{ct} = M_{SM}$ при вычислении количества остаточного аустенита, можно использовать формулу

$$P_a = \left(1 - \frac{M_S}{(M_{sf})_{st}} \right) \cdot 100. \quad (18)$$

Более точно количество остаточного аустенита можно определить, если брать ферритный стандартный образец, содержащий то же количество легирующих элементов, что и мартенсит закалки испытуемого образца. При одинаковом содержании легирующих элементов на величине намагниченности насыщения испытуемого образца дополнительно будет сказываться влияние различия углерода в стандартном образце, и чем ниже содержание углерода в испытуемой стали, тем выше точность определения количества остаточного аусте-

нита. Величину намагниченности насыщения ферритного стандартного образца, легированного одним элементом, можно рассчитать на основании существующих литературных данных о влиянии этого элемента на намагниченность насыщения.

При использовании ферритного стандартного образца для проведения фазового магнитного анализа в легированных сталях или в сталях, содержащих карбидную фазу, расчеты могут показать существование остаточного аустенита, в то время как его в стали нет, а снижение намагниченности произошло вследствие легирования твердого раствора или наличия карбидной фазы.

В практике фазового магнитного анализа для исключения влияния остаточного аустенита часто в качестве стандартного образца используют образцы той же марки стали, закаленные на структуру мартенсита и отпущенные при высокой температуре. В результате образования карбидов при отпуске намагниченность насыщения стандартного образца будет снижаться, поэтому точность определения количества остаточного аустенита в исследуемой стали будет зависеть от объема карбидной фазы и ее намагниченности в стандартном образце.

При выборе стандартного образца для систем с двумя и большим числом парамагнитных фаз возникают еще большие трудности. Возможные пути решения этой проблемы изложены в работах [51, 59]. В высокоуглеродистых и высоколегированных инструментальных сталях после закалки кроме мартенсита и остаточного аустенита присутствуют карбиды (в зависимости от степени легирования) – либо ферромагнитные, либо парамагнитные. При определении количества остаточного аустенита следует учесть объем карбидной фазы и величину намагниченности насыщения карбидов, если карбидная фаза ферромагнитная. Если карбиды парамагнитные, то намагниченность насыщения закаленного образца будет определяться выражением (14), а соотношение объемных процентов фаз

$$P_m + P_a + P_k = 100, \quad (19)$$

где P_k – объемный процент всех парамагнитных карбидов. Аналогично уравнению (16) запишем

$$P_a + P_k = 100 - P_m = \frac{(M_{sm})_{st} - M_s}{(M_{sm})_{st}} \cdot 100. \quad (20)$$

Определить точное количество остаточного аустенита только магнитными методами невозможно. Для аттестации стандартных образцов необходимо привлекать другие методы. Для расчета остаточного аустенита с помощью формулы (20) необходимо использовать стандартный образец со 100 %-ой мартенситной структурой или найти объем карбидной фазы в стандартном образце другим способом. Точность определения аустенита в значительной степени обусловлена точностью метода карбидного анализа. Обычно расчет аустенита в стали ведется методом последовательных приближений [51]. В [59] для легированных и заэвтектоидных сталей предлагается следующее выражение для расчета количества аустенита при условии, что присутствующие в стандартном и испытуемом образцах карбиды парамагнитны:

$$P_a = \frac{M_{s\alpha}(100 - k_1 - x + k_2)}{M_{s\alpha}(100 - k_1)} \cdot 100, \quad (21)$$

где $M_{s\alpha}$ – намагниченность насыщения, условно отнесенная к 1 % (объемному) α -фазы; $M_{s\alpha} \cdot 100\% = (M_{s\alpha})_{st}$ – намагниченность насыщения стандартного образца; $M_{s\alpha} \cdot x = M_{sx}$ – намагниченность насыщения исследуемого образца; k_1, k_2 – количество карбидов в стандартном и исследуемом образцах соответственно.

Поскольку намагниченность насыщения стандартного образца зависит от содержания в твердом растворе углерода и легирующих элементов, при определении аустенита в сталях этого класса необходимо соблюдать следующие условия [59].

1. Стандартный и исследуемый образцы должны иметь одинаковое количество карбидов и концентрацию углерода и легирующих элементов в твердом растворе. Для снижения количества остаточного аустенита в стандартном образце (эта величина в расчетную формулу (21) не входит) его подвергают обработке холодом. Это допустимо для сталей с высокой температурой начала мартенситного превращения, когда обработка холодом обеспечивает почти полное превращение аустенита. Кроме того, стандартный и исследуемый образцы должны иметь полную прокаливаемость.

2. Если первое условие не может быть выполнено, то можно учитывать снижение намагниченности насыщения в зависимости от содержания углерода и легирующих элементов стали в соответствии с имеющимися литературными данными о влиянии углерода, вольфрама, хрома, кремния и других легирующих элементов на намагниченность насыщения. Количество карбидов определяется с помощью карбидного анализа.

Кратко рассмотрев методы определения намагниченности насыщения систем с двумя парамагнитными фазами, видим, что задача эта не простая, но она еще более усложняется, если помимо парамагнитных карбидов в стали присутствуют и ферромагнитные карбиды. При достаточной идентичности ферромагнитных фаз и в предположении, что содержание карбидной фазы в стандартном и исследуемом образцах одинаковое, вычисление количества остаточного аустенита в сталях может осуществляться по приближенной формуле, степень приближения которой будет в основном определяться различием объема карбидных фаз стандартного и исследуемого образцов [60]:

$$P_a = \frac{M_{sst} - M_{sx}}{M_{sst}} (100 - k_{st}), \quad (22)$$

где k_{st} – содержание карбидной фазы в стандартном образце.

6. Методы определения количества остаточного аустенита в ферромагнитных промышленных деталях

Рассмотренные методы измерения намагниченности насыщения и способы определения количества остаточного аустенита используются в основном только в лабораторных условиях. Для решения промышленных задач неразрушающего определения количества остаточного аустенита и пористости в деталях и изделиях используют приборы и установки другого типа.

Наиболее широкое распространение для целей промышленного контроля получил дифференциальный магнитный прибор [61 – 65], намагничивающее устройство которого представляет собой Н-образное симметричное ярмо электромагнита (рис. 13) из магнитно-мягкой стали [61, 64, 66, 67].

Намагничивающие обмотки ($\omega_1 - \omega_4$) обеих половин ярма включены последовательно встречно, что позволяет создавать при намагничивании магнитный поток одного направления. Магнитное поле в таком намагничивающем устройстве достигает 400 А/см [64]. В перемычке Н-образного ярма разностные магнитные потоки регистрируются специальным преобразователем. В первых конструкциях это была подвижная рамка с током [61, 64], используемая в аналогичных конструкциях магнитоэлектрических измерительных приборов.

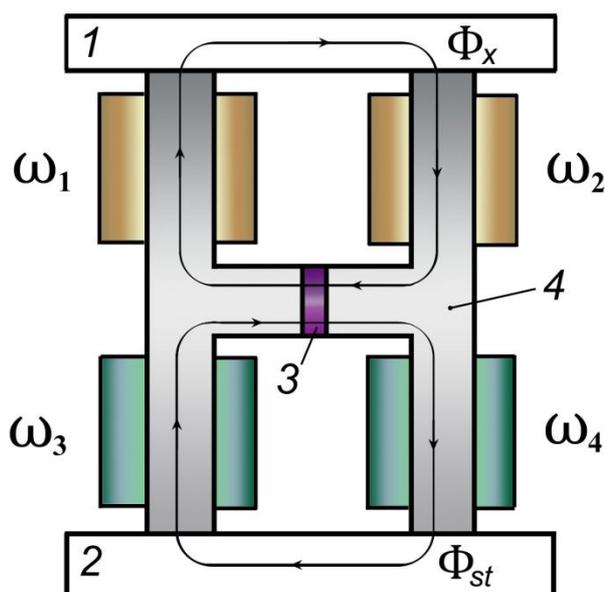


Рис. 13. Схематическое изображение электромагнита с регистратором магнитного потока для дифференциальных измерений намагниченности насыщения:
1 – контролируемое изделие; 2 – стандартный образец (магнитный эквивалент);
3 – преобразователь, регистрирующий разность магнитных потоков;
4 – магнитопровод (магнитное ярмо)

Разность намагниченностей ΔM_s испытуемой и стандартной деталей определяют по отклонению рамки с током, вмонтированной в перемычке Н-образного ярма электромагнита. Величину тока в рамке поддерживают постоянной. При одинаковых геометрических размерах и структурном состоянии контролируемого изделия и стандартного образца, а также при абсолютной симметрии обеих половин ярма и отсутствии значительных различий в потоках рассеяния в местах соприкосновения изделий с полюсами электромагнита, магнитные потоки Φ_x и Φ_{st} должны быть одинаковыми, а показания прибора при этом равны нулю. Во всех остальных случаях отклонения в одну или другую сторону будут соответствовать большему или меньшему содержанию аустенита в испытуемом изделии по отношению к стандартному образцу.

Данная методика определения количества остаточного аустенита в подшипниковой стали ШХ15 справедлива при условии, что содержание других структурных составляющих, например карбидов, не очень изменяется от детали к детали, т. е. можно допустить, что присутствие карбидов вносит только систематическую погрешность в определении намагниченности насыщения. Многолетняя эксплуатация дифференциальных приборов на подшипниковых заводах страны позволяет заключить, что точность определения количества остаточного аустенита достаточно хорошая. Дифференциальный магнитный прибор также используется при контроле количества остаточного аустенита в рабочих валках холодной прокатки [68].

В качестве стандартного образца для определения количества остаточного аустенита, например в стали ШХ15 [64], было взято изделие, подвергнутое закалке и последующей обработке холодом при -70 °С. Градуировку дифференциального прибора производят обычно по изделиям, прошедшим различную термическую обработку и имеющим различное количество остаточного аустенита. Градуировка заключается в определении взаимосвязи между разницей в содержании остаточного аустенита в изделиях и показаниями дифференциального магнитного прибора [64].

Использование дифференциального магнитного прибора для определения в сталях небольших количеств остаточного аустенита требует более строгой аттестации стандартного

образца (лучше всего использовать другие методики определения количества остаточного аустенита в стандартном образце).

В настоящее время используется дифференциальный магнитный прибор [69], основное отличие которого заключается в том, что в среднюю часть ярма встроена не подвижная рамка, а феррозонд. Кроме того, в приборе в качестве стандартного образца допускается использование не самой детали, а ее «магнитного эквивалента» [70, 71]. Чаще всего магнитный эквивалент подбирается из той же стали, что и контролируемое изделие. Выбор стандартного образца или магнитного эквивалента должен осуществляться в соответствии с требованиями, изложенными выше.

В приборах последних конструкций предусмотрено измерение двух и более магнитных характеристик; так, одновременное измерение намагниченности насыщения и коэрцитивной силы на закаленных изделиях из заэвтектидных (подшипниковых) сталей позволяет судить не только о количестве остаточного аустенита в стали, но и о степени недогрева или перегрева при закалке. Например, в дифференциальных измерителях магнитных характеристик [72] предусмотрено измерение трех магнитных характеристик: B_s , B_r , H_c – в полуавтоматическом режиме по заданной программе контроля. Прибор дает возможность осуществления от 1 до 8 циклов магнитной подготовки.

Для определения количества остаточного аустенита в рабочих валках холодной прокатки в ЦНИИТМАШе разработан специальный прибор [73]. В качестве намагничивающего устройства используют переносный электромагнит специальной конструкции, с помощью которого замыкают испытуемый участок валка. В намагничивающую обмотку подается мощный импульс тока, получаемый разрядом конденсаторов большой емкости. Выделяемая мощность в импульсе 10 кВт.

Импульс магнитного потока в сердечнике электромагнита создает в индукционной обмотке импульс ЭДС индукции, который фиксируется при помощи измерительного устройства. Предусмотрено размагничивание участка изделия, на котором производили измерение. Прибор градуируется по валкам с известным количеством остаточного аустенита и может быть использован при определении количества остаточного аустенита. Использование импульсного намагничивания ограничивает зону контроля глубиной проникновения импульсного поля в металл.

В литературе [20, 26, 31, 74] описаны различные схемы электроиндуктивного определения остаточного аустенита. Погрешность этих методов относительно велика, поскольку помимо чувствительности к фазовому составу они чувствительны и к структурному состоянию стали. Однако при небольших колебаниях структурного состояния данные методы в силу своей экспрессности широко распространены при оценке содержания остаточного аустенита в инструментальных сталях, особенно в концевом режущем инструменте [74].

В сталях с большим количеством остаточного аустенита для определения его количества успешно используются приборы пондеромоторного типа, основанные на измерении силы отрыва постоянного магнита от испытуемого изделия [33, 75]. Широко распространено в практике фазового магнитного анализа определение небольших количеств ферромагнитной фазы в неферромагнитной матрице, например количества α -фазы в сталях аустенитного класса. Для этих целей также могут быть использованы методы регистрации намагниченности в очень сильных магнитных полях, электроиндуктивные, пондеромоторные методы, а также феррозондовые α -фазометры [44, 76–78].

7. Методы выявления ферромагнитных компонентов в неферромагнитной матрице

В современном энергетическом и химическом машиностроении, в ракетной технике и самолетостроении применяются парамагнитные сплавы, в которых в процессе отклонений от технологий производства или эксплуатации могут появляться ферромагнитные компоненты (фазы). Выявить их по измерению намагниченности насыщения довольно затруднительно в

силу небольшого относительного объема. Для изучения механизмов зарождения этих фаз используют более чувствительные магнитные методики, включающие измерение магнитной восприимчивости (проницаемости), например с помощью магнитных весов.

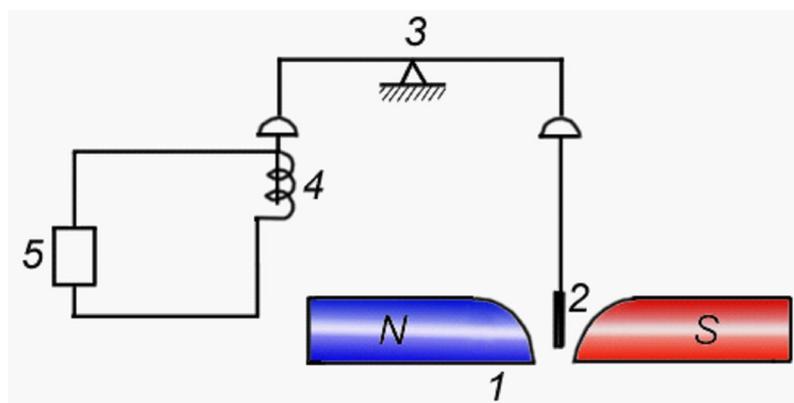


Рис. 14. Схема установки для измерения магнитной восприимчивости:
1 – электромагнит; 2 – образец; 3 – опора весов; 4 – катушка с сердечником;
5 – измерительное устройство уравнивания весов

На рис. 14 представлена схема установки для измерения магнитной восприимчивости. Образец 2, закрепленный к одному из коромысел весов 3, размещен в межполюсном пространстве электромагнита 1 с неоднородным полем. Градиент магнитного поля dH/dx создается за счет специальной конструкции полюсов электромагнита. Под действием этого поля парамагнитный образец 2 объемом v втягивается (диамагнитный выталкивается) в межполюсное пространство. Сила (F), действующая на образец, компенсируется пондеромоторной силой взаимодействия сердечника с магнитным полем катушки 4. Проградуировав соответствующим образом установку, можно по величине тока в компенсирующей катушке 5 оценить величину магнитной восприимчивости в соответствии с формулой

$$F = \chi V H \frac{dH}{dx}. \quad (23)$$

Этот метод позволяет выявлять образование небольших количеств ферромагнитных фаз в неферромагнитных материалах, например α -фазы в аустенитных сплавах, или изменений в распределении карбидов в аустенитном зерне. Основными структурными составляющими аустенитных сталей являются аустенит и карбиды. Однако аустенит сталей типа 10X18H9T и 08X18H10T метастабилен. В зависимости от условий термической обработки, старения и легирования в структуре может появиться δ -фаза, возникающая вокруг карбидов хрома и титана при обеднении окружающего твердого раствора углеродом и легирующими элементами. В свою очередь структурное состояние сталей (количество α -фазы, характер её распределения, а также наличие δ -феррита) определяет склонность стали к межкристаллитной коррозии. Исследование полевых зависимостей восприимчивости на заготовках труб (рис. 15) с различным распределением карбидов (1 – образец с неоднородным распределением карбидов по телу зерна аустенита, 2 – с карбидной сеткой по границам зерен) показали, что по измерению χ можно разделить стали с различной структурой (распределением карбидной фазы). Высокие значения χ для образца, имеющего структуру в виде россыпи карбидов по телу зерна, объясняются тем, что кроме α -фазы в этом образце присутствует δ -феррит. Поскольку он может способствовать образованию хрупкой σ -фазы, снижающей коррозионную стойкость стали, то выявление этого вида брака стали – актуальная проблема.

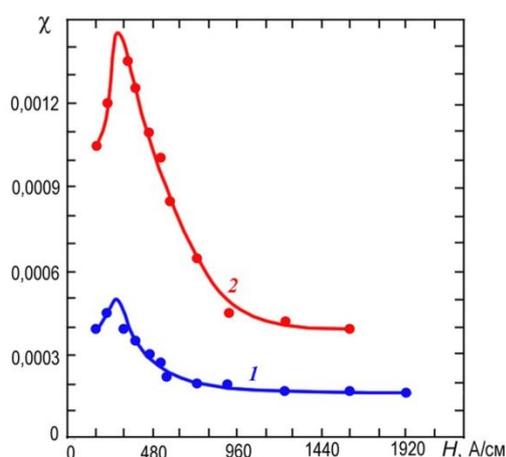


Рис. 15. Полевые зависимости магнитной восприимчивости заготовок труб из стали 10X18H9T с различным распределением карбидов. 1 – образец с неоднородным распределением карбидов по телу зерна аустенита; 2 – с карбидной сеткой по границам зерен [84]

На рис. 16 представлены результаты измерений χ на готовых трубах стали 08X18H10T двух партий. Из данных рисунка следует, что можно отделить трубы, прошедшие испытания на межкристаллитную коррозию, от бракованных труб, для которых характерны высокие значения магнитной восприимчивости.

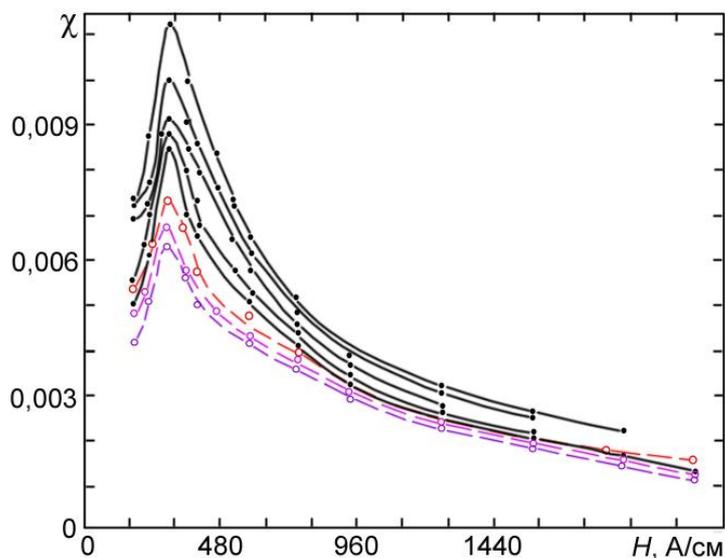


Рис. 16. Полевые зависимости магнитной восприимчивости образцов от готовых труб из стали 08X18H10T, годных и бракованных по межкристаллитной коррозии.

Черные линии – брак по межкристаллитной коррозии, *цветные линии* – годные

Пластическая деформация нержавеющей аустенитных сталей приводит к изменению их фазового состава вследствие протекания мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения. Возникающая при этом α' -фаза (мартенсит деформации) оказывает существенное влияние на механические свойства сталей, поэтому данные об образовании мартенсита деформации важны для выбора режима термической обработки изделий.

На рис. 17 приведены температурные зависимости образцов стали 08X18H10T с различной степенью деформации. С увеличением степени деформации растут значения χ , однако для всех образцов точка Кюри соответствует интервалу 640 – 650 °С, что указывает на

наличие в образцах α -фазы. Термомагнитный анализ деформированных образцов свидетельствует о частичном превращении метастабильного аустенита в мартенсит, количество которого растет с увеличением деформации. Таким образом, между величиной магнитной восприимчивости и количеством α -фазы существует определенная взаимосвязь (рис. 18), наличие которой позволяет использовать магнитные α -фазометры для определения количества мартенсита деформации [84].

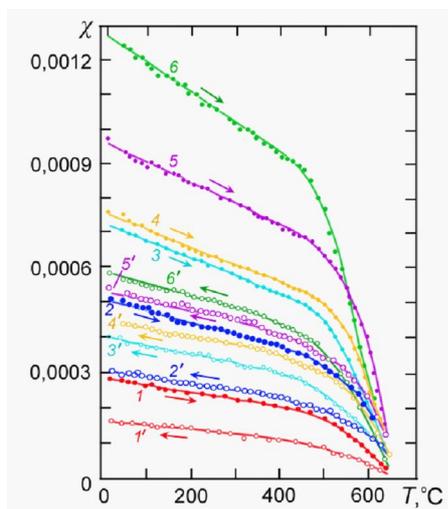


Рис. 17. Термомагнитные кривые деформированных образцов стали 08X18H10T: 1 – относительное удлинение 5 %; 2 – 20 %; 3 – 25 %; 4 – 31 %; 5 – 41 %; 6 – 43%

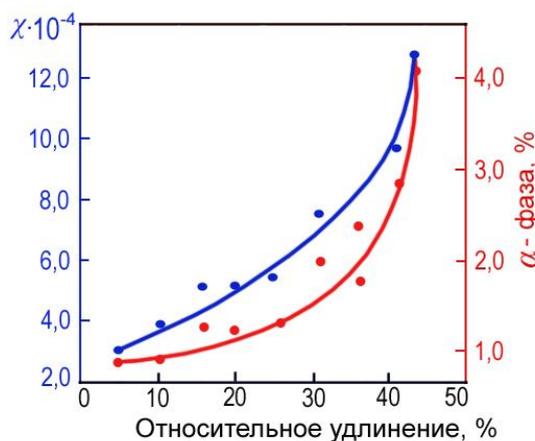


Рис. 18. Зависимость магнитной восприимчивости (синий цвет) и количества α -фазы в стали 08X18H10T (красный) от относительного удлинения

8. Контроль качества изделий из спеченных порошковых сталей

Наибольший объем конструкционных углеродистых порошковых сталей используется при изготовлении средненагруженных изделий, которые чаще всего получают путем спекания пресовок из смеси порошков исходных компонентов. Для повышения прочностных характеристик спеченные изделия иногда подвергают дополнительной термической обработке – закалке и отпуску. Структурное состояние и, следовательно, прочностные характеристики порошковых сталей отличаются от таковых в компактных сталях аналогичного химического состава, изготовленных по традиционным технологиям (литье, прокатка).

Прежде всего порошковые стали имеют остаточную пористость, которая в зависимости от требований технических условий может находиться в пределах от 3 % для высоко-

нагруженных до 30 % для малонагруженных (например пористые подшипники скольжения) изделий. Пористость оказывает существенное влияние на прочностные и физические свойства изделий, а также на процессы их термической обработки. Так, при закалке стали появление пористости сопровождается уменьшением температуры критических точек A_{C1} и A_{C3} , увеличением температуры начала мартенситного превращения, снижением теплопроводности, повышением вероятности образования локальных паровых рубашек. Всё это в результате и приводит к значительному разбросу значений твердости закаленных изделий. Оптимальной термической обработкой для средненагруженных изделий из порошковых сталей является закалка и последующий низкотемпературный отпуск. При более высоких температурах отпуска прочностные свойства пористых низколегированных сталей при весьма небольшом увеличении пластичности быстро снижаются.

Другой существенной особенностью структурного состояния порошковых сталей, полученных в результате спекания прессовок из смеси порошков исходных компонентов (например порошков железа, графита, меди и т.д.), являются неоднородности химического и фазового составов спеченных изделий от партии к партии, а также изделий в пределах одной партии и даже неоднородности в различных частях одного и того же изделия. Эти обстоятельства вынуждают расширять для порошковых сталей интервалы допусков марочного состава по содержанию некоторых химических элементов. Например, для стали СП40Н2М техническими условиями содержание углерода установлено в пределах от 0,35 до 0,5 %, в то время как для компактных сталей аналогичного химического состава интервал допуска по углероду не превышает 0,05 %.

Если материал порошков ферромагнитен, то структурные изменения, происходящие в процессе спекания, оказывают существенное влияние и на магнитные характеристики пористых ферромагнетиков.

Рассмотрим влияние пористости на магнитные и некоторые другие физические характеристики в наиболее простом случае спеченных однофазных ферромагнитных порошков железа [79].

На рис. 19 представлено изменение магнитной индукции спеченного железа в зависимости от относительной плотности ($\delta = \gamma/\gamma_0$) или пористости $p = 1 - \delta$, где ρ_0 – плотность литого железа. Кривые $B = f(\delta)$ линейно зависят от δ при $\delta > 0,6$, а также при условии, что поле, в котором производится измерение B , больше некоторого порогового значения, в данном случае $H_T > 50$ А/см. Поскольку пористость означает отсутствие соответствующего объема ферромагнетика, то магнитную индукцию насыщения B_s пористого образца железа определяем выражением

$$B_s = B_{so} - \alpha p, \quad (24)$$

где B_{so} – индукция насыщения литого железа; α – коэффициент пропорциональности, характерный для конкретного материала.

Данные представления, основанные на законе аддитивности для намагниченности насыщения, удовлетворительно описывают экспериментальные результаты, приведенные на рис. 19 а для случая $\delta > 0,6$. При измерении намагниченности насыщения (индукции) в сильных магнитных полях (область технического насыщения) получим линейную связь M_s или B_s с пористостью для всех ее значений.

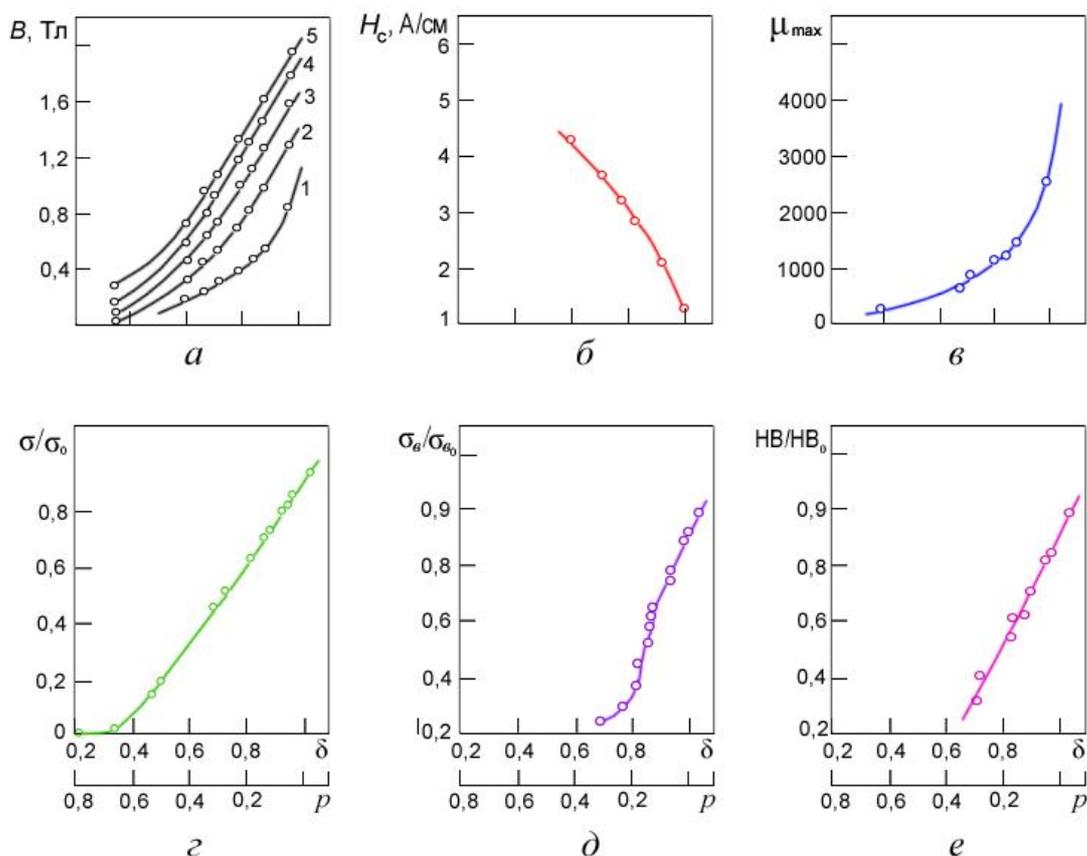


Рис. 19. Зависимости магнитной индукции B (а), коэрцитивной силы H_c (б), максимальной магнитной проницаемости μ_{\max} (в), относительных значений электропроводности (г), временного сопротивления (д) и твердости (е) от относительной плотности δ (пористости p) спеченных железных порошков. Размер частиц железного порошка 40 – 80 мкм. Индукция измерена в пермеатре в полях H , А/см:
1 – 4; 2 – 10; 3 – 50; 4 – 200; 5 – 400

При рассмотрении поведения пористого ферромагнетика в магнитных полях, меньших полей технического насыщения, необходимо учитывать действие размагничивающих полей пор, которое снижает величину действующего поля в ферромагнетике, т. е. затрудняет его намагничивание. Пусть спеченный ферромагнетик имеет относительно высокую плотность и его можно рассматривать как однородное тело со сферическими пустотами. Если пустоты достаточно удалены друг от друга, то влияние каждой из них на магнитные свойства можно рассматривать независимо от влияния остальных. При воздействии на ферромагнетик (вещество) с порами радиусом r магнитным полем H_0 магнитное поле внутри поры H_p , антипараллельное H_0 , определится выражением

$$H_p = \frac{3\mu}{1+2\mu} H_0, \quad (25)$$

где μ – магнитная проницаемость ферромагнетика. Наличие поры эквивалентно существованию магнитного диполя, расположенного в ее центре и имеющего магнитный момент M :

$$M = \frac{1-\mu}{1+2\mu} r^3 H_0. \quad (26)$$

Суммируя магнитные моменты всех пор в магнетике с учетом (25) и (26), можно записать выражение для эффективного поля H_i , действующего внутри пористого ферромагнетика с относительным объемом пор p :

$$H_i = H_0 \left(1 - \frac{3(\mu-1)}{1+2\mu} p \right), \quad (27)$$

при $\mu \gg 1$ формулу (27) можно представить выражением

$$H_i \approx H_0 \left(1 - \frac{3}{2} p \right). \quad (28)$$

Изменение коэрцитивной силы H_c в зависимости от пористости спеченного железа иллюстрирует рис. 19 б. Поскольку размер пор в спеченном железе превышает толщину доменных границ, то можно предположить, что вклад в гистерезис и коэрцитивную силу определяется механизмом, предложенным в теории включений, т. е. взаимодействием доменных стенок с замыкающими доменами около пор, при этом H_c возрастает с увеличением общей пористости:

$$H_{cp} \approx cp^{2/3}, \quad (29)$$

где c – постоянная.

При обсуждении природы коэрцитивной силы в пористых ферромагнетиках необходимо учитывать также гистерезис, обусловленный взаимодействием доменных стенок с дефектами кристаллического строения основной матрицы пористого ферромагнетика H_{co} . В некоторых случаях, например после пластической деформации или термической обработки, этот вид гистерезиса может превышать вклад в H_c , обусловленный пористостью.

Полное выражение для коэрцитивной силы пористого ферромагнетика имеет вид:

$$H_c = H_{co} + cp^{2/3}. \quad (30)$$

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 19 б для пористого железа, находятся в удовлетворительном согласии с уравнением $H_c = 0,95 + 5p^{2/3}$ (А/см).

Зависимость магнитной проницаемости от пористости можно определить исходя из (24):

$$\mu = \mu_m - \frac{a}{H} p, \quad (31)$$

где μ_m – магнитная проницаемость матрицы порошкового материала.

Выражение (31) применимо для тех значений полей, при которых индукция B линейно зависит от пористости p . На рис. 19 в представлена чувствительность максимальной магнитной проницаемости к наличию пор.

На рис. 19 г показано изменение относительной электропроводности σ/σ_0 от относительной плотности спеченных порошков железа. Видно, что зависимость $\sigma = f(\delta)$ является линейной функцией при $\delta > 0,5$. Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, которую можно описать соотношением

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{2}{3} p \right), \quad (32)$$

где σ_0 – электропроводность литого ($\delta = 1$) металла. Теоретически эта формула может быть получена из условия, что эффективное электрическое поле E_e , действующее внутри пористо-

го ферромагнетика по аналогии с магнитным полем, будет меньше приложенного поля E_0 в соответствии с формулой

$$E_e = E_0 \left(1 - \frac{3}{2}p\right). \quad (33)$$

Формула (33) справедлива при условии, что поры имеют форму сферы и достаточно удалены друг от друга.

Рассмотрим влияние пористости на механические свойства спеченных порошков. Используем ту же модель, что и при исследовании магнитных и электрических свойств, а именно, компактную матрицу, в которой равномерно распределены идентичные сферические поры. Если спеченный металл имеет высокую плотность, то влияние каждой поры можно рассматривать независимо от влияния соседних пор. Рассмотрим элементарный куб с единичным объемом, имеющий сферическую пустоту радиусом r , расположенную в его центре, тогда минимальное сечение куба равно $(1 - \pi r^2)$. Отсюда относительная пористость:

$$p = (1 - \delta) = \frac{4}{3}\pi r^3. \quad (34)$$

Предположим, что основной металл способен подвергаться пластической деформации, а приложенное напряжение распределяется по всему минимальному сечению. Тогда разрушающее напряжение (временное сопротивление σ_B) становится пропорционально минимальному сечению элементарного куба, и отношение временного сопротивления спеченного металла к временному сопротивлению литого как функцию от пористости первого можно определить по формуле

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_{B0}} = (1 - \pi r^2) = 1 - \pi \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} p^{2/3} \approx 1 - 1,21p^{2/3}. \quad (35)$$

Из рис. 19 *д* видно, что экспериментальное значение относительного временного сопротивления для спеченного железа при достаточно большой относительной плотности ($\delta > 0,8$) хорошо совпадает с теоретической кривой. Если металл в отсутствие пор имеет повышенную пластичность, то условие о перераспределении напряжений в процессе растяжения выполняется до более высоких значений пористости. До больших значений пористости в этом случае будет сохраняться и соответствие между теоретическими и экспериментальными результатами. На рис. 19 *д* нанесены экспериментальные точки, полученные при испытаниях более пластичного материала – спеченных железоникелевых порошков (30 % Ni), имеющего в литом состоянии относительное удлинение 45 % (относительное удлинение железа было 30 %). На основании полученных данных можно сделать вывод, что экспериментальные результаты совпадают с теоретической кривой до тех пор, пока пористость не превышает 0,3.

Определение теоретической зависимости твердости от пористости затруднительно, а экспериментальное изменение твердости в зависимости от пористости для спеченных порошков железа приведено на рис. 19 *е*. Зависимость $HB = f(p)$ для $p > 0,4$ ($d > 0,6$) имеет линейный ход и может быть описана выражением

$$HB = HB_0 (1-2p), \quad (36)$$

где HB_0 — твердость литого материала.

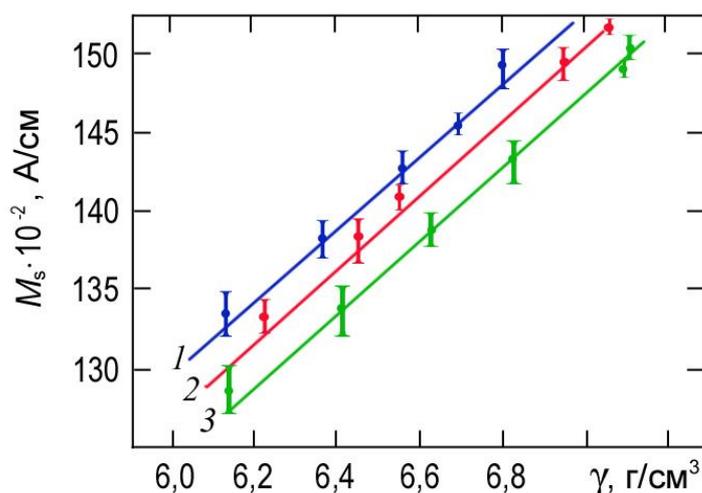


Рис. 20. Зависимости намагниченности насыщения M_s от плотности прессованных заготовок железного порошка Ж100 (1), стали ЖГр1 (2) и стали ЖГр1ДЗ (3)

Таким образом, пористость оказывает существенное влияние как на магнитные, так и на прочностные характеристики ферромагнитных материалов в широком диапазоне изменения их плотности. Общность закономерностей изменения электромагнитных и механических свойств может служить основой для неразрушающего определения структурного состояния или прочностных характеристик материала, спеченного из однофазных ферромагнитных порошков. Например, из рис. 19 следует, что по измерениям индукции или намагниченности насыщения, магнитной проницаемости, электропроводности можно определить пористость или плотность изделий из спеченных железных порошков. Поскольку предел прочности на растяжение σ_b и твердость НВ металлов, спеченных из однофазных порошков, однозначно определяются пористостью (см. рис. 19 e), то перечисленные прочностные характеристики можно косвенно определять по измерениям значений магнитных и электрических параметров.

Для повышения прочностных характеристик конструкционные порошковые стали на основе железа обычно легируют углеродом и другими химическими элементами. Легирование осуществляют чаще всего путем спекания прессовок из смеси порошков железа, порошков легирующих элементов или лигатур, причем углерод вводят в состав смеси в виде графита. Плотность прессовок в производственных условиях определяется, как правило, с помощью измерения их массы и геометрических размеров или методом гидростатического взвешивания. Оперативно плотность прессованных заготовок можно определить косвенно, измеряя магнитные характеристики.

На рис. 20 представлены результаты измерения магнитных характеристик на прессованных образцах железного порошка Ж100, сталей ЖГр1 и ЖГр1ДЗ в зависимости от плотности. Видно, что между измеренными значениями намагниченности насыщения M_s и плотностью прессовок ρ наблюдается корреляционная связь. Сравнивая зависимость $M_s(\rho)$ прессованных заготовок исследуемых сталей, можно заметить, что наиболее высокими значениями M_s (кривая 1, рис. 20) обладают заготовки из прессованного порошка железа. Это объясняется тем, что прессовки Ж100 имеют наименьшую долю неферромагнитной фазы в объеме образца по сравнению, например, с прессовками стали ЖГр1, где добавляется неферромагнитный порошок графита, или с прессовками стали ЖГр1ДЗ, в которые дополнительно введен медный порошок.

Таким образом, однозначные зависимости намагниченности насыщения от плотности прессовок могут служить физической основой для разработки методов и приборов неразрушающего магнитного контроля плотности прессования заготовок.

Магнитные, структурные и прочностные характеристики порошковых конструкционных сталей и сплавов на основе железа, легированных другими химическими элементами, отличаются от аналогичных характеристик спеченных однофазных порошков железа. Наиболее часто встречающимся видом брака изделий из порошковых конструкционных сталей является брак по плотности и содержанию “связанного” углерода. Поскольку эти два параметра определяют прежде всего качество спекания, то рассмотрим их влияние на магнитные, прочностные и другие физические характеристики ряда конструкционных порошковых сталей.

На рис. 21, 22 приведены результаты изменения намагниченности насыщения M_s , коэрцитивной силы H_c , удельного электросопротивления ρ , модуля упругости E при вариациях пористости P для порошковой стали 30НМ. Вариации пористости осуществлены в интервале 6 – 14 %, содержания углерода – в интервале 0,1 – 0,4 мас. %, что несколько превышает допустимые интервалы по этим параметрам, определяемые техническими условиями для данной марки стали. Видно, что рассмотренные физические характеристики по мере увеличения пористости изменяются монотонно и, следовательно, в принципе их можно использовать для косвенного определения пористости в спеченных изделиях. Наибольшей чувствительностью к изменению пористости обладает модуль упругости ($a_n = 0,30$), далее следует удельное электросопротивление ($a_n = 0,25$), затем намагниченность насыщения и коэрцитивная сила ($a_n = 0,14$ и $0,12$ соответственно) (табл. 1). Однако рекомендации по использованию методов косвенного определения пористости можно дать лишь после оценки влияния на измеряемые физические характеристики содержания углерода в сталях, поскольку в производственных условиях возможны значительные неконтролируемые колебания химического состава спеченных сталей по углероду. В частности, для порошковой стали 30НМ техническими условиями допускаются отклонения содержания “связанного” углерода в пределах 0,25 – 0,40 % С.

На рис. 21, 22 показаны зависимости исследуемых физических характеристик от содержания “связанного” углерода. Наименьшей чувствительностью к вариациям его содержания обладает модуль упругости ($a_c = 0,011$), несколько большей – намагниченность насыщения ($a_c = 0,018$) и на порядок более высокую чувствительность имеют коэрцитивная сила ($a_c = 0,59$) и удельное электросопротивление ($a_c = 0,11$).

Известно, что железографитовые порошковые стали после спекания имеют перлитно-ферритную структуру, а количество перлитной составляющей зависит от содержания углерода в стали. В магнитном отношении перлит является более “жесткой” фазой, чем феррит, поэтому коэрцитивная сила H_c растет по мере увеличения содержания углерода (рис. 22з). Аналогичные зависимости $H_c(C)$ наблюдаются и для железографитовых сталей с добавками меди, однако значения H_c в целом выше у сталей с более высоким содержанием меди.

Таблица 1 – Значения коэффициентов a нормированных уравнений регрессии для зависимостей исследуемых физических величин от пористости (a_n) и содержания “связанного” углерода (a_c) порошковой стали 30НМ

Физический параметр	a_n	a_c	a_n/a_c	a_c/a_n
Модуль упругости E	0,32	0,011	29	0,03
Намагниченность насыщения M_s	0,14	0,018	8	0,125
Удельное электросопротивление ρ	0,25	0,11	2,3	0,43
Коэрцитивная сила H_c	0,12	0,59	0,2	5

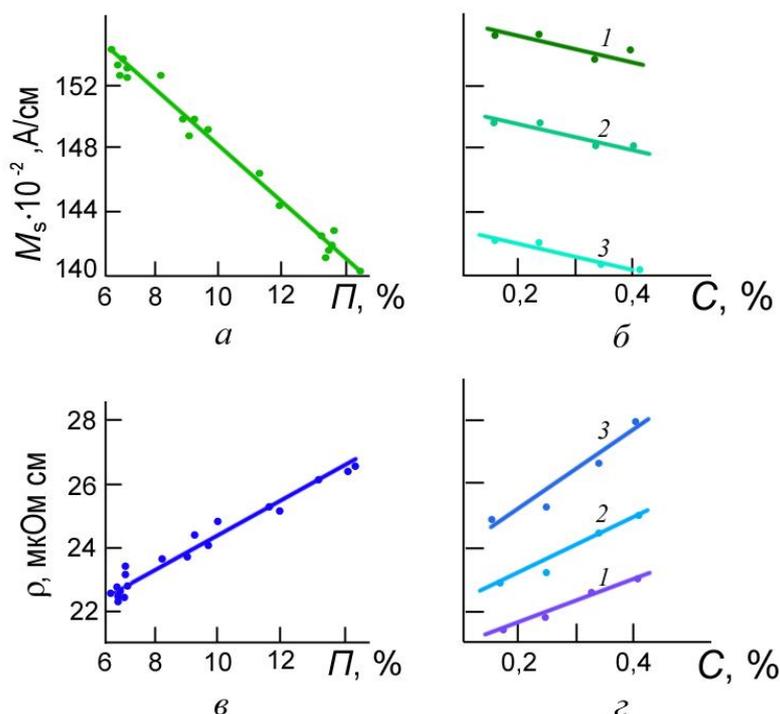


Рис. 21. Изменение намагниченности насыщения M_s и удельного сопротивления ρ образцов порошковой стали 30НМ в зависимости от пористости (a, v) и содержания углерода ($б, z$). Здесь и на рис. 22: $a, б$ – содержание углерода 0,32%, пористость, %: 1 – 7; 2 – 10; 3 – 14

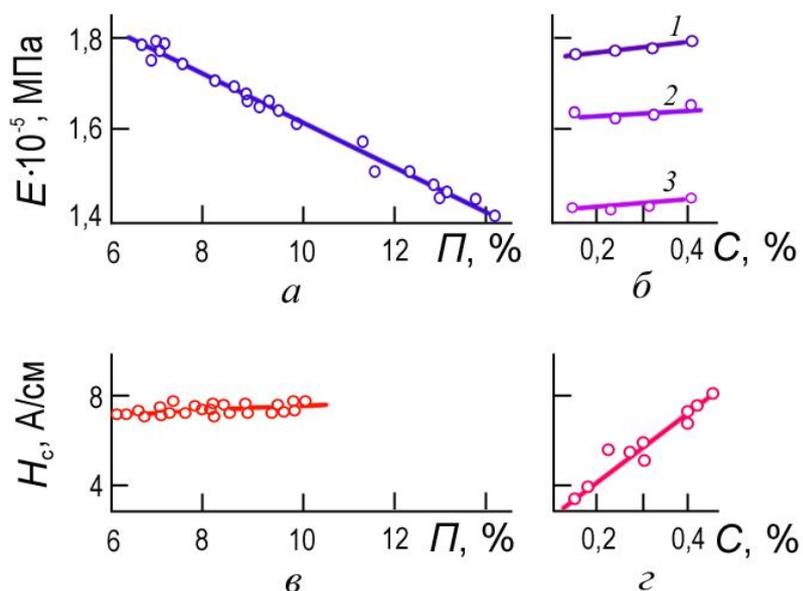


Рис. 22. Изменение модуля упругости E ($a, б$), коэрцитивной силы H_c (v, z) стали 30НМ в зависимости от пористости (a, v) и содержания углерода ($б, z$); v – содержание углерода 0,4 %; z – пористость 8 %

Другие исследуемые физические характеристики: намагниченность насыщения M_s , удельное электрическое сопротивление ρ , модуль упругости E , как это следует из рис. 21 и 22, зависят главным образом от плотности и незначительно – от содержания углерода в сталях. Так, намагниченность насыщения M_s линейно возрастает по мере увеличения

плотностей сталей в связи с сокращением объема незаполненных металлом пор. Намагниченность насыщения по мере роста содержания углерода исследуемых сталей (рис. 21 б) уменьшается в связи с тем, что часть атомов железа связывается в слабомагнитную фазу карбидов железа, объем которой возрастает с увеличением содержания углерода. Удельное электросопротивление ρ с увеличением плотности сталей падает.

Контроль структурного состояния спеченных углеродистых сталей по измерениям одной физической характеристики возможен с высокой достоверностью лишь при условии, что ее чувствительность высока к одному параметру, например к пористости, и низка к другому, например к содержанию углерода. С этой точки зрения наиболее подходящими для неразрушающего контроля пористости (плотности)* спеченных изделий являются методы измерения модуля упругости ($a_n/a_c = 29$), намагниченности насыщения ($a_n/a_c = 8$), а для определения содержания “связанного” углерода – метод измерения коэрцитивной силы. Метод измерения удельного электросопротивления для контроля использовать затруднительно, так как его чувствительность к пористости и к содержанию углерода примерно одинакова.

Таким образом, исследуемые физические характеристики определяются, хотя и в разной степени, как плотностью, так и содержанием “связанного” углерода. В некоторых случаях, когда один из структурных параметров стали в процессе производства является более или менее стабильным, например плотность, возможен однопараметровый неразрушающий контроль спеченных изделий по содержанию углерода с помощью измерения величины коэрцитивной силы. В условиях стабильности содержания углерода возможен однопараметровый неразрушающий контроль плотности спеченных изделий по измерениям намагниченности насыщения.

На рис. 21 и 22 видно, что изменения многих физических характеристик в сравнительно широких интервалах изменения пористости и содержания углерода носят линейный характер. Отсюда вытекает, что если выбрать две такие физические характеристики, одна из которых зависит в основном от пористости P (плотности), а вторая – от содержания углерода, то по их измерению можно определять раздельно пористость и содержание углерода в спеченных сталях.

Возможности двухпараметрового способа магнитной структуроскопии на примере спеченной порошковой стали 40Н2М иллюстрирует рис. 23, отражающий взаимосвязи между магнитными характеристиками: коэрцитивной силой H_c , намагниченностью насыщения M_s и структурными параметрами – пористостью P и содержанием “связанного” углерода C .

Аналогичные зависимости наблюдаются и для других марок сталей. На рис. 24 представлена взаимосвязь между магнитными характеристиками H_c , B_s , измеренными с помощью дифференциального магнитного структуроскопа (ДМС), и структурными параметрами и пористостью “связанного” углерода порошковой стали ЖГрД2,5К0,8, используемой для изготовления самосмазывающихся подшипников. По величине коэрцитивной силы (тока размагничивания) судят о структурном состоянии стали, а по величине индукции насыщения – о пористости изделия [80–83].

* Пористость P связана с плотностью соотношением $P = (\gamma_0 - \gamma/\gamma_0)100\%$, где $\gamma_0 \approx 7,8 \text{ г/см}^3$ – плотность компактной стали аналогичного химического состава.

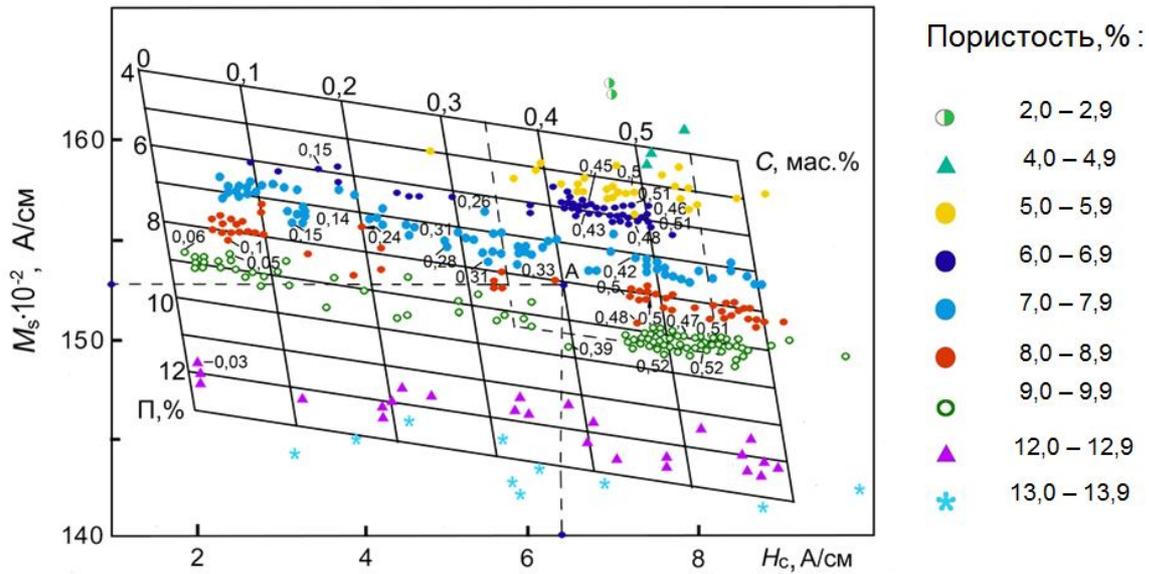


Рис. 23. Взаимосвязь между магнитными характеристиками (M_s и H_c) и свойствами спеченных сталей (P и $C\%$), легированных никелем (2 мас. %) и молибденом (1 мас. %). Цифрами около точек обозначено содержание углерода, по данным химического анализа.

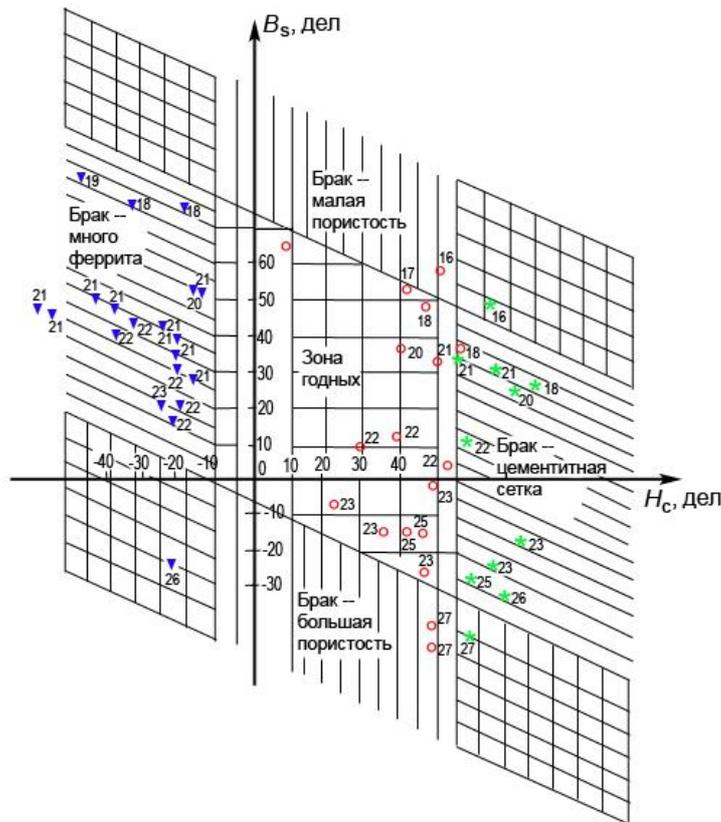


Рис. 24. Показания дифференциального магнитного прибора для изделий, имеющих различное структурное состояние и пористость

Экспериментальные результаты нанесены на рис. 24 в виде наклонного к оси абсцисс параллелограмма, в котором линии с одинаковыми значениями пористости идут параллельно друг другу под небольшим углом относительно оси абсцисс, а линии, соответствующие оди-

наковым микроструктурам, – параллельно друг другу и оси ординат. Рис. 24 иллюстрирует “параллелограмм годности” изделий при непосредственном измерении на дифференциальном магнитном приборе. “Параллелограмм годности” соответствует деталям, имеющим структуру пластинчатого перлита с содержанием феррита до 50 % и пористостью в диапазоне 17 – 25 %. Ниже “параллелограмма годности” попадают изделия с пористостью более 25 %, а выше – с пористостью менее 17 %. С левой стороны параллелограмма попадают изделия с завышенным содержанием феррита, а справа – с наличием цементитной сетки.

Таким образом, двухпараметровые методы магнитной структуроскопии позволяют по измерению двух магнитных характеристик – H_c и M_s – определять плотность и содержание “связанного” углерода спеченных изделий, т. е. оценить качество их спекания. Приборы, реализующие этот метод, например ДМС, позволяют экспрессно, в течение нескольких секунд измерить магнитные характеристики и, следовательно, в случае необходимости, обеспечить сплошной неразрушающий контроль спеченных изделий.

Для создания необходимого уровня прочностных свойств среднеуглеродистые порошковые конструкционные стали, как и традиционные компактные стали, подвергают термической обработке – закалке и отпуску. Особенности структурного состояния порошковых сталей – остаточная пористость, неоднородности химического состава по углероду и другим легирующим элементам – являются причиной значительного разброса физико-механических характеристик термообработанных спеченных изделий, что может приводить к браку готовой продукции.

Для контроля качества порошковых сталей после закалки также можно использовать два параметра. Плотность оказывает наиболее сильное влияние на M_s , а содержание углерода, наоборот, более значительно влияет на H_c и незначительно – на величину M_s . Следовательно, для целей неразрушающего контроля термически отработанных изделий необходимо строить графики, подобные приведенным на рис. 23, которые связывали бы магнитные и структурные параметры закаленных сталей. По аналогии с “параллелограммом годности” для образцов спеченной стали, в осях M_s , H_c , HRC, γ , построен “параллелограмм годности” для закаленных образцов этой же стали (рис. 25).

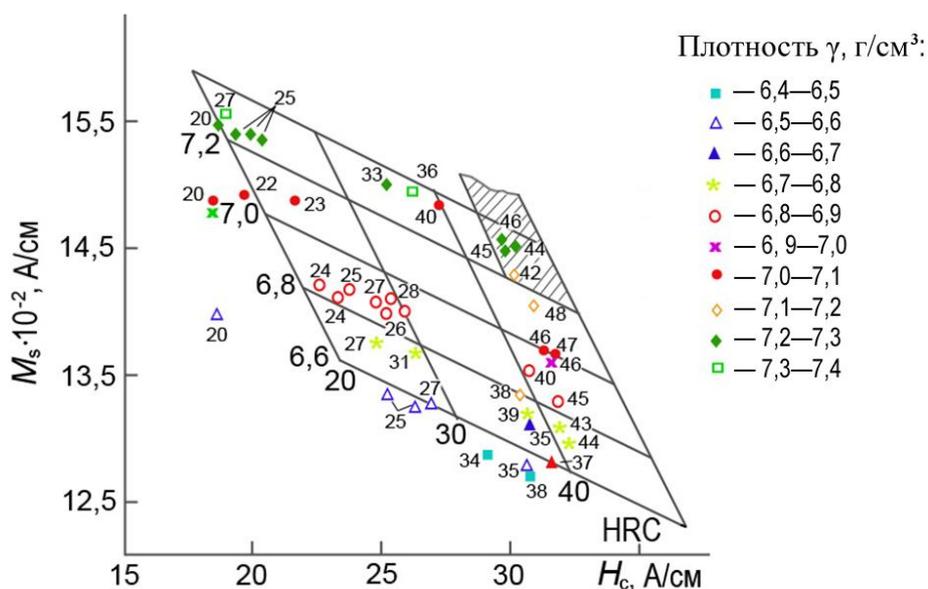


Рис. 25. Взаимосвязь магнитных характеристик (M_s и H_c) со свойствами спеченных сталей (плотностью и твердостью) в состоянии после закалки. Цифры около точек обозначают среднее значение твердости образцов

Значительный разброс экспериментальных точек связан с особенностями структурного состояния порошковых сталей, в частности с неравномерным распределением углерода в различных частях одного и того же образца, в различных образцах одной и той же партии. Кроме того, сказывается и различный характер влияния пористости (плотности) на твердость и коэрцитивную силу: пористость как таковая повышает H_c и снижает HRC. Тем не менее график на рис. 25 дает принципиальную возможность по измерению двух магнитных характеристик – намагниченности насыщения и коэрцитивной силы – определить плотность и твердость закаленных изделий. Предположим, что по техническим условиям деталь должна иметь плотность не менее $7,2 \text{ г/см}^3$ и твердость от 44 до 50 HRC. Тогда техническим требованиям будут удовлетворять детали, магнитные характеристики которых лежат в заштрихованной области. В случае, если технология гарантирует хорошую стабильность плотности деталей, качество закалки можно осуществлять по измерению одной магнитной характеристики – коэрцитивной силы. Поскольку время измерения магнитных характеристик даже на приборах ручного контроля (например на приборе ДМС) составляет 3 – 5 с, то предлагаемым методом может быть осуществлен оперативный контроль качества закалки изделий из спеченных углеродистых сталей.

Порошковые углеродистые стали, так же как и компактные, после закалки имеют высокие внутренние напряжения, что существенно снижает их вязкостные и пластические свойства. Оптимальный комплекс прочностных свойств формируется после отпуска закаленных сталей. В отличие от литых сталей пористость оказывает дополнительное влияние на магнитные и прочностные свойства. Она слабо влияет на коэрцитивную силу и сильно на твердость закаленной стали после отпуска (особенно для случая низкотемпературного отпуска). Это обстоятельство снижает достоверность магнитного контроля качества отпуска порошковых сталей. Поэтому магнитный неразрушающий контроль структурного состояния и прочностных характеристик на конечной стадии изготовления изделий, т. е. после закалки и низкотемпературного отпуска, представляет большие трудности, если неизвестно структурное состояние этих изделий по плотности и содержанию углерода на стадии спекания. Для исключения брака готовой продукции после закалки и низкотемпературного отпуска можно рекомендовать следующее.

1. Магнитный двухпараметровый метод контроля структурного состояния изделий по плотности и содержанию углерода после спекания по измерениям величин коэрцитивной силы и намагниченности насыщения.
2. Контроль структурного состояния изделий после закалки по измерению величины коэрцитивной силы.

9. Магнитные свойства и методы контроля изделий из порошковых вольфрамкобальтовых сплавов

Для обработки высокопрочных материалов используют вольфрамкобальтовые твердые сплавы, изготавливаемые по технологии порошковой металлургии на основе карбидов переходных металлов (вольфрама, титана, ниобия, тантала, молибдена). Износостойкость и режущие свойства инструмента определяются химическим составом, способом изготовления и чистотой исходного порошка, а также условиями спекания твердых сплавов.

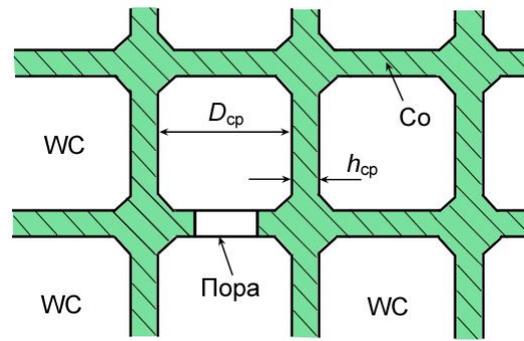


Рис. 26. Модель структуры твердых сплавов

Спеченные вольфрамокобальтовые сплавы представляют собой конгломераты твердых тугоплавких частиц карбида вольфрама, сцементированных (связанных) легкоплавкой пластичной прослойкой кобальта. Твердость сплава обеспечивается присутствием в нем карбида вольфрама (WC) или других карбидов. Прочность твердых сплавов определяется в прежде всего составом и структурным состоянием связующей кобальтовой прослойки.

В реальных сплавах содержание кобальта обычно не превышает 20 – 25 мас. %, а структура сплавов представляет смесь двух фаз – карбида вольфрама и γ -фазы (твердого раствора вольфрама и углерода в кобальте). Структуру среднекобальтовых твердых сплавов можно представить как кобальтовую матрицу, в которой расположены частицы (зерна) карбида вольфрама, средний размер которых лежит для большинства сплавов в пределах 1–5 мкм. Изменением соотношения фаз, а также состояния их структуры, можно в широких пределах варьировать прочностные характеристики сплавов.

Важная роль в формировании физических свойств сплавов принадлежит цементирующей кобальтовой прослойке и, в частности, такому ее параметру, как толщина. Зная концентрацию кобальта и средний размер карбидных зерен, можно вычислить величину средней толщины кобальтовой прослойки h_{cp} . Предположив, что карбидные зерна имеют форму куба и окружены кобальтовой прослойкой, как это показано на рис. 26, для h_{cp} в первом приближении получим

$$h_{cp} = \frac{D_{cp}\gamma_{wc}}{3\gamma_{Co}} \left(\frac{Co}{1-Co} \right), \quad (37)$$

где D_{cp} – средний размер зерна карбидных зерен; γ_{wc} – плотность карбида вольфрама; γ_{Co} – плотность кобальта; Co – концентрация кобальта, мас. %.

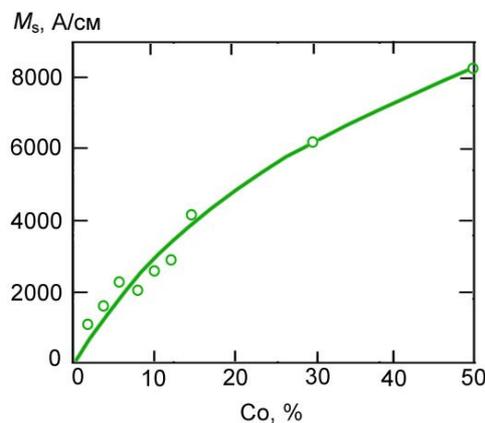


Рис. 27. Зависимость намагниченности насыщения от содержания кобальта

Магнитные и электрические свойства, как и прочностные свойства твердых сплавов, во многом определяются структурным состоянием кобальтовой связи. Содержание кобальта в твердых сплавах можно определить по изменению намагниченности насыщения. Значение намагниченности насыщения M_s находится в прямой зависимости от содержания кобальта в сплавах (рис. 27).

Одна из гипотез магнитного гистерезиса твердых сплавов состоит в том, что кобальтовую прослойку между зёрнами карбида вольфрама можно рассматривать как ферромагнитную пленку переменной толщины с периодом, примерно равным среднему размеру зёрен карбидов (см. рис. 26). Полный гистерезис при перемагничивании такой пленки обусловлен двумя причинами: градиентом толщины пленки (H_{ch}) и взаимодействием доменных стенок с дефектами кристаллического строения кобальтовой прослойки (H_{cm}). Коэрцитивную силу такой пленки можно представить в виде

$$H_c = H_{ch} + H_{cm} = 4,2\sqrt[3]{A^2/M_s} h^{-4/3} \frac{dh}{dx} + H_{cm}, \quad (38)$$

где A – константа обменного взаимодействия; M_s – намагниченность насыщения; h – толщина пленки; $\frac{dh}{dx}$ – градиент толщины пленки. Если в первом приближении считать, что величина $\frac{dh}{dx}$ для различных твердых сплавов примерно одинакова, то выражение (38) можно привести к виду

$$H_c = a + bh^{-4/3}, \quad (39)$$

где a и b – постоянные, которые можно найти из зависимости $H_c = f(h)$, построенной по экспериментальным данным для сплавов с различным содержанием кобальта и размерами карбидных зёрен (рис. 28). Видно, что экспериментальные значения H_c для сплавов с различной толщиной кобальтовой прослойки удовлетворительно описываются прямой линией, вычисленной по формуле (39).

Отрезок a , отсекаемый прямой $H_c = f(h)$ на оси ординат, определяет H_{cm} – долю гистерезиса кобальтовой прослойки, обусловленного дефектами кристаллического строения, микронапряжениями и т. д.

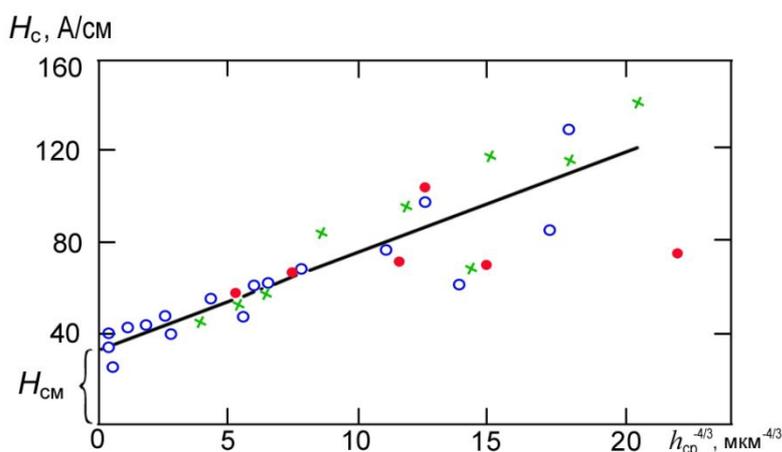


Рис. 28. Зависимость коэрцитивной силы от средней толщины кобальтовой прослойки $h_{cp}^{-4/3}$ для ряда твердых сплавов

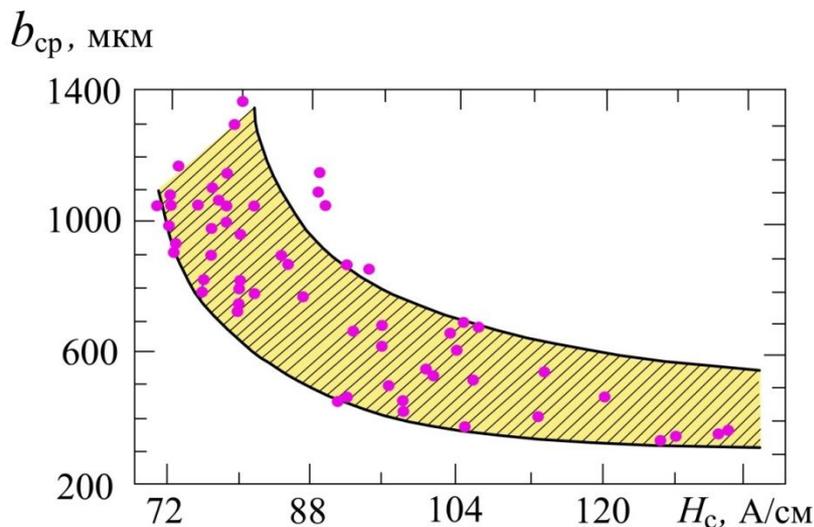


Рис. 29. Средняя ширина фаски износа для более чем 50 образцов твердого сплава разной величины и формы в зависимости от коэрцитивной силы при резании стали У7 в течение 25 мин. Скорость резания $V_{cp}=120$ м/мин; сечение стружки $b_{cp} \times S = 1,5 \times 0,25$ мм²; передний угол заточки резца 10°

Из рис. 28 следует, что $H_{cm} \approx 30$ А/см. Необходимо отметить, что величина H_{cm} кобальтовой прослойки не является строго постоянной и зависит в некоторых пределах от ее дефектности, содержания углерода, внутренних напряжений. По тангенсу угла наклона прямой находят коэффициент b . Тогда выражение (39) для коэрцитивной силы можно представить в виде

$$H_c = 30,2 + 3,76h^{-4/3} \text{ (А/см)} \quad (40)$$

или, учитывая (37),

$$h_{cp} = 30,2 + 3,75 \frac{D_{cp} \gamma_{WC}}{3\gamma_{Co}} \left(\frac{Co}{1-Co} \right). \quad (41)$$

Здесь D_{cp} и h даны в микрометрах.

Таким образом, коэрцитивная сила твердых сплавов определяется, по-видимому, несколькими причинами: коэрцитивностью за счет взаимодействия доменных стенок с дефектами кристаллического строения, а также с полями упругих напряжений и микроискажениями кобальтовой фазы и коэрцитивностью за счет градиента толщины кобальтовой прослойки.

Поскольку структурные изменения в твердых сплавах влияют как на прочностные, так и на магнитные свойства, то можно предположить, что по магнитным свойствам можно оценивать не только твердость, предел прочности на изгиб, но и специальные эксплуатационные свойства, например стойкость металла при резании. На рис. 29 представлены кривые износа при резании для сплава (10 %Co, 75 %WC и 15 % (TiC, TaC, NbC)), из которых следует, что пластины с меньшей коэрцитивной силой имеют высокую степень износа.

Зависимость между шириной фаски износа b_{cp} режущей кромки и величиной H_c можно выразить в аналитической форме:

$$b_{cp} = aH_c^n, \quad (42)$$

где α и n параметры, которые, кроме всего прочего, зависят от условий испытания (углов заточки инструмента, скорости подачи, глубины резания и т. д.).

Качество и эксплуатационные характеристики твердых сплавов во многом зависят от содержания кобальта в сплаве. Пондеромоторный метод определения содержания кобальта в сплавах основан на измерении силы отрыва постоянного магнита от поверхности изделия. На рис. 30 представлен градуировочный график показаний прибора, реализующего этот метод. При контроле необходимо предварительное размагничивание изделий. Величина отклонений от среднего значения на образцах составляет 4 %, что связано с наличием в сплавах пор, посторонних ферромагнитных примесей, а также с тем, что некоторая часть кобальта может находиться в неферромагнитных соединениях и фазах.

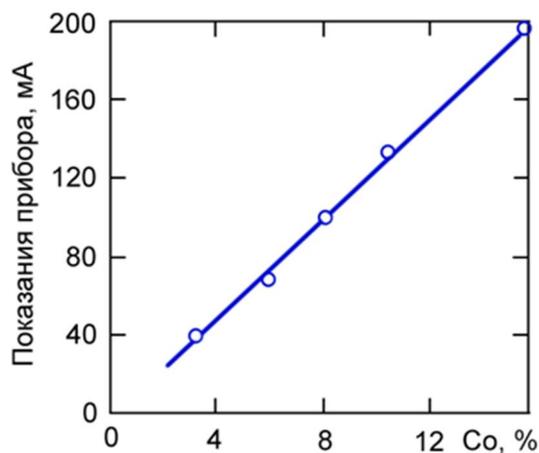


Рис. 30. Зависимость показаний прибора, пропорциональных силе отрыва постоянного магнита от испытываемых изделий, от содержания кобальта

Величина зерна WC-фазы в пределах 1–20 мкм не оказывает заметного влияния на показания приборов. Погрешность метода оценивается в 6 %.

Выше было показано, что магнитные гистерезисные свойства твердых сплавов определяются главным образом структурным состоянием ферромагнитной кобальтовой прослойки, а величина H_c сильно зависит от содержания кобальта и углерода в сплаве, размера карбидных зерен и т. д. По ГОСТ 3882–74 твердые сплавы подразделены на ряд марок. Каждой марке соответствуют сплавы с определенным содержанием кобальта и определенным средним размером карбидных зерен. Это обстоятельство облегчает задачу контроля структурного состояния твердых сплавов по величине их коэрцитивной силы. Техническими условиями ТУ–18–19–127–74 определены интервалы значений, в пределах которых должна находиться величина H_c сплавов, прочностные характеристики которых определены ГОСТ 218–74 и 219–74 (см. табл. 2).

Для контроля могут быть использованы коэрцитиметры типа КТС-1, предназначенные для полуавтоматического измерения коэрцитивной силы твердых сплавов в разомкнутой магнитной цепи [79, 84, 85].

Практика эксплуатации коэрцитиметров показывает, что с их помощью удается успешно контролировать перегрев изделий при спекании, а также другие нарушения технологического процесса, которые вызывают отклонение структурного состояния твердых сплавов от нормы. Возможность оперативного контроля структурного состояния сплавов с помощью измерения H_c позволяет в случае необходимости осуществить корректировку процесса спекания, что уменьшает выпуск бракованной продукции.

Таблица 2 – Значения коэрцитивной силы некоторых твердых сплавов согласно требованиям ТУ-48-19-127-74

Марка сплава	H_c , А/см	Марка сплава	H_c , А/см
ВК3-М	185–230	ВК15	55–95
ВК3	120–150	ВК20	50–80
ВК4	105–145	Т30К4	110–175
ВК6-ОМ	225–280	Т15К6	95–150
ВК6-М	155–200	Т14К8	80–135
ВК6	105–150	15К10	70–110
ВК6-В	60–80	15К12	50–70
ВК8	80–145	117К12	50–80
ВК10	65–100	ТТ10К8-В	80–110

Таким образом, фазовый магнитный анализ, основанный на измерении структурно-нечувствительных характеристик ферромагнитных материалов, широко используется не только в исследовательской практике при решении задач физического металловедения, но и при неразрушающем определении фазового состава и пористости в промышленных изделиях. Сочетание при контроле фазочувствительных и структурно-чувствительных магнитных параметров позволяет определить качество спекания изделий порошковой металлургии.

Литература

1. Вонсовский С. В. Магнетизм. – М. : Наука, 1971. – 1032 с.
2. Белов К. П. Магнитные превращения. – М. : Физматгиз, 1959. – 259 с.
3. Марголин Ю. М., Сачавский А. Ф. Исследование аустенитных сталей магнитным методом // Заводская лаборатория. – 1952. – № 4. – С. 447–452.
4. Сиголаев С. Я. Термопарамагнитный анализ фазовых превращений в аустенитной стали // Физико-химические исследования металлов : сб. науч. трудов. – М. : Машгиз, 1953. – С. 5–15.
5. Энтин С. Д. Изучение влияния пластической деформация на фазовые превращения в аустенитных сталях по парамагнитным свойствам // Физико-химические исследования металлов : сб. науч. трудов. – М. : Машгиз, 1953. – С. 16–28.
6. Гинцбург Я. С., Марголин Ю. М., Сачавский А. Ф. Физические методы изучения медленно протекающих превращений в высоколегированной стали // Заводская лаборатория. – 1956. – № 9. – С. 1046–1052.
7. К методике определения малых содержаний альфа-фазы в аустенитных сталях / В. Л. Смежной, Ф. Д. Мирошниченко, В. Г. Каниболоцкий, А. И. Столяренко // Заводская лаборатория. – 1970. – № 9. – С. 1083–1086.
8. Влияние магнитного момента парамагнитной матрицы на определение низких содержаний α -фазы в аустенитных сталях / В. Л. Снежной, Ф. Д. Мирошниченко, В. Г. Каниболоцкий, Г. А. Охромий // ФММ. – 1970. – Т. 30, вып. 2. – С 363–366.
9. Золотаревский И. В., Снежной В. Л. О возможности определения магнитной восприимчивости парамагнитной матрицы, содержащей ферромагнитные включения // Заводская лаборатория. – 1978. – № 7. – С. 822–824.
10. Variation of Magnetic Susceptibility in the Aging of β -Titanium Alloys Alloyed with Manganese, Vanadium, and Molybdenum / M. N. Mikheev, M. M. Belenkova, R. N. Vitkalova, O. A. Elkina // The Soviet Journal of Nondestructive Testing. – 1981. – Vol. 17, no. 9. – P. 694–

698.

11. Gorkunov E. S. Magnetic structural-phase analysis as applied to diagnosing and evaluating the lifetime of products and structural components. Part 1 [Электронный ресурс] // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2015. – Iss. 1. – P. 6–40. – DOI: 10.17804/2410-9908.2015.1.006-040. (Дата обращения: 24.03.2015).
12. Зельдович В. И., Комаров И. Г. Дилатометрические аномалии в деформированном железоникелевом сплаве при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращениях // II Всесоюзное совещание по механизму и кинетике мартенситных превращений : тезисы докладов. – Киев, 1973. – С. 103.
13. Зельдович В. И., Комаров И. Г. Дилатометрические аномалии в деформированном сплаве Fe–Ni при $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ превращениях // *Металлофизика*. – 1974. – Вып. 24. – С. 41–45.
14. Белов К. П. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках. – М. : ГИТТЛ, 1957. – С. 112–117.
15. Еремин Н. И., Решеткина Н. А. Магнитометаллографический фазовый анализ аустенитных сталей // *Физико-механические исследования металлов : сб.* – М. : Машгиз, 1953. – С. 58–71.
16. Лашко Н. Ф., Еремин Н. И. Фазовый анализ и структура аустенитных сталей. – М. : Машгиз, 1957.
17. Преображенский А. А. Магнитные материалы и элементы. – М. : Высшая школа, 1976. – С. 58–62.
18. Геллер Ю. А., Фадюшина М. Н. О применении магнитометаллографического метода определения остаточного аустенита в структуре стали // *Заводская лаборатория*. – 1961. – № 5. – С. 562–565.
19. Лившиц Б. Г. Физические свойства сплавов. – М. : Metallurgizdat, 1946.
20. Делле В. А., Козырев Б. П. Прибор для изучения *изометрического превращения* аустенита // *Заводская лаборатория*. – 1935. – № 10. – С. 1253–1256.
21. Кузнецов А. А. Метод определения малых количеств остаточного аустенита в сталях // *Заводская лаборатория*. – 1938. – № 4. – С. 437–440.
22. Грабовский М. А., Скоробогатов В. И. Электродинамический магнитометр для определения температуры точки Кюри ферромагнитных материалов // *Заводская лаборатория*. – 1947. – № 1. – С. 52–58.
23. Воробьев В. Г. Магнитометрический метод изучения мартенситного превращения при температурах ниже нуля // *Заводская лаборатория*. – 1951. – № 1. – С. 55–63.
24. Апаев Б. А. Магнитная установка для исследования кинетики превращений в стали // *Заводская лаборатория*. – 1952. – № 1. – С. 105–108.
25. Кубышкина Т. Д., Рейнгольд И. А. Применение анизометра для изучения превращений переохлажденного аустенита // *Заводская лаборатория*. – 1952. – № 6. – С. 715–719.
26. Ривкинд А. И., Ковалев К. А. Определение относительных изменений в концентрации аустенита методом измерения магнитной индукции в области слабых полей // *Заводская лаборатория*. – 1954. – № 8. – С. 929–932.
27. Попов А. А., Шкляр Р. Ш. Об определении содержания аустенита по магнитному насыщению // *Заводская лаборатория*. – 1956. – № 6. – С. 677–685.
28. Пермьяков В. Г., Найдич Ю. В., Рыбак С. А. Дифференциальный магнитный метод исследования стали и сплавов // *Заводская лаборатория*. – 1956. – № 6. – С. 695–699.
29. Егоров Г. Е., Назаренко Г. Т., Моисеев В. П. Об оценке превращений остаточного аустенита в пружинной ленте // *Заводская лаборатория*. – 1957. – № 1. – С. 52–55.
30. Леонтьев Б. А., Спектор Я. И. Применение анизометра Акулова для изучения ступенчатого распада переохлажденного аустенита в стали // *Заводская лаборатория*. – 1957. – № 3. – С. 325–326.
31. Коткис М. А. Аустенометр с переменным магнитным полем // *Заводская лаборатория*. – 1957. – № 8. – С. 970–973.

32. Козлов К. К. Применение дифференциального магнитного метода для исследования стали в субкритическом интервале температур // Заводская лаборатория. – 1963. – № 12. – С. 1461–1463.
33. Медведев Ю. С., Томилина Т. Д. Исследование стабильности аустенита нержавеющей стали прибором пондеромоторного действия // Заводская лаборатория. – 1964. – № 3. – С. 314.
34. Белоус М. В., Васильев М. А., Черепин В. Т. Магнитометр для изучения быстро протекающих процессов // Заводская лаборатория. – 1966. – № 3. – С. 370–371.
35. Исследование изменений намагниченности ферромагнитных материалов дифференциальным методом / В. И. Солодикин, Ю. В. Белоус, Т. Н. Коледова, И. В. Сидаш // Заводская лаборатория. – 1969. – № 9. – С. 1088.
36. Апаев Б. А., Краев А. П. Магнитометрическая установка МАГ-81БА с повышенной чувствительностью измерительной схемы и автоматической регистрацией показаний // Заводская лаборатория. – 1983. – № 5. – С. 33–35.
37. Кузнецов И. А., Шабалина Е. Ф. Руководство к лабораторным занятиям по магнитным измерениям и магнитному структурному анализу. – Свердловск : Уральский госуниверситет, 1966. – 160 с.
38. Petzuch M., Stierstadt K. Die Temperaturabhängigkeit des inneren Entmagnetisierungsfactor von Nickel // Zs. angew. Phys. – 1967. – 22. – S. 484–486.
39. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. – М. : Мир, 1983. – 302 с.
40. Люличева Н. Н. Объемные изменения карбидной фазы при отпуске сталей // Физика металлов и металловедение. – 1957. – Т. 4, вып. 2. – С. 319–330.
41. Кузнецов И. А. К вопросу о процессах карбидного превращения при отпуске стали // ФММ. – 1965. – Т. 20, вып. 1. – С. 140–142.
42. Парфенов В. В., Янус Р. И. О влиянии аустенита на кривую намагничивания стали // ЖТФ. – 1948. – Т. 18, вып. 2. – С. 161–166.
43. Парфенов В. В. Исследование коммутационных кривых намагничивания сталей в области высоких магнитных полей // ФММ. – 1955. – Т. 1, вып. 3. – С. 434–440.
44. Янус Р. И. Магнитная дефектоскопия. – Москва – Ленинград : ОГИЗ, 1946. – 171 с.
45. Вонсовский С. В., Шур Я. С. Ферромагнетизм. – М. : ОГИЗ, 1948. – 816 с.
46. Акулов Н. С. Ферромагнетизм. – Москва – Ленинград : ГИТТЛ, 1939. – 187 с.
47. Яновский Б. М. Земной магнетизм. – Ленинград : Ленинградский госуниверситет, 1978. – 592 с.
48. Апаев Б. А. К сложившимся противоречиям о карбидных фазах, образующихся при отпуске углеродистой стали // ФММ. – 1960. – Т. 9, вып. 3. – С. 400–414.
49. Апаев Б. А. Процесс карбидообразования при отпуске углеродистой стали // Металловедение и обработка металлов. – 1957. – № 1. – С. 2–15.
50. Апаев Б. А. О выборе эталона при определении качества аустенита в стали магнитным методом // Заводская лаборатория. – 1953. – № 3. – С. 315–321.
51. Апаев Б. А. Фазовый магнитный анализ сплавов. – М. : Metallurgia, 1976.
52. Апаев Б. А. Методика расчета количества аустенита в системах с двумя парамагнитными фазами // Заводская лаборатория. – 1955. – № 2. – С. 168–176.
53. Геллер Ю. А. Об определении количества остаточного аустенита магнитным методом // Заводская лаборатория. – 1955. – № 2. – С. 177–181.
54. Гардин А. И. Определение остаточного аустенита в быстрорежущей стали магнитным методом // Заводская лаборатория. – 1956. – № 3. – С. 303–309.
55. Пермяков В. Г., Белоус М. В. Карбидные превращения при отпуске стали // ФММ. – 1957. – Т. 4, вып. 3. – С. 490–499.
56. Пермяков В. Г., Белоус М. В. О магнитном методе количественного карбидного анализа углеродистых сталей. I. // ФММ. – 1960. – Т. 10, вып. 2. – С. 317–320.

57. Белоус М. В., Черепин В. Т., Васильев М. А. Превращения при отпуске стали. – М. : Металлургия, 1973. – 232 с.
58. Меськин В. С. Ферромагнитные сплавы. – Москва– Ленинград : ОНТИ–НКТП, 1937. – 791 с.
59. Геллер Ю. А. Инструментальные стали. – М. : Металлургия, 1968. – 568 с.
60. Kuznetsov I. A. Thermoelectric Sensors for Testing the Quality of Materials and Parts without Destroying These // The Soviet Journal of Nondestructive Testing. – 1973. – Vol. 9, no. 1. – P. 1–6.
61. Магнитный контроль качества закалки и отпуска деталей шариковых и роликовых подшипников / М. Н. Михеев, Г. С. Томилов, М. Ф. Помухин, К. Г. Рзянкин, В. А. Уткина // Заводская лаборатория. – 1956. – № 5. – С. 549–555.
62. Магнитный метод контроля качества термической обработки подшипниковых деталей / Г. С. Томилов, М. Н. Михеев, М. Ф. Помухин, В. А. Уткина // Заводская лаборатория. – 1959. – № 4. – С. 448–453.
63. Михеев М. Н., Сурин Г. В., Томилов Г. С. Дифференциальный магнитный прибор для контроля качества термической обработки // Заводская лаборатория. – 1960. – № 11. – С. 1306–1308.
64. Магнитный контроль закалки и отпуска деталей шариковых и роликовых подшипников / М. Н. Михеев, Г. С. Томилов, К. Г. Рзянкин, М. Ф. Помухин, А. В. Уткина // Труды Института физики металлов АН СССР. – 1959. – Вып. 21. – С. 181–197.
65. Исследование дифференциального магнитного прибора с ферродатчиком / Ю. Ф. Пономарев, В. П. Табачник, Л. А. Фридман, Р. И. Янус // Труды Института физики металлов АН СССР. – 1967. – Вып. 26. – С. 143–148.
66. Штеблейн Ф., Стейниц Р. Новый аппарат с двойным ярмом для испытания магнитной стали // Заводская лаборатория. – 1935. – № 11. – С. 1370–1376.
67. Михеев М. Н., Попов Б. В. Магнитный метод контроля микроструктуры чугуновых поршневых колец // Изв. АН СССР (ОТН). – 1943. – № 3 – 4. – С. 58–67.
68. Михеев М. Н. О магнитном методе контроля валков // Материалы совещания по валкам холодной прокатки : труды Уралмашзавода. – 1963. – С. 130.
69. Magnetic Inspection of the Heat Treatment Quality of Large Bearing Parts / M. N. Mikheev, V. M. Neizvestnov, G. V. Bida, G. V. Surin, V. M. Morozova // The Soviet Journal of Nondestructive Testing. – 1977. – Vol. 13, no. 4. – P. 478–481.
70. Magnetic Heat Treatment Quality Testing of Rolls for Cold Rolling Mills / M. N. Mikheev, V. M. Morozova, V. S. Bochenkov, N. V. Remez, G. V. Surin // The Soviet Journal of Nondestructive Testing. – 1969. – July-August, no. 4. – P. 471–477.
71. Fridman L. A., Tabachnik V. P. On the Use of Artificial Standards for a Differential Magnetic Device // The Soviet Journal of Nondestructive Testing. – 1969. – July-August, no. 4. – P. 449–452.
72. Differential Measuring Instrument of Magnetic Characteristics / M. N. Mikheev, E. S. Gorkunov, A. V. Antonov, M. I. Shirobokov, V. V. Nikitin // The Soviet Journal of Nondestructive Testing. – 1982. – Vol.18, no. 12. – P. 982–984.
73. Энтин С. Д. Магнитный метод контроля качества термической обработки рабочих валков // Труды ЦНИИТМАШ. Валки холодной прокатки. Ч. I. Технология производства. – М., 1970. – С. 61–63.
74. Ланда В. А. Приборы магнитного контроля качества термической обработки инструмента из быстрорежущей стали // Новые методы контроля и дефектоскопии : сб. науч. трудов. – Киев : Гостехиздат, 1958. – С. 114–120.
75. Варламова С. С., Варламов В. И. Применение магнитного толщиномера МТ-2 для точного контроля качества термической обработки инструментальных сталей // Заводская лаборатория. – 1971. – № 3. – С. 378.

76. Приборы для неразрушающего контроля материалов и изделий. Кн. 2. : справочник. – М. : Машиностроение, 1976. – 327 с.
77. Рождественский С. М. Электромагнитные методы дефектоскопии // Современные методы контроля материалов без разрушения : сб. науч. трудов / под ред. С. Т. Назарова. – М. : Машгиз, 1961. – С. 194–563.
78. Городинский И. А. Магнитные и электрические методы испытания металлов (дефектоскопия). – Москва– Ленинград : Госпланиздат, 1940. – С. 33–120.
79. Ulyanov A. I., Gorkunov E. S. Magnetic Structural Inspection of Sintered Powder Steels (Survey) // Russian Journal of Nondestructive Testing. –1995. – Vol. 31, no.1. – P. 1–53.
80. Magnetic Testing of the Microstructure of Porous Powder Metallurgy Components / G. V. Sterkhov, V. P. Zapol'skikh, I. G. Aleksandrov, V. A. Isaev // The Soviet Journal of Nondestructive Testing. – 1974. – Vol. 10, no. 3. – P. 353–355.
81. Testing the Microstructure and Porosity of Metallo-ceramic Objects by Reference to Two Magnetic Characteristics / G. V. Sterkhov, V. P. Zapol'skikh, I. G. Aleksandrov, V. A. Isaev // The Soviet Journal of Nondestructive Testing. – 1975. – Vol. 11, no. 3. – P. 341–345.
82. Стерхов Г. В., Михеев М. Н., Сурин Г. В. Применение дифференциального магнитного структуроскопа ДМС-1 для контроля структуры и пористости металлокерамических изделий // VIII Всесоюзная научно-техническая конференции по неразрушающим методам контроля : материалы науч. конф. – Кишинев, 1977. – С. 190–193.
83. О возможности неразрушающего контроля спеченной стали 30НМ / А. И. Ульянов, Г. В. Стерхов, В. Г. Ермолаев, Р. Г. Файзуллин // Физика и электроника твердого тела : межвуз. сб. науч. трудов. – Ижевск : Удмуртский госуниверситет, 1982. – Вып. 5. – С. 129–133.
84. Щербинин В. Е., Горкунов Э. С. Магнитный контроль качества металлов. – Екатеринбург : УрО РАН, 1996. – 264 с.
85. Gorkunov E. S., Zakharov V. A. Coercimeters with Magnetic Attachments (Review) // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 1995. – Vol. 31, no.8. – P. 625–641.

**CURRENT TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF HEAT-RESISTANT COATINGS
BASED ON IRON, NICKEL AND COBALT ALUMINIDES**

N. B. Pugacheva

*Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st.,
Ekaterinburg, Russian Federation*Corresponding author. E-mail: nat@imach.uran.ru; address for correspondence: ul. Komsomolskaya 34, Ekaterinburg,
Russian Federation. Tel.:375-35-91; fax: 374-53-30.

Long-term research results on the structural condition of heat-resistant coatings based on iron, nickel and cobalt aluminides applied to gas turbine blades by diffusion methods or spraying, as well as on their degradation and damageability under operational conditions, are presented. Peculiarities of the formation of these coatings and possible types of their defects are analyzed. Results of studying the protective properties of multilayer coatings with different chemical and phase structures are given.

Keywords: gas turbine, high-temperature strength, heat resistance, coatings, aluminides, oxide film, diffusion, spraying, cracks.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.3.051-082**References**

1. Abraimov N.V., Yeliseyev Yu.S. *Khimiko-termicheskaya obrabotka zharoprochnykh stalei i splavov* [Chemical heat treatment of heat-resistant steels and alloys]. Moscow, Internet Engineering Publ., 2001, 622 p. (In Russian).
2. Goward G.W. Progress in coatings for gas turbine airfoils, 1998, no. 108, 109, pp. 73–79.
3. Guzanov B.N., Kositsyn S.V., Pugacheva N.B. *Uprochnyayushchie zashchitnye pokrytiya v mashinostroenii* [Strengthening Protective Coatings in Mechanical Engineering]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2004, 244 p. (In Russian).
4. Movchan B.A., Malashenko I.S. *Zharostoikie pokrytiya, osazhdaemye v vakuume* [Heat-Resistant coatings Precipitated in Vacuum]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1983, 232 p. (In Russian).
5. Sychyov M.M. *Neorganicheskie klei* [Inorganic Glues]. Leningrad, Khimiya Publ., 1986, 152 p. (In Russian).
6. Kosolapova T.Ya. ed. *Svoistva, poluchenie i primeneniye tugoplavkikh soedineniy: Spravochnik* [Properties, Production and Application of Refractory Compounds: Reference book]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 928 p. (In Russian).
7. Kositsyn S.V., Vandysheva N.B., Guzanov B.N., et al. Effect of the composition and structure of heat-resistant nickel alloys on the structure and properties of diffusion coatings. *Zashchitnye pokrytiya na metallakh*, 1987, vol. 21, pp. 20–24. (In Russian).
8. Pugacheva N.B., Kositsyn S.V., Babich N.V. Thermal diffusion coatings based on ferroalloys with REM. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*, 1998, no. 4, pp. 42–48. (In Russian).
9. Sorokin V.G., Guzanov B.N., Babynkin A.N., Vandysheva N.B., et al. *Primeneniye diffuzionnykh pokrytiy dlya zashchity vysokokhromistyykh nikelovykh splavov ot vozdeistviya agresivnykh gazovykh sred. V kn.: Temperaturoustoichivye pokrytiya* [Application of diffusive coatings for the protection of high-chromium nickel alloys against hostile gas environment. In: Heat-Resistant Coatings]. Leningrad, Nauka Publ., 1985, pp. 172–177. (In Russian).
10. Pugacheva N.B., Ekzempliarova E.O., Zadvorkin S.M. Studying the structure and physical properties of Fe-Cr-Al alloys. *Metaly*, 2006, no. 1, pp. 68–75. (In Russian).
11. Borisenok G.V., Vasilyev L.A., Voroshnin L.G., et al. *Khimiko-termicheskaya obrabotka*

metallov i splavov. Spravochnik [Chemical and thermal treatment of metals and alloys. Reference book]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1981, 424 p. (In Russian).

12. Kositsyn S.V., Litvinov V.S., Sorokin V.G., Gervasiev M.A. Effect of silicon on diffusion in nickel-aluminum alloys. *Phizika metallov i metallovedenie*, 1980, vol. 49, no. 5, pp. 1063–1067. (In Russian).

13. Smirnov Yu.G., Lebedeva M.A., Kositsyn S.V., et al. Studying the damageability of slip silicide-alumina coatings on aircraft GTE turbine blades under operation. *Aviatsionnaya promyshlennost*, 1988, no. 1, pp. 68–71. (In Russian).

14. Kositsyn S.V. *Splavy i pokrytiya na osnove monoaluminida nikelya* [Alloys and Coatings Based on Nickel Monoaluminide]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2008, 278 p. (In Russian).

15. Muboyadzhan S.A., Lesnikov V.P., Kuznetsov V.P. *Kompleksnyye zashchitnye pokrytiya turbinykh lopatok aviatsionnykh GTD* [Complex Protective Coatings on Aircraft GTE Blades Turbine Blades]. Ekaterinburg, Kvist Publ., 2008, 208 p. (In Russian).

16. Pugacheva N.B., Mazayev E.S. Protective properties of high-temperature composite coatings. *Phizika i khimiya obrabotki materialov*, 2001, no. 4, pp. 82–90. (In Russian).

17. Vandysheva N.B., Fedorov P.A., Klyueva N.V., et al. Multicomponent strengthening coatings for high-temperature parts of powerful diesels. *Zashchitnye pokrytiya na metallakh*, 1990, iss. 24, pp. 100–104. (In Russian).

18. Padture N.P., Gell M., Jordan E.H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. *Science*, 2002, vol. 296, pp. 280–284.

19. Chubarov D.A., Matveev P.V. New ceramic materials for thermal barrier coatings on GTE rotor blades. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*, 2013, no. 4, pp. 43–46. (In Russian).

20. Budinovskiy S.A., Muboyadzhan S.A., Gayamov A.M., Matveev P.V. Development of ion plasma heat-resistant metal layers of thermal barrier coatings for cooled turbine rotor blades. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2013, no. 12, pp. 16–21. (In Russian).

21. Schlichting K.W., Padture N.P., Jordan E.H., Gell M. Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering*, 2003, vol. A342, pp. 120–130.

22. Zhu D., Miller R.A. Thermal Conductivity and Sintering Behavior of Advanced Thermal Barrier Coatings. NASA. TM-2002-211481, 2002, 15 p.

23. Gayamov A.M., Budinovskiy S.A., Muboyadzhan S.A., Kosmin A.A. Choosing a heat-resistant coating for the VZhM4 high-temperature rhenium-ruthenium-containing nickel alloy. *Trudy "VIAM"*, 2014, no. 1. (In Russian). URL: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/639.pdf> (accessed 31.05.2015).

Подана в журнал: 21.05.2015
УДК 621.793.6:621.762
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.3.051-082

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

Н. Б. Пугачева

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения
Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация*

Ответственный автор. Электронная почта: nat@imach.uran.ru; адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: 375-35-91; факс: 374-53-30

Представлены результаты многолетних исследований структурного состояния жаростойких покрытий на основе алюминидов железа, никеля и кобальта, наносимых на лопатки газовых турбин диффузионными методами и напылением, а также их деградации и повреждаемости в эксплуатационных условиях. Проанализированы особенности формирования и возможные виды дефектов этих покрытий. Приведены результаты исследований защитных свойств многослойных покрытий разного химического и фазового составов.

Ключевые слова: газовая турбина, жаропрочность, жаростойкость, покрытия, алюминиды, окисная пленка, диффузия, напыление, трещины.

1. Введение

Ведущими направлениями развития энергетики являются теоретические и экспериментальные исследования физико-химических процессов, определяющих облик энерготехнологических комплексов нового поколения на базе газотурбинных и парогазовых установок, использующих в качестве исходного топлива уголь и другие различные виды топлива (газ, древесные отходы и др.); создание гибридных энергоустановок, включающих в себя высокотемпературные топливные элементы и газотурбинные установки (ГТУ); создание новых типов экологически чистых, энергоэффективных источников тепловой и электрической энергии, в том числе на основе электрохимических генераторов. Для решения этих задач важную роль играет уровень развития технологий получения жаропрочных сталей и сплавов, а также технологий нанесения на них жаростойких покрытий. Важнейшим системным вызовом, определяющим направления развития материалов для энергетики, является жесткая конкурентная борьба за сырьевые и топливные мировые ресурсы. Одним из основных требований в условиях санкций стран Запада против России становится мощное и стабильное развитие энергетического комплекса страны, в итоге во многом определяющее её уровень развития и роль в мировой экономике. Это во многом определяет направления развития научных фундаментальных и прикладных исследований, в том числе и в области материалов и покрытий энергетического назначения.

Многолетний опыт эксплуатации ГТУ и анализ поврежденности различных деталей, на примере лопаток, работающих в максимально жестких условиях [1–3], показывает, что процесс разрушения почти всегда начинается с поверхности. Это обусловлено изменениями состава, структуры и свойств поверхностных слоев материала под действием высоких температур и скоростного газового потока продуктов сгорания топлива. Стремление повышать КПД ГТУ привело к тому, что температура газов перед входом в турбину составляет уже от 1100 до 1315 °С, а скорость потока горячих газов – 300 м/с.

При использовании чистых видов топлива, например в авиационных двигателях, с содержанием серы менее 0,25 масс. % и смол до 1 мг на 100 мл топлива поверхности лопаточного аппарата подвергаются высокотемпературному окислению (ВТО). Эрозионное воздей-

ствии газового потока и термоциклирование могут ускорять окисление, вызывая растрескивание и осыпание окалины. Для судовых и стационарных ГТУ, работающих на более дешевых видах топлива с содержанием серы до 1 масс. %, наиболее характерно коррозионно-эрозионное повреждение лопаточного аппарата в присутствии расплава солей, главным образом сульфата натрия. Подобный вид повреждений встречается и на лопатках авиационных турбин при эксплуатации в морских условиях, когда коррозионные реагенты (брызги морской воды с растворенными в ней солями и твердыми частицами) попадают вместе с воздухом в проточную часть. Такие сложные условия эксплуатации являются одним из основных факторов, определяющих выбор направлений развития жаропрочных сплавов. Таким направлением является выбор оптимальной системы легирования в комплексе с нанесением защитных покрытий. Современные жаропрочные материалы для газотурбинных установок представляют собой композиции сплав – покрытия, в которых главенствующую роль играет жаропрочный сплав, поскольку его разупрочнение при превышении допустимых рабочих температур приводит к разрушению всей детали, в том числе и защитного покрытия.

Жаростойкие покрытия применяются для защиты поверхности лопаток газовых турбин (ГТУ) и газотурбинных двигателей (ГТД) разного назначения [3, 4]. Основной функцией этих покрытий является повышение жаро- и коррозионной стойкости за счет определенного запаса алюминия, который должен как можно более длительное время обеспечивать образование плотной защитной окисной пленки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на поверхности детали. С точки зрения получения высоких показателей жаростойкости в настоящее время достигнуты определенные успехи, которые, однако, не гарантируют надежную эксплуатацию таких покрытий в течение заданного ресурса. Как известно [3, 4, 6], моноалюминиды (Fe, Ni, Co) обладают низкой пластичностью. Однако следует ожидать, что показатели прочности и пластичности алюминидных покрытий должны быть выше, чем у чистых интерметаллидов, поскольку термодиффузионное покрытие наследует свойства жаропрочного никелевого сплава или стали, заложенные в ходе технологической обработки. Структурная наследственность термодиффузионных алюминидных покрытий проявляется в сохранении тугоплавких соединений, например карбидов TiC, NbC, WC, MoC, Cr₂₃C₆, во внешней и диффузионной зонах [7]. Кроме того, внешняя зона таких покрытий оказывается легированной элементами защищаемого сплава [8, 9], что безусловно сказывается на защитных свойствах.

В настоящее время накоплен большой опыт эксплуатации покрытий на основе интерметаллидов FeAl, NiAl и CoAl, что позволяет сформулировать общие закономерности их повреждений и наметить пути повышения долговечности, несмотря на существенно отличающиеся условия нанесения этих покрытий и их эксплуатации.

Цель данного исследования состоит в анализе основных видов эксплуатационной повреждаемости покрытий на основе алюминидов разного состава, нанесенных разными способами, и определении основных путей повышения долговечности.

2. Материалы и основные методы исследований

В работе были исследованы покрытия на основе алюминидов, нанесенные разными способами на стали и жаропрочные никелевые сплавы, химические составы которых приведены в табл. 1. Покрытия наносили термодиффузионным способом в контейнерах с порошковой смесью [3, 8] или из шликера [9, 13], а также методом электронно-лучевого и атомно-ионного напыления [2, 4]. Микроструктуру покрытий исследовали методами оптической металлографии (микроскоп НЕОРНОТ-21) при увеличениях от 200 до 500 и растровой электронной микроскопии (микроскоп TESCAN VEGA II XMU) при увеличениях до 5 тыс.). Химический состав покрытий оценивали методом локального микрорентгеноспектрального анализа, используя энергодисперсионную приставку OXFORD INCA.

Испытания на жаростойкость проводили при 950 °С в печной атмосфере с промежуточными охлаждениями с печью и взвешиванием образцов с покрытиями в предварительно

прокаленных алундовых тиглях. Длительность испытаний – 1000 часов. Коррозионные испытания проводили по оригинальной методике в расплаве смеси солей 75 мас. % Na_2SO_4 и 25 мас. % NaCl при температуре 950 °С. Коррозионную стойкость оценивали по значениям максимальной глубины проникновения продуктов коррозии в сплав и по скорости коррозии, которую рассчитывали по методике, приведенной в работах [16, 17].

Таблица 1 – Химический состав жаропрочных никелевых сплавов (мас. %)

Сплав	Cr	Al	Ti	Mo	W	Co
ЭИ893	15–17	1,2–1,6	1,2–1,4	3,5–4,5	9–10	–
ЭИ929	9–12	3,6–4,5	1,4–2,0	4–6	4,5–6,5	12–16
ЖС6К	9,5–12,0	5,0–6,0	2,5–3,2	3,5–4,5	4,5–5,5	4,0–5,5
ЗМИ–3	12,5–14,0	2,6–3,3	4,5–5,3	1,5–2,0	4,0–5,0	5,0–6,0
ЦНК–7	14–15,5	3,5–4,0	3,5–4,0	0,2–1,0	6,5–8,0	8,0–10,0
ЭП539ЛМ	17–19	3,0–4,0	2,0–3,0	5–7	2,5–4,0	4–6
ЧС70–ВИ	15–16,5	2,8–3,1	4,3–5,1	1,0–2,0	5,0–6,0	11,0–13,0
ЖС6У	8–9,5	5,1–6,0	2,0–2,9	1,2–2,4	9,5–11,0	9–10,5
ЖС–16	4,5–5,4	5,3–6,2	0,7–1,2	–	15,3–16,5	5,7–10,0

Сравнительную оценку стойкости покрытий к растрескиванию при смене температур определяли по результатам термоциклирования образцов по двум режимам: 1 – нагрев до 900 °С, выдержка 15 мин, охлаждение в холодной воде; 2 – нагрев до 1100 °С, выдержка и охлаждение такие же. За критерий термостойкости покрытий выбраны количество циклов до появления первых трещин и количество трещин на единице длины поверхности после 25 циклов испытаний. Проведена также оценка характерных видов дефектов покрытий после нанесения и эксплуатации.

3. Обсуждение результатов исследований

3.1 Анализ структуры и защитных свойств диффузионных покрытий

При формировании диффузионных покрытий в результате химико-термической обработки (ХТО) структура, фазовый состав и свойства поверхностных слоев определяются составом материала основы. На сталях формируются покрытия, состоящие из алюминидов железа, на никелевых сплавах – из алюминидов никеля (рис. 1). Толщина термодиффузионных алюминидных покрытий, получаемых насыщением в порошковых смесях, на сталях обычно составляет от 70 до 180 мкм, что в 2 – 3 раза превышает толщину покрытий на никелевых сплавах.

В исходном состоянии алюминидные покрытия на сталях состоят из внешней зоны алюминидов FeAl , затем следует зона смеси Fe_3Al и α -твёрдого раствора алюминия в ОЦК решётке железа, а на границе со сплавом образуется α -твёрдый раствор (рис. 2 а). Максимальное содержание алюминия на уровне 28 – 30 мас. % наблюдается во внешней зоне толщиной 20 – 25 мкм, далее концентрация алюминия уменьшается до 12 мас. % во второй зоне и плавно переходит в третьей зоне к содержанию алюминия в стали-основе (рис. 2 б). Как показали исследования по термодиффузионному алитированию ферритных сплавов X15Ю5, X17Ю5 и X20Ю5 [10], возможно, что в переходной ферритной зоне покрытий на границе со сталью-основой B2 фаза FeAl присутствует в виде доменов.

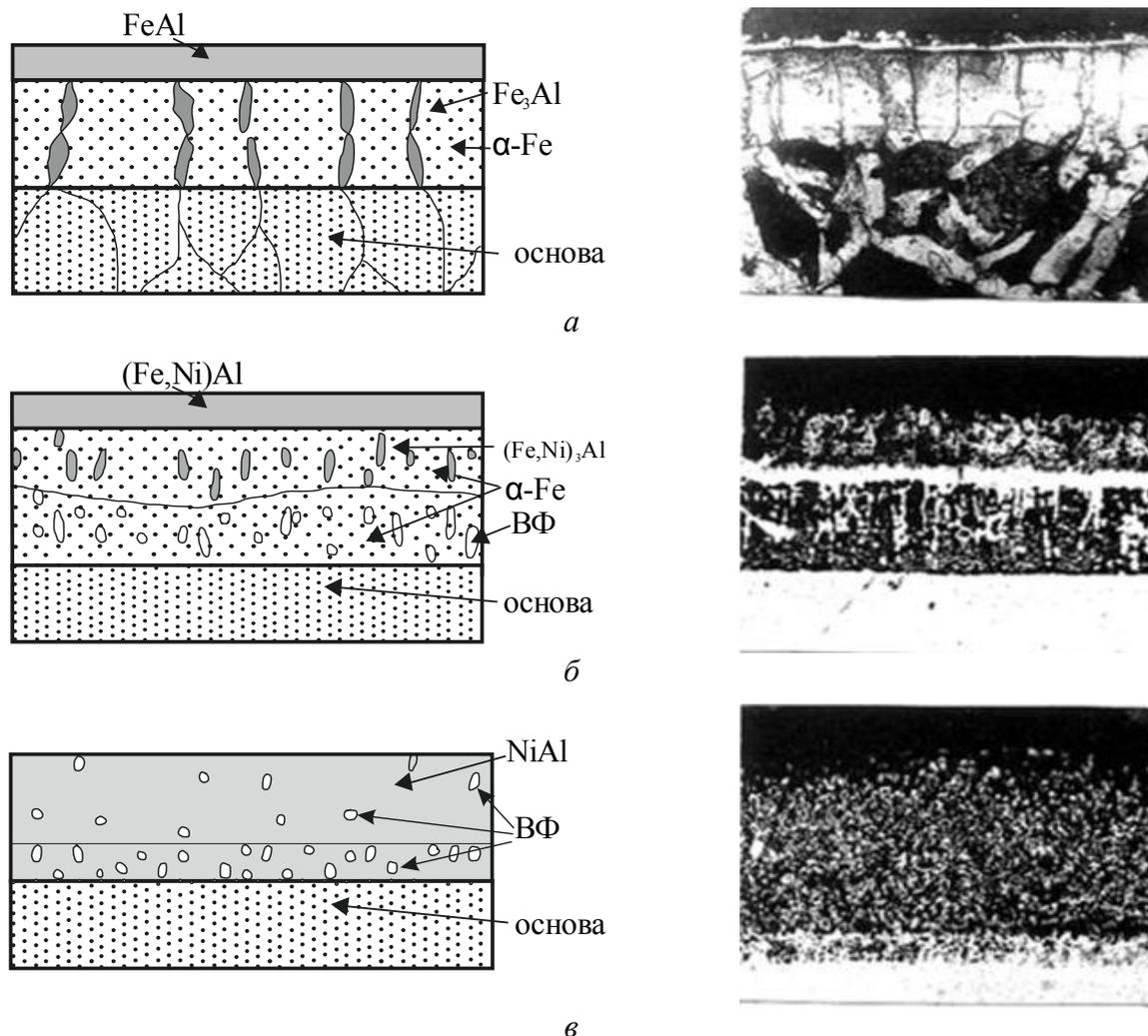
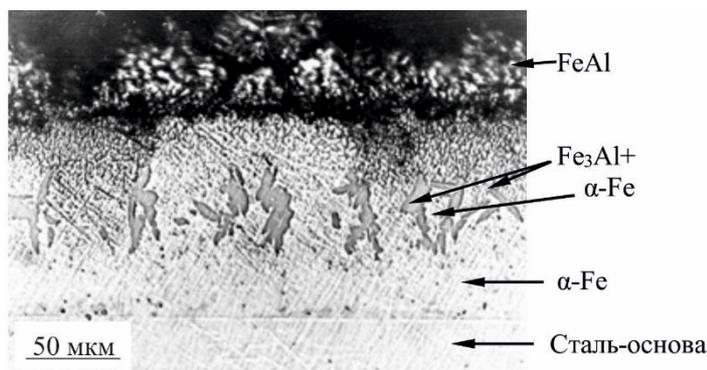


Рис. 1. Схемы и микроструктуры диффузионных алюминидных покрытий на сталях и никелевых сплавах: *а* – на углеродистых сталях; *б* – на аустенитных сталях; *в* – на никелевых сплавах

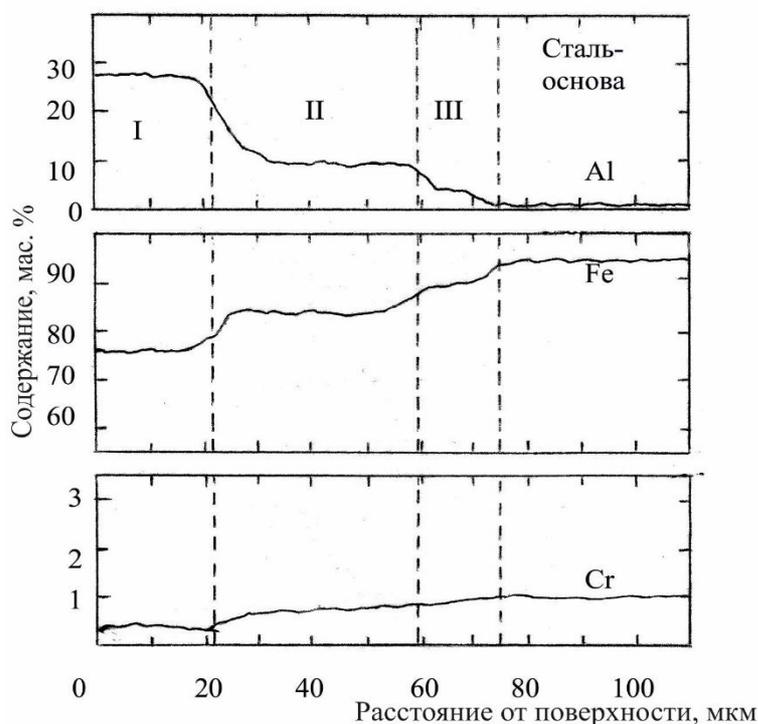
Если активность насыщающих порошковых смесей мала, то при формировании покрытия заметный вклад вносит диффузия железа или никеля из основы в поверхностные слои, происходит небольшое (на 10 – 20 мкм) увеличение толщины детали. Начальную поверхность детали до алитирования хорошо видно на нетравлёных шлифах – рис. 3 *а*. При эксплуатации при температурах, близких к климатическим, как например золотниковой пары, такие покрытия чаще всего растрескиваются под действием сил трения и циклических нагрузок (рис. 3 *б*). Причём трещины образуются во внешней зоне покрытия. Это обусловлено высокой твердостью этого слоя (600 HV 0,05), а также наличием микропор, которые могли образоваться вследствие нескомпенсированной диффузии железа к поверхности и алюминия вглубь стали.

После коррозионных испытаний в условиях климатической влажности при температурах около 60 °С не происходит уменьшения концентрации алюминия в покрытии, значения микротвёрдости после испытаний не изменяются, поскольку диффузионные процессы между покрытием и основой, а также расходование алюминия на образование поверхностной пленки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ отсутствуют. Наблюдается лишь более развитая по сравнению с исходным состоянием пористость тонкой внешней зоны на глубине не более 15 – 20 мкм от поверхности

(рис. 3 в). Следов окисления стали с образованием железосодержащих оксидов или шпинелей не обнаружено.



a



б

Рис. 2. Микроструктура (*a*) и характер распределения элементов (*б*) по толщине диффузионного алюминидного покрытия на стали 15X

Для деталей, эксплуатируемых при климатических температурах и истирающих нагрузках, следует наносить термодиффузионные алюминидные покрытия в составах, позволяющих получать содержание алюминия на уровне 16 – 24 мас. %, что обеспечит образование на поверхности слоя на основе алюминидов со структурой DO_3 и $B2$. Сочетание твёрдых частиц интерметаллидов железа с пластичным α -твёрдым раствором алюминия в ОЦК решётке железа, т.е. формирование гетерофазной структуры покрытия, позволит достичь необходимый уровень стойкости к растрескиванию при истирающих и вибрационных нагрузках. Получение такого покрытия возможно при использовании шликера на основе водорастворимого хромофосфатного связующего. В промышленности хромофосфатные связующие используются для приготовления жаростойких бетонов, огнеупорных масс для футеровки печей и тепловых агрегатов, являются основой жаростойких минеральных клеев [6]. В состав связующих этого типа, как правило, входят ортофосфорная кислота H_2PO_4 , полимеризующа-

яся при медленном нагреве до температур 215–350 °С и образующая плотную эмалевидную плёнку, нерастворимую в воде, и окислы Cr_2O_3 , MgO , Al_2O_3 . Хромофосфатное связующее, в отличие от органических (цэпон-лак, целлюлоза и пр.), химически взаимодействует с металлическим наполнителем шликера (порошками алюминия и кремния), а также с защищаемым сплавом, что положительно влияет на эксплуатационные характеристики защитного покрытия за счёт микролегирования алюминидов магнием и хромом, а также за счёт повышения его плотности и равномерности.

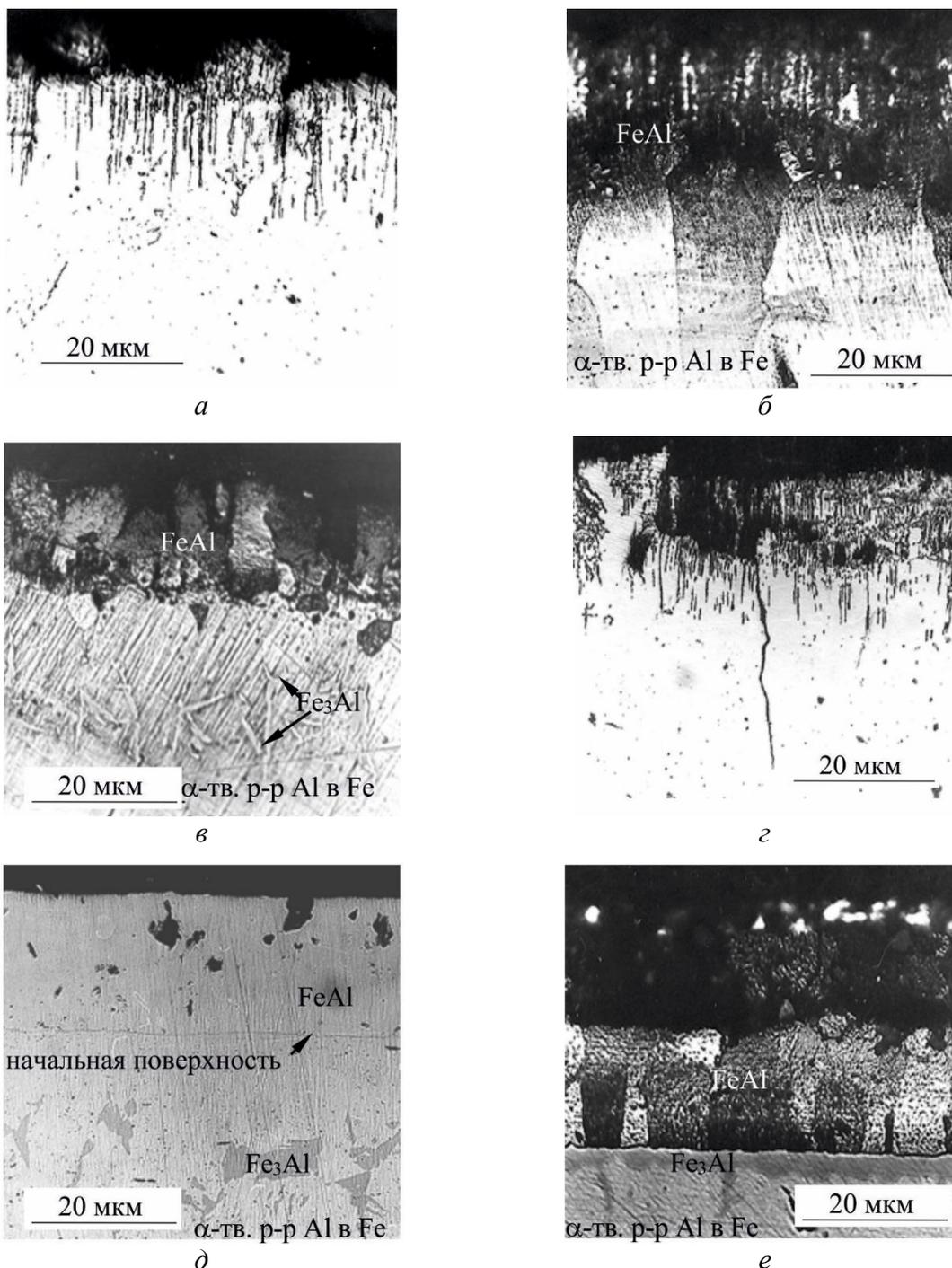


Рис. 3. Характер повреждений алюминидных диффузионных покрытий на стали 15X после эксплуатации в условиях трения при климатических температурах

По структуре и характеру распределения элементов шликерные покрытия идентичны получаемым в контейнерах с порошковой смесью ферросплавов (рис. 4 и 5). Отличие заключается в меньшем содержании алюминия при одинаковых температурах и длительностях насыщения. Покрытие содержит магний в тонком приповерхностном слое в малых количествах (около 1 мас. %), который можно зафиксировать при микрорентгеноспектральном анализе поверхности детали после ХТО. Данный метод нанесения покрытий может быть использован для локального алюмосилицирования, нанесения защитного слоя на крупногабаритные детали, а также в качестве ремонтной технологии. В качестве насыщающих компонентов могут быть использованы порошки алюминия и кремния или порошки ферросплавов FeAl, FeSi, Fe-Al-Si или Fe-Al-Si-РЗМ [2, 8].

Содержание алюминия и кремния в получаемых покрытиях можно менять в интервалах 16 – 25 мас. % для алюминия и 2 – 6 мас. % для кремния. Это достигается как за счёт состава шликера, так и за счёт режима ХТО (табл. 2). Более пластичные покрытия с плотной внешней зоной формируются при отжиге детали с нанесённым шликерным слоем в герметичном контейнере с инертным порошком Al_2O_3 .

Таблица 2 – Толщина, микротвёрдость и химический состав шликерных покрытий на никелевом сплаве ЭП539ЛМ после отжига при 950 °С, 4 ч

Кол-во Al-Si, мас. %	Толщина покрытия, мкм	Микротвёрдость, МПа		Химический состав, мас. %				
		Внешняя зона	Диф. зона	Al	Si	Cr	Ti	Co
Отжиг в вакууме								
90–10	60–65	6200	9200	25	4	8	0,7	4
85–15	50–55	6350	9500	23	5	10	0,7	4
70–30	45–50	6500	9600	20	6	12	0,5	5
50–50	30–40	6500	10000	18	10	12	0,2	5
Отжиг в герметичном контейнере с окисью алюминия								
85–15	50–55	6000	8600	16	3	8	0,5	5
70–30	45–50	6200	8800	15	5	10	0,2	6

Совершенно в других условиях работают покрытия на лопатках стационарных газовых турбин, авиационных и корабельных ГТД. На них одновременно воздействуют высокие температуры (порядка 700 – 1000 °С), высокоскоростной газовый поток продуктов сгорания топлива и вибрационные нагрузки. Поэтому к покрытиям предъявляются повышенные требования. Главные из них – высокая структурная (фазовая) термическая стабильность, прочность, пластичность и вязкость разрушения [1, 3]. Эти свойства обеспечиваются оптимальным содержанием алюминия в покрытии, а также легированием реакционно-активными элементами, главным образом кремнием и редкоземельными металлами (РЗМ) [3, 12].

Для получения высоких показателей жаро- и коррозионной стойкости первоначально стремились получать покрытия с максимально высоким содержанием алюминия (до 30 – 36 мас. %) в смесях высокой активности (диффузионное шликерное покрытие состава $35Al-1Si^1$), что способствует его легированию хромом во внешней зоне за счёт сплава – основы (до ~ 10 мас. % для сплавов ЭП539ЛМ, ЧС70, ЗМИ-3 и т.п.). Значение микротвердости на уровне 900 HV 0,05 должно было обеспечить стойкость к эрозионному воздействию газового потока.

¹ Здесь и далее по тексту указан состав покрытий в мас. %.

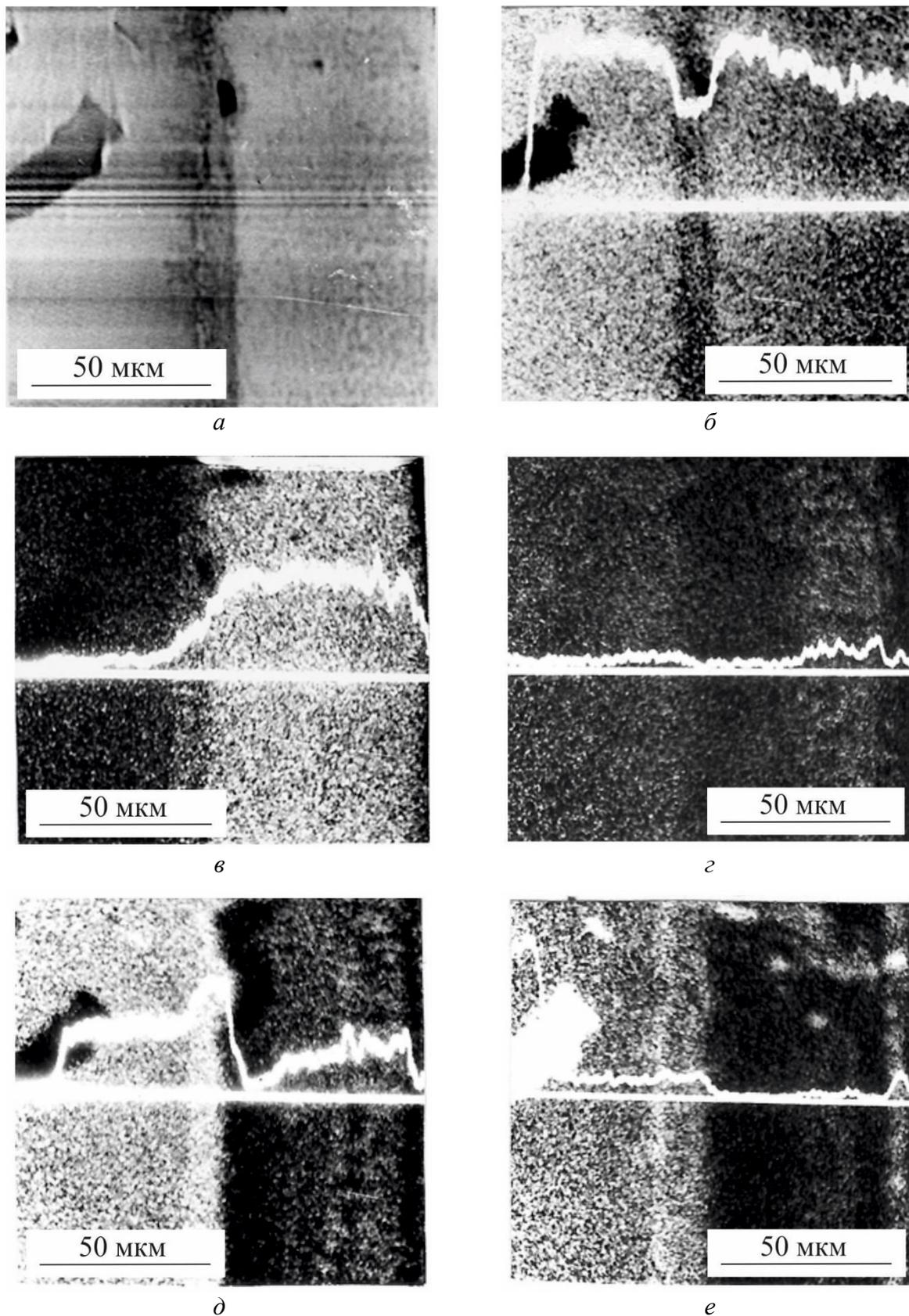


Рис. 4. Характер распределения элементов по толщине шликерного алюмисидицидного покрытия на жаропрочном сплаве ЭП539

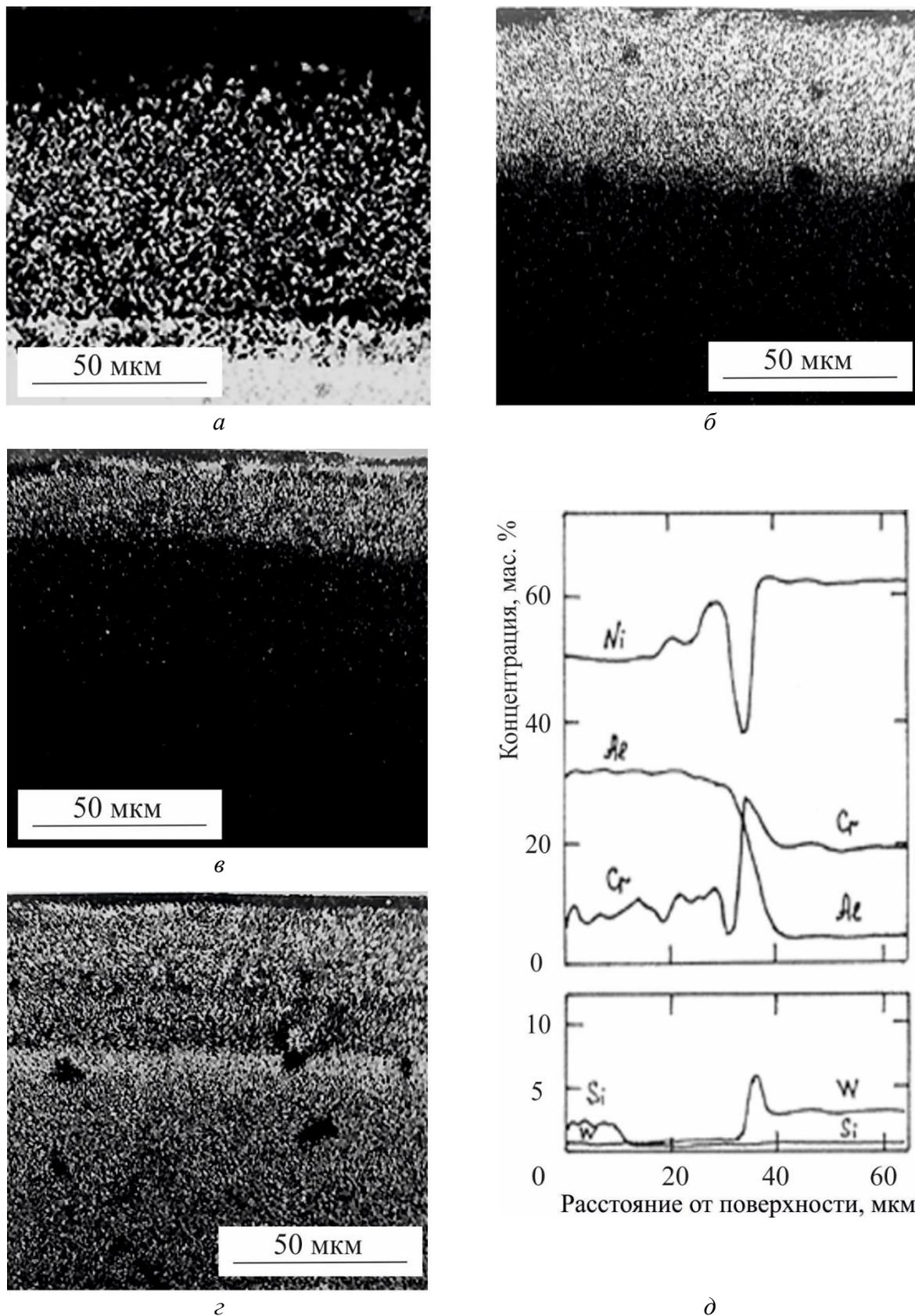


Рис. 5. Распределение элементов по толщине алумосилицидного покрытия на сплаве ЧС70

Анализ характера повреждений покрытий такого состава при эксплуатации показал, что основным видом повреждений является выкрашивание внешней зоны (рис. 6 а, б), на всей поверхности лопаток появляется интенсивный микрорельеф. Скорее всего это связано с образованием на границе внешней и диффузионной зон крупнозернистой β -фазы (рис. 6 в), которая обладает низкой пластичностью и легко растрескивается при механических нагрузках, особенно знакопеременных [2]. Кроме того, не следует исключать возможности протекания в ней мартенситного превращения во время быстрого охлаждения лопаток при остановке турбины, что может дополнительно стимулировать образование трещин на границе внешней и диффузионной зон покрытия [14]. Нередко трещины наблюдаются в покрытии и сплаве под ним (рис. 6 г), где в результате диффузионного взаимодействия сплава и покрытия образуются игольчатые частицы σ -фазы $(Cr, Mo)_x(Ni, Co)_y$ (рис. 6 д).

Повысить пластичность покрытий данного класса можно за счет уменьшения содержания алюминия. При этом для сохранения высокой коррозионной стойкости целесообразно увеличить запас кремния. Легирование упорядоченной β -фазы кремнием приводит к повышению ее твёрдости и подавляет мартенситное превращение [14], что положительно влияет на термостойкость покрытия и сопротивление эрозионному выкрашиванию. Для получения таких покрытий были разработаны порошковые смеси средней активности на основе ферроалюминия и ферросилиция [2, 8] и температурно-временной режим ХТО, которые обеспечивают формирование покрытия следующего химического состава, мас. %: 30 Al и 5 Si. Данный технологический процесс в течение 7 лет (1981 – 1988) использовался на ПО “Турбомоторный завод” для нанесения покрытий на рабочие и направляющие лопатки стационарной газовой турбины ГТН-16.

Систематические исследования показали, что содержание кремния на уровне 4 – 5 мас. % вполне достаточно для проявления в полной мере влияния этого элемента на стабильность β -фазы. Так, длительная эксплуатация – более 11 тыс. ч – рабочих и направляющих лопаток с покрытием данного состава в стационарной газовой турбине ГТН-16 не привела к существенным изменениям структуры и химического состава поверхностного слоя практически по всему периметру лопаток (рис. 7 а). Толщина покрытия на рабочих лопатках составила от 60 до 80 мкм (при исходной толщине 55 – 60 мкм). Во внешней зоне сохранилась мелкодисперсная β -фаза с содержанием алюминия 23 – 25 мас. %, а кремния около 2 мас. %; микротвёрдость 750 – 800 HV 0,05.

На входных кромках рабочих лопаток, наиболее подверженных воздействию скоростного газового потока, часть внешней зоны покрытия выкрошена, но сохранившийся алюмосилицированный слой толщиной ~ 50 мкм надёжно предохраняет поверхность от газовой коррозии (рисунок 7 б). Только вблизи участка эрозионного выкрашивания части покрытия наблюдали более крупные β -зерна (рис. 7 б, в). На отдельных участках спинки рабочих лопаток отмечено появление термоусталостных трещин (рисунок 7 г). Трещины, как правило, зарождаются в диффузионной зоне на границе между силицидами и β -фазой вследствие различий коэффициентов термического расширения (к.т.р.) α_T . Если для алюминида NiAl α_T составляет $15,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, то для силицида Cr_5Si_3 – $10,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [6]. В некоторых случаях наблюдается проникновение трещин в сплав – основу. Развития процессов газовой коррозии вдоль термоусталостных трещин в покрытии не наблюдается.

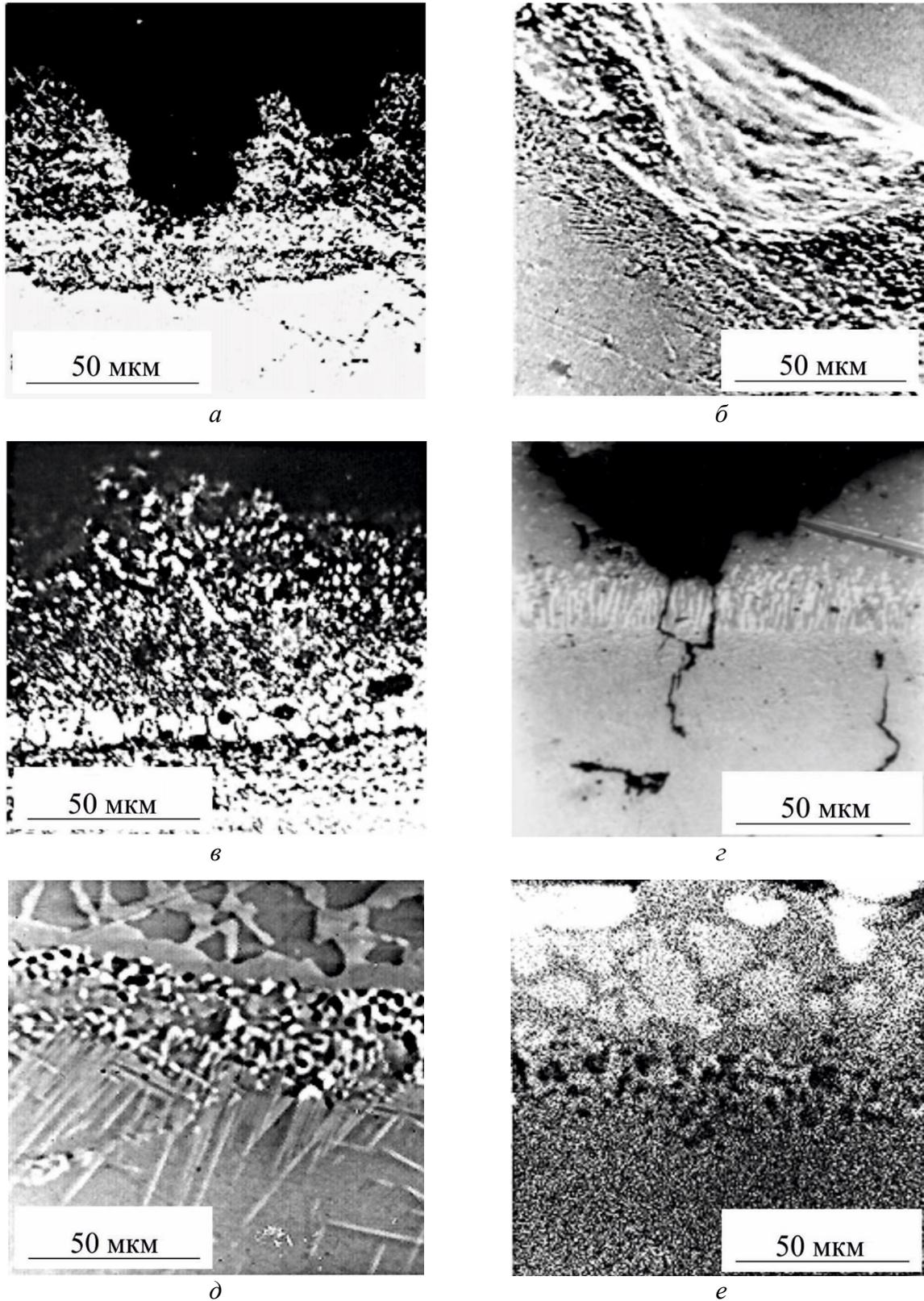


Рис. 6. Характер повреждений алюминидных покрытий на лопатках судового ГТД после эксплуатации

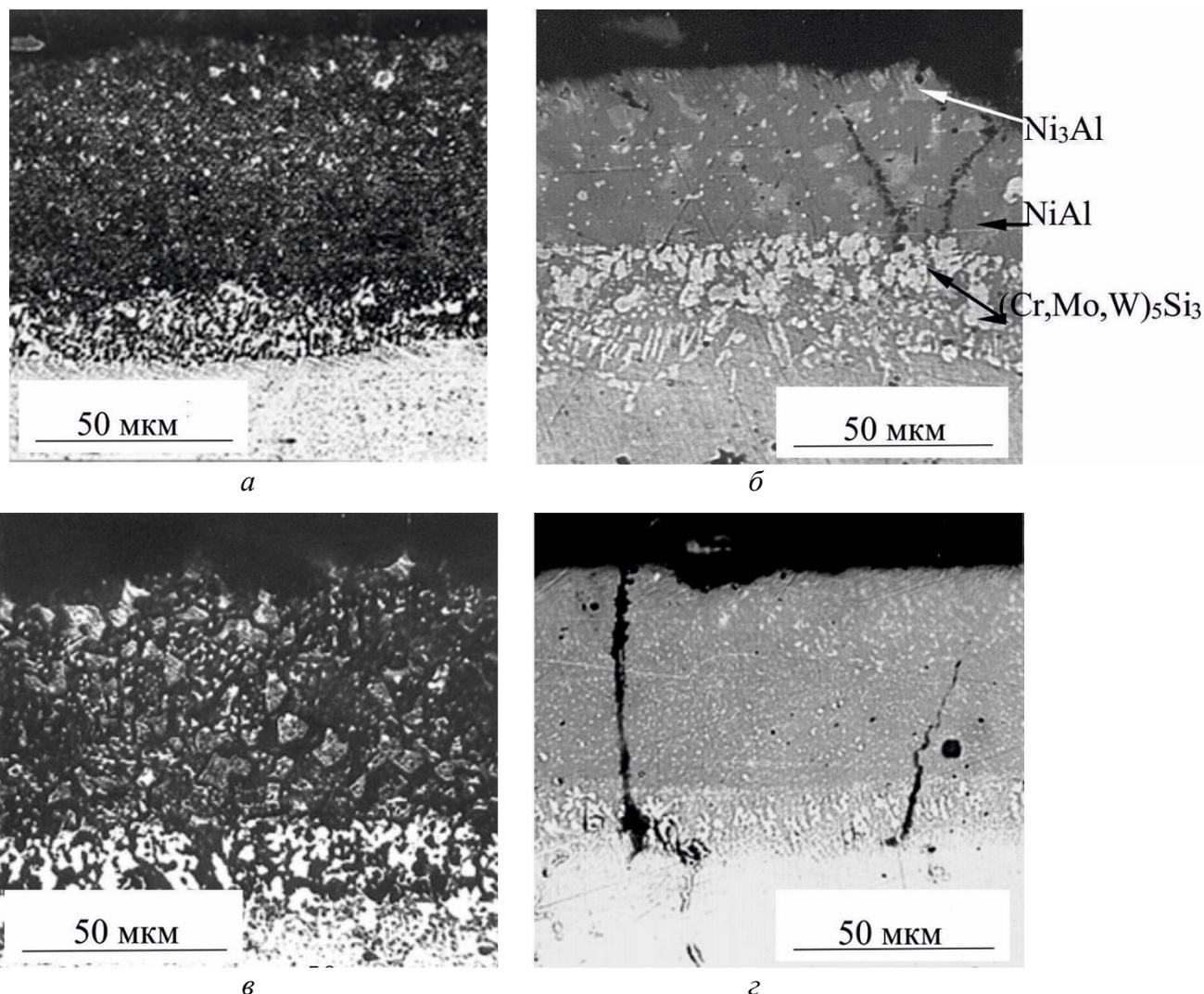


Рис. 7. Характер повреждений алюмосилицидного покрытия на лопатках стационарной ГТУ после эксплуатации

Силициды, образующиеся в покрытии 30Al-5Si на жаропрочных никелевых сплавах, по данным рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализа, идентифицированы как Cr_5Si_3 , Mo_5Si_3 , W_5Si_3 , Nb_5Si_3 , Ti_5Si_3 [2, 7], имеющие тетрагональные решётки, в которых атомы кремния образуют двумерные сетки, что придаёт соединениям сильную ковалентную составляющую межатомной связи, а следовательно, обуславливает значительные отличия этих соединений по теплофизическим свойствам от интерметаллидов, составляющих основу покрытия.

Уже после 10 ч выдержки при температуре 1100 °C и 50 ч при 800 °C кремний перераспределяется из внешней зоны, где он присутствовал в виде твердого раствора в β -фазе NiAl в количестве около 5 мас. %, в диффузионную зону, образуя силициды Cr_5Si_3 , Mo_5Si_3 , W_5Si_3 . Таким образом, в течение всего срока эксплуатации лопаток турбины ГТН-16 количество кремния во внешней зоне не превышало 0,5 мас. %. Сохранение мелкодисперсной β -фазы с содержанием алюминия на уровне 22 – 25 мас. % в течение 11200 ч свидетельствует о том, что даже такого малого количества кремния вполне достаточно для проявления в полной мере его положительного влияния на структурную стабильность.

Более высокое содержание кремния в шликерных покрытиях состава 20Al-10Si при снижении количества алюминия приводит к росту значений микротвердости внешней

(порядка 1000 HV 0,05) и диффузионной (до 1200 HV 0,05) зон [7, 13]. Кремний может повысить микротвердость как за счет образования значительного количества силицидов тугоплавких элементов в защитном слое, так и за счёт легирования самой β -фазы. Известно [12], что в β -фазе кремний проявляет себя как аналог алюминия и образует твердый раствор замещения. При этом происходит уменьшение периода решётки β -фазы (Гольдшмидтовские атомные радиусы алюминия 0,140 нм и кремния 0,131 нм [6]). Искажение кристаллической решетки за счет замены атомов алюминия атомами кремния, а также усиления локализации связи обуславливают повышение значений микротвердости β -сплавов при введении в них кремния.

Исследование повреждаемости шликерного покрытия 20Al-10Si показало, что снижение содержания алюминия не обеспечило высокой долговечности таких покрытий. После

50 – часовых наработок в составе ГТД наблюдаются существенные повреждения покрытия. Необоснованно высокое содержание кремния в слое привело, во-первых, к охрупчиванию алюмосилицидного слоя, во-вторых, к еще большему снижению диффузионной стабильности даже по сравнению с покрытиями с 35 мас. % Al и 1 мас. % Si. О повышенной хрупкости покрытий 20Al-10Si свидетельствуют множественные выкрашивания внешней зоны под действием скоростного газового потока (рис. 8 а). Наиболее подвержено растрескиванию и выкрашиванию покрытие на входных кромках исследованных рабочих лопаток.

Сколы покрытия облегчаются образованием радиальных термоусталостных трещин как во внешней, так и в диффузионной зонах (рис. 8 б, в). Принято считать, что появление таких трещин в алюминидных покрытиях чаще всего происходит при содержании алюминия более 31 мас. % [9]. Однако повышенная легированность β -фазы в покрытиях 20Al-10Si кремнием, который сохраняется в ней в количестве ~ 3 мас.% даже после 1800 – часовой эксплуатации, приводит к образованию термических трещин при содержании алюминия 20 мас. %.

Высокая концентрация кремния стимулирует формирование в защитном слое силицидов M_5Si_3 , причем по объёму они распределены неравномерно и наибольшее количество частиц сосредоточено в диффузионной зоне покрытия. Как уже отмечалось, теплофизические свойства этих силицидов и алюминида NiAl существенно отличаются, что способствует зарождению микротрещин на межфазных границах при резких сменах температур. Проведение даже одного цикла *нагрев – охлаждение* (режим $20 \leftrightarrow 900$ °C, охлаждение на воздухе) для лопаток с этим покрытием в исходном состоянии привело к образованию в диффузионной зоне первых микротрещин (рис. 8 б). Повышенная хрупкость β -фазы, легированной кремнием, способствует быстрому росту микротрещин на всю глубину алюмосилицированного слоя. Следует подчеркнуть, что с увеличением времени наработки глубина проникновения трещин в сплав-основу почти не увеличивается, происходит их торможение на границе с жаропрочным никелевым сплавом (рис. 8 в).

Исследования покрытий 20Al-10Si на лопатках ГТД после эксплуатации в разных условиях и режимах работы показали, что в большинстве случаев во внешней зоне сохраняется мелкодисперсная β -фаза с содержанием алюминия (18 – 20) мас. %, кремния 3 мас. % и микротвердостью 800 – 900 HV 0,05. Этот факт, а также отсутствие обедненных зон по краям термоусталостных трещин, свидетельствует о слабом развитии процесса окисления и высоком запасе жаростойкости этого покрытия при обычных рабочих температурах.

В то же время высокой структурной стабильности при имеющемся соотношении алюминия и кремния достигнуть не удастся. Прежде всего, это связано с присутствием в β -фазе свободного кремния в количестве ~ 3 мас. %. Свободный кремний, как известно [12], обладает высокой диффузионной подвижностью в жаропрочных никелевых сплавах и способствует интенсивному диффузионному «рассасыванию» защитного слоя. Кроме того, кремний, присутствующий в β -фазе, ускоряет диффузионные процессы в этой структурной составляющей и способствует выделению обедненных алюминием фаз. В частности, γ' -фаза

появляется в покрытиях 20Al-10Si в процессе эксплуатации как в виде тонкого (~5 мкм) слоя на поверхности (рис. 8 *з*), так и в виде отдельных зерен во всем объеме защитного слоя (рис. 8 *д*, *е*). Причём при высоких рабочих температурах (1200 °С) выделение γ' -фазы происходит в виде видманшtedтовой структуры (рис. 8 *е*).

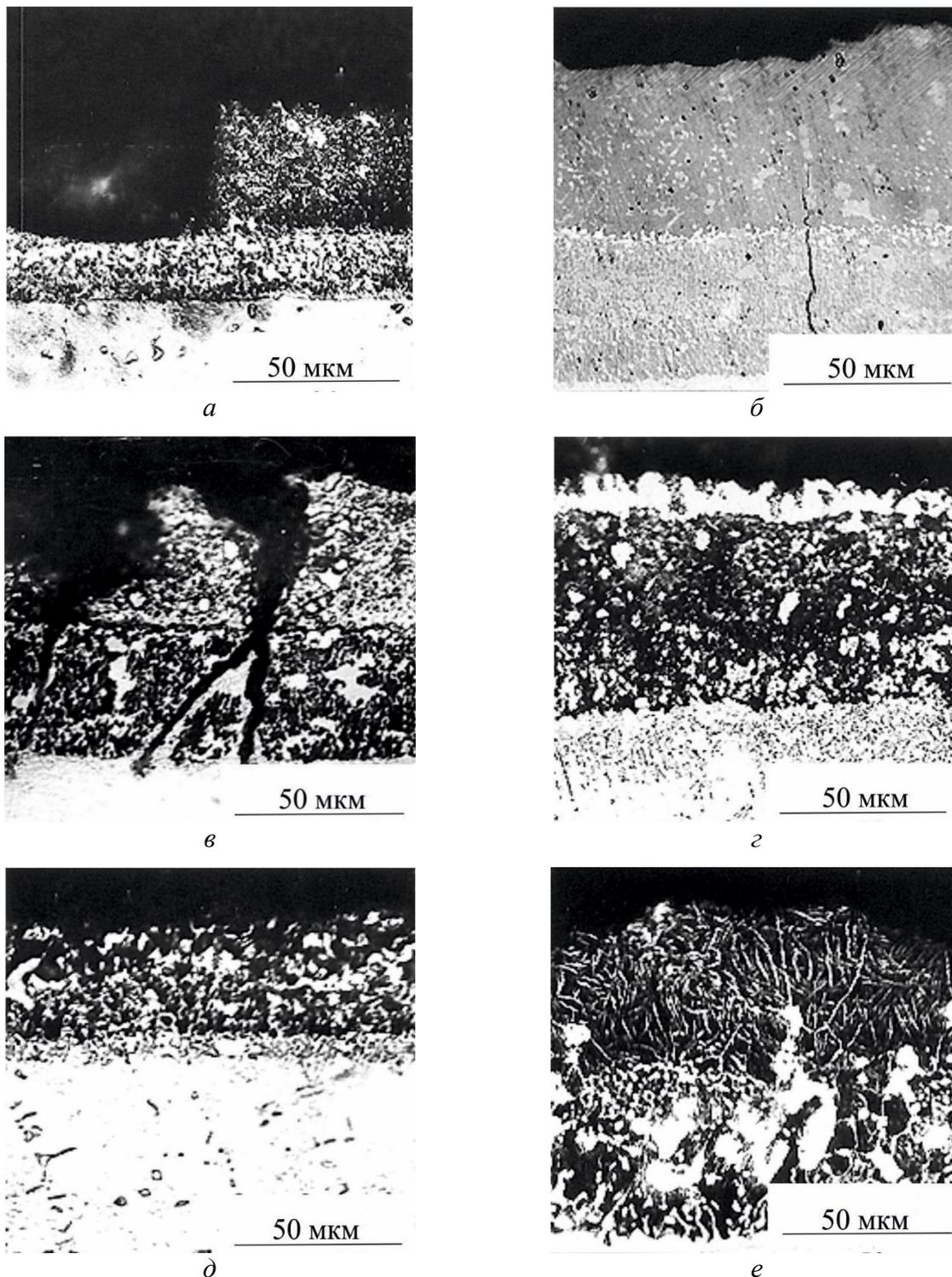


Рис. 8. Повреждения покрытия состава 20Al-10Si после эксплуатации лопаток вертолетного ГТД: условия эксплуатации: *а* – 250 ч; *б* – один цикл «нагрев – охлаждение» (20 ↔ 900) °С; *в*, *з* – 1800 ч; *д* – 150 ч в морских условиях; *е* – 6 ч, 1200 °С

Наиболее интенсивно диффузионное «рассасывание» алюмосилицидного слоя происходит в условиях «забросов» температур до 1150 – 1200 °С. В этом случае кремний способен довольно глубоко проникать под покрытие, связывая хром, титан, ниобий защищаемого жаропрочного сплава в силициды [7, 9]. Это создает условия для взаимодействия обедненного этими элементами γ -твердого раствора никеля в защищаемом сплаве с алюминием, в результате образуются зёрна β -NiAl в сплаве под покрытием на глубине до 100 мкм. При таких высоких температурах кремний может проникать в сплав-основу на глубину более 100 мкм. Следует отметить, что диффузия кремния из покрытия в сплав и связанное с этим образование силицидов тугоплавких элементов, особенно по границам зерен, может привести к разупрочнению сплава и ускоренному механическому разрушению лопаток в процессе эксплуатации.

Испытания на термоциклирование показали несомненное преимущество покрытий 28Al-2Si (табл. 3). Это обусловлено формированием в алюмосилицидном покрытии вместо силицидов $(Cr,Ti)_5Si_3$ соединений кремния, имеющих кристаллическую решётку, близкую решётке $B2$ алюминида, а именно Cr_3Si с кубической решёткой (пространственная группа $Rm\bar{3}n$). Получение такого силицида в покрытии позволяет, наряду с формированием эффективного диффузионного барьера на границе алюминидного слоя и защищаемого сплава, существенно снизить вероятность образования микротрещин в покрытии.

Таблица 3 – Влияние циклических нагревов на растрескивание покрытий

Содержание в покрытии, мас. %			Сплав основа	Количество циклов до появления первой трещины		Количество трещин на единицу длины периметра шлифа после 25 циклов, мм ⁻¹	
Al	Si	B		900 °С	1100 °С	900 °С	1100 °С
35	–	–	ЖС6У	1	1	6,2	6,7
28–30	5	–	ЖС6У	5	5	2,7	4,2
28–30	3–4	–	ЧС70	7	5	1,9	3,8
26–28	2	–	ЖС6У	8	5	1,2	3,5
26–28	2	–	ЧС70	10	5	0,7	2,5
26–28	2	1–2	ЖС6У	10	5	0,5	1,9
26–28	2	1–2	ЧС70	10	8	0,2	1,3
18	10	–	ЖС6У	1	1	6,5	8,7

При диффузионном, особенно шликерном, алюмосилицировании нередко отмечаются такие дефекты, как “захват” частиц порошка металлического наполнителя шликера в покрытие или его внутренняя пористость (рис. 9 а, б). Это безусловно снижает защитные свойства, так как появляется дополнительная возможность для выкрашивания алюмосилицидного слоя скоростным газовым потоком. Качество покрытия определяется равномерностью его толщины и химического состава. В этом смысле крайне нежелательны такие дефекты покрытия, как локальное силицирование, концентрация кремния в светлой поверхностной зоне составляет порядка 40 мас. % (см. рис. 9 в). Такое покрытие – очень хрупкое и твёрдое (значения микротвёрдости достигают 1250 HV 0,05), склонно к растрескиванию и выкрашиванию, что существенно снижает его защитные свойства. Локальное силицирование поверхности осуществляется возможным при появлении жидкой фазы на поверхности никелевых сплавов (например при использовании смеси на основе порошков ферроалюминия и феррокремния [8]). При температурах выше 920 °С может происходить спекание смеси и образование на поверхности сплава эвтектик Ni_3Si_2 -NiSi и NiSi-NiSi₂ с температурами плавления 964 и 966 °С соответственно.

Никелевые сплавы чаще используются в литом состоянии, поэтому дефекты литья

могут отразиться на качестве диффузионных покрытий. В частности, это относится к пористости сплава. Покрытия в районе пор наследуют дефектную структуру сплава (рис. 9 *з*), что выражается в сильной пористости диффузионного слоя и низкой его микротвердости. В результате защитные свойства таких покрытий снижаются.

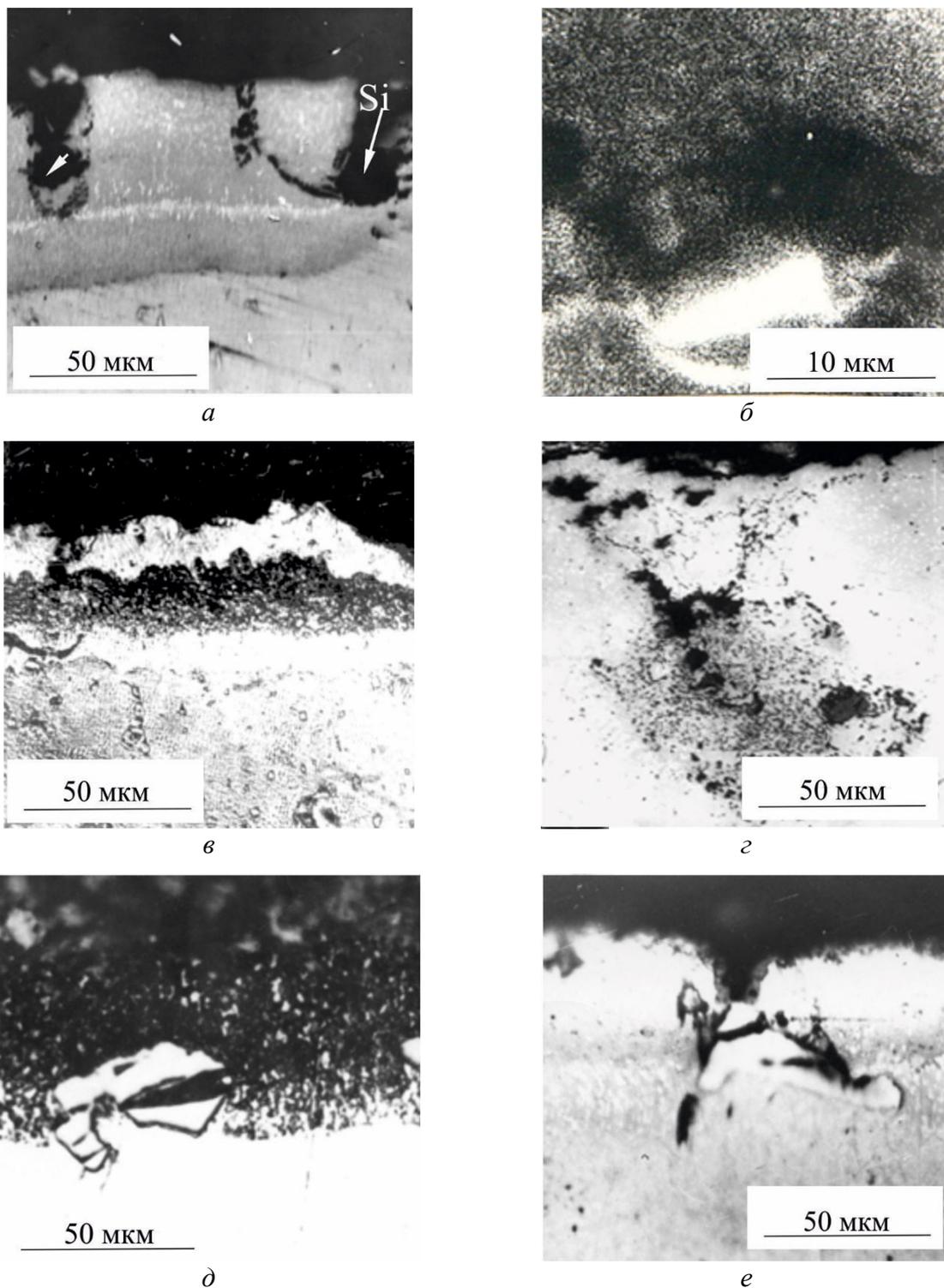


Рис. 9. Дефекты в диффузионных покрытиях на основе *B2* интерметаллида NiAl после нанесения: *а, б* – шликерное покрытие 20Al-10Si (*б* – изображение в характеристическом рентгеновском излучении Si); *в – е* – покрытия 30Al-5Si из порошковых смесей средней активности на основе порошков ферросплавов [2, 7]

Имеет значение и размер карбидов в сплаве – основе, причем наибольшее значение имеют карбиды типа MC, так как они образуются в процессе затвердевания сплава и выделяются в виде крупных включений, расположенных произвольно на границах и в объеме зерен. Карбиды MC практически не растворяются при температурах диффузионного насыщения и могут попасть в состав покрытия в неизменном виде. Помимо объемной доли карбидных выделений большое значение имеют характер их расположения, размеры и морфология. Например, в структуре сплавов ЖС6У и ЖС6К наблюдаются более крупные карбиды, чем в сплавах ЧС70 и ЭП539. Поэтому на первых двух сплавах чаще встречаются связанные с частицами MC дефекты (рис. 9 д, е). Крупное карбидное включение может тормозить процесс формирования покрытия (рис. 9 е). Сжимающие напряжения, возникающие при формировании диффузионного слоя, могут вызвать растрескивание карбидного включения (рис. 9 д). Карбиды MC обладают низкой жаро- и коррозионной стойкостью. Поэтому, когда такой карбид расположен у поверхности покрытия, он прежде всего реагирует с агрессивной средой, образуя точечный пробой защитной окисной пленки и инициируя в этом месте коррозию покрытия.

3.2 Анализ структурных особенностей и защитных свойств напыляемых покрытий

В отличие от Российских разработок, в зарубежных жаростойких покрытиях в настоящее время не рассматриваются диффузионные методы, которые считаются устаревшими и малоэффективными. Предпочтение отдается напыляемым покрытиям. Составы некоторых зарубежных напыляемых покрытий приведены в табл. 4. Однако при многих преимуществах (независимость от химического состава основы, возможность нанесения покрытий любого заданного состава, повышенная пластичность, технологичность процесса нанесения) эти покрытия имеют свои недостатки и по некоторым показателям уступают получаемыми диффузионными методами.

Прежде всего следует помнить, что все напыляемые покрытия отличаются от диффузионных тем, что их химический и фазовый состав не зависит от состава материала основы. Кроме того, в отличие от диффузионных, напыляемые покрытия всегда двух- и трехфазны. Применительно к жаростойким алюминидным покрытиям, для всех напыляемых покрытий характерно то, что частицы B2 фазы всегда окружены более пластичными твердыми растворами. Именно с этим связана повышенная по сравнению с диффузионными покрытиями пластичность. Но в этом скрыты и недостатки напыляемых покрытий, которые более подробно рассмотрим далее.

Механизм осаждения и кристаллизации покрытий при электронно-лучевом напылении обуславливает их столбчатое строение. Зерна фаз, составляющих покрытие, как правило, расположены перпендикулярно поверхности детали, межфазные границы прямые, чаще всего зерно одной фазы имеет длину, равную толщине покрытия. Например, микроструктура электронно-лучевого покрытия системы Co-Cr-Al-Y представляет собой столбчатый двухфазный конгломерат β -алюминида CoAl и γ -твердого раствора хрома в решетке кобальта (рис. 10). На границе сплав – покрытие в результате диффузионного отжига после напыления образуется переходная зона толщиной ~ 20 мкм с содержанием никеля в γ -фазе около 10 – 15 мас. %, который поступил за счет диффузии из сплава. В исходном состоянии покрытие имеет толщину 60 – 80 мкм и микротвердость 550 – 650 HV 0,05.

Исчерпание защитных свойств всех напыляемых покрытий, в том числе и электронно-лучевых, происходит, главным образом, вследствие развития в поверхностных слоях процессов внутреннего окисления и отслаивания покрытия по границе со сплавом-основой (рис. 11). Вытянутость структуры в направлении к поверхности электроннолучевых покрытий, большое количество межфазных границ и наличие многочисленных межкристаллитных микроканалов создают пути облегченной диффузии как алюминия и хрома к поверхности, так и кислорода вглубь покрытия. В связи с этим наряду с образованием окисной пленки развива-

ется и внутреннее окисление, в процесс окисления одновременно вовлекается внешний слой покрытия значительной толщины до 10 – 30 мкм (рис. 10 а). Это отражается и на изменении микротвердости слоя, которая снижается до значений 300 – 400 HV 0,05.

Таблица 4 – Химический состав жаростойких напыляемых покрытий систем (Ni,Co,Fe)–Cr-Al-Y, используемых для защиты поверхности деталей из жаропрочных сплавов от ВТО и ВТК [3]

Марка покрытия	Концентрация элементов, мас. %						Способ нанесения*
	Ni	Co	Cr	Al	Y	Другие элементы	
LCO29	–	Ост.	18	8	0,5	–	ПН1
ADT5	–	Ост.	18	11	0,3	–	ЭЛИ
LCO5	–	Ост.	19	10	0,5	–	ПН1
ADT2	–	Ост.	23	12	0,3	–	ЭЛИ
LCO7	–	Ост.	23	13	0,6	–	ПН1
ADT14	–	Ост.	30	5	0,5	–	ЭЛИ
Amdry 961	Ост.	–	17	6	0,5	–	ПН2
Amdry 962	Ост.	–	22	10	1	–	ПН2
ADT16	Ост.	–	25	12	0,3	–	ЭЛИ
Amdry 963	Ост.	–	25	5	0,4	–	ПН2
ADT1	Ост.	–	38	11	0,3	–	ЭЛИ
ADT7	Ост.	22	18	12	0,3	–	ЭЛИ
ADT9	Ост.	20	42	5	0,3	–	ЭЛИ
LN21	Ост.	22	21	7,5	0,5	–	ПН1
Amdry 995	Ост.	23	20	8,5	0,6	Ta 4	ПН2
LN34	Ост.	0,5	20	11	0,5	Mo 0,5	ПН1
LCO22	32	Ост.	21	7,5	0,5	–	ПН1
Amdry 996	10	Ост.	25	7	0,6	Ta 5	ПН2
LCO37	23	Ост.	30	3	0,5	–	ПН1

*ПН1 – плазменное напыление в атмосфере аргона; ПН2 – плазменное напыление в динамическом вакууме; ЭЛИ – электронно-лучевое испарение.

Одним из недостатков напыляемых покрытий является интенсивное диффузионное взаимодействие со сплавом-основой при температуре эксплуатации. После 840-часовой эксплуатации толщина покрытия вырастает до 150 – 180 мкм, причем примерно в 2 раза увеличивается толщина диффузионной зоны на границе со сплавом, а содержание никеля в ней достигает до 30 – 40 мас. %. Появление за счет нескомпенсированной диффузии микропор, развитие внутреннего окисления с образованием дисперсных окислов, окислительное раскрытие микроканалов (рис. 11 в) резко ослабляют механическую прочность поверхностного слоя покрытия. На определенном этапе воздействия скоростного газового потока в поверхностном слое возникают продольные трещины и он отслаивается. После скалывания металл-оксидного обедненного слоя в процесс окисления вовлекается новый слой покрытия практически исходного состава. В результате происходит послойное разрушение покрытия и его работоспособность определяется как химическим составом и структурой, так и толщиной. Такой механизм повреждения характерен для напыляемых покрытий и не позволяет в полной мере реализовать запас долговечности, заложенный при разработке жаростойкой композиции.

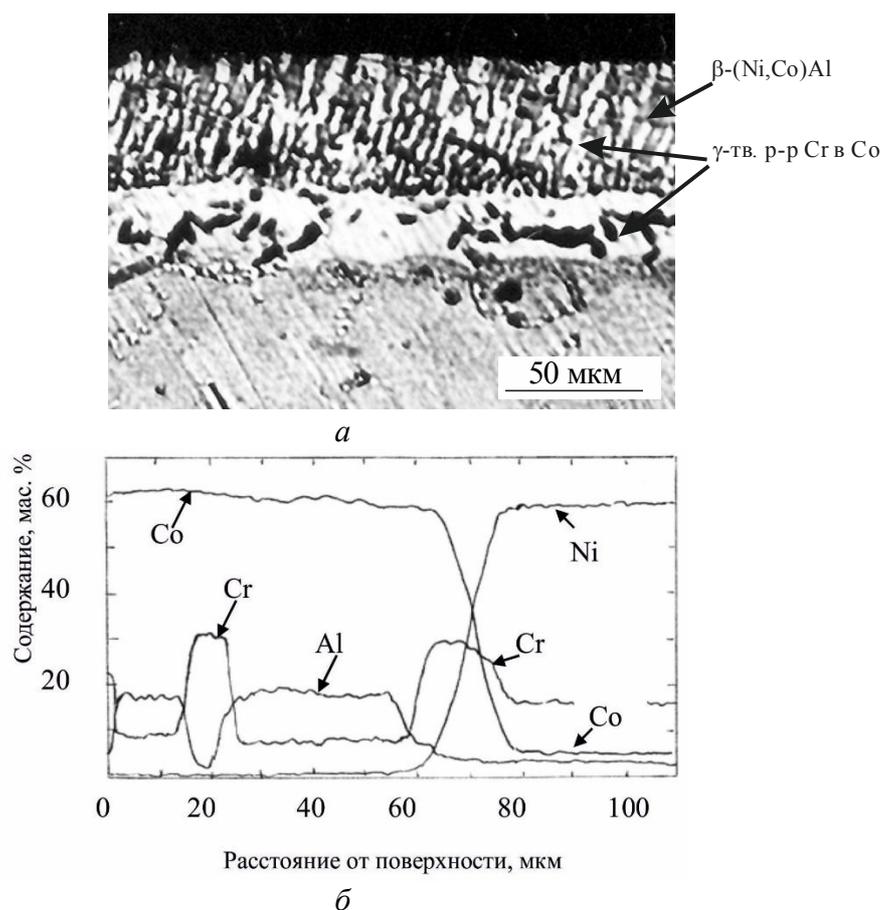


Рис. 10. Микроструктура и распределение элементов в электронно-лучевом покрытии Co-Cr-Al-Y на никелевом сплаве: *a* – микроструктура покрытия; *б* – распределение элементов по толщине покрытия

Несмотря на то, что способность γ -твёрдого раствора в электронно-лучевом покрытии пластически деформироваться должна обеспечивать более высокую стойкость к растрескиванию по сравнению с диффузионными алюминидными покрытиями, состоящими из $B2$ -фазы и силицидов M_5Si_3 , довольно часто после эксплуатации наблюдаются трещины (рис. 11 *г*). Причиной их возникновения являются существенные различия значений к.т.р. для γ -твёрдого раствора и интерметаллида [6]. Зарождающаяся при термоциклировании на межфазной границе микротрещина быстро растёт вдоль вытянутого β -зерна. Заметно снизить склонность покрытий к растрескиванию удаётся за счёт измельчения микроструктуры, например при атомно-ионном распылении. Однако такие недостатки, как низкая адгезия покрытия к сплаву-основе, образование дефектов нанесения, сохраняются (рис. 11 *д*, *е*). При температурах 700 – 900 °С происходит обеднение поверхностного слоя покрытия алюминием, как и в случае электронно-лучевых покрытий. После испытаний на термоциклирование трещины образуются на дефектах нанесения и в обеднённом поверхностном слое (рис. 11 *е*).

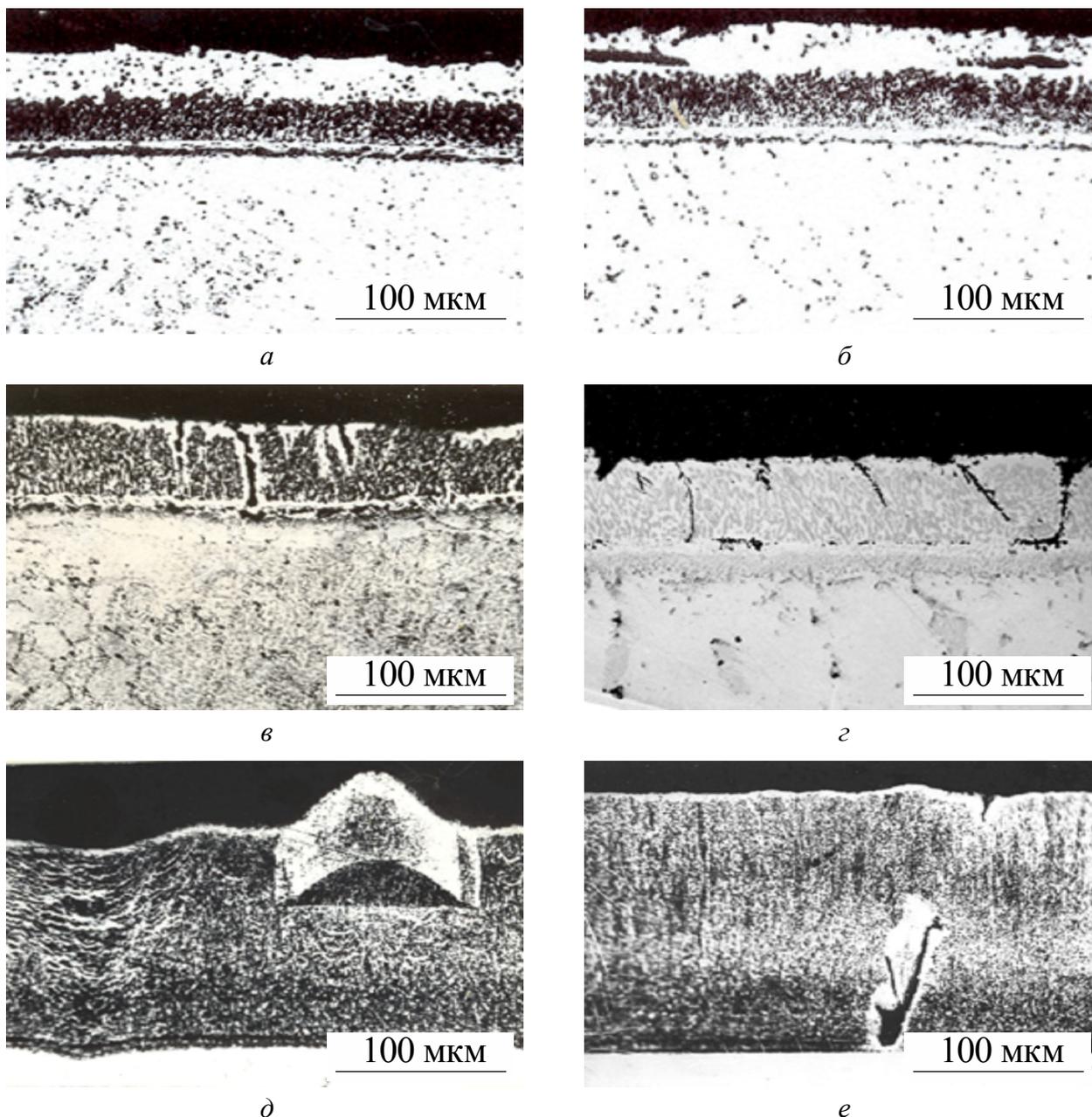


Рис. 11. Повреждения напыляемых покрытий при их нанесении и после эксплуатации:
a – z – электроннолучевое покрытие $70\text{Co}3\text{Ni}17\text{Cr}9\text{AlY}$ после 840-часовой эксплуатации судового двигателя; *d, e* – покрытие $67\text{Co}20\text{Cr}12\text{AlY}$, нанесенное атомно-ионным распылением: *d* – исходное покрытие; *e* – термоциклирование ($20 \leftrightarrow 920$) °C, охлаждение в воде, 5 – циклов

Таким образом, жаростойкие напыляемые покрытия системы (Ni,Co)-Cr-Al-Y, обладают уникальным сочетанием хорошей пластичности и термостойкости металлической композиции и высоких защитных свойств окисной пленки. Легкость варьирования состава напыляемых покрытий позволяет выбирать наиболее эффективный вариант для конкретных условий эксплуатации. В частности, для работы в условиях высокотемпературной окислительной среды преимущество имеют покрытия на никелевой основе с повышенным содержанием алюминия; в коррозионно-активной среде более долговечны покрытия на кобальтовой основе с повышенным содержанием хрома. За рубежом покрытия наносят в серийном производстве следующие фирмы: General Electric (США), Siemens (Германия), Hitachi (Япо-

ния), Castolin Eutectic (Япония), Avesta Welding (Германия), Carbo Weld (Германия), Interstahl Service GmbH (Германия). В России серийное производство осуществляют: ВИАМ (Москва), ООО "ТУРБОМЕТ" (Екатеринбург), ОАО "Авиадвигатель" – "Пермские моторы" (Пермь).

Тем не менее многочисленные исследования показали, что долговечность напыляемых покрытий ограничена недостаточным запасом алюминия, которого не хватает для постоянного длительного восстановления скалывающейся при эксплуатации защитной оксидной пленки Al_2O_3 . Исчерпание защитных свойств происходит послойно так, что долговечность напыляемых покрытий во многом определяется их толщиной. Отрицательным свойством напыляемых покрытий является их низкая диффузионная стабильность: при рабочих температурах покрытия интенсивно взаимодействуют с основой, поскольку на границе нет защитного диффузионного барьера, как в диффузионных покрытиях, а химический состав поверхностного слоя существенно отличается от состава основы, обеспечивая тем самым движущую силу диффузии.

Кроме того, как показывает технологический опыт нанесения жаростойких покрытий, современные технологичные методы напыления не позволяют полностью исключить формирование дефектов различного типа, причем их виды и причины появления гораздо разнообразнее, чем в случае диффузионных методов.

3.3 Многослойные жаростойкие покрытия

Качественным скачком в развитии жаростойких напыляемых покрытий стал переход от металлических покрытий $(Ni,Co)CrAlY$ к двухслойным металлокерамическим теплозащитным покрытиям $(Ni,Co)CrAlY/ZrO_2(Y_2O_3)$, в которых основную тепловую, коррозионную и эрозионную нагрузку принимает на себя внешний керамический слой толщиной 60–125 мкм, а традиционное металлическое покрытие играет роль промежуточного слоя, обеспечивающего хорошее сцепление керамики с защищаемой поверхностью, а также дополнительную защиту от проникновения кислорода и серы в жаропрочный сплав [15, 16, 18]. Такие покрытия имеют явные преимущества перед однослойными не только в высоко теплонагруженных авиационных турбинах, но и в относительно низкотемпературных промышленных турбинах. Серийное производство в России проводят ВИАМ (Москва), ООО "ТУРБОМЕТ" (Екатеринбург), ОАО "Авиадвигатель" – "Пермские моторы" (Пермь), а за рубежом – General Electric (США), Siemens (Германия), Hitachi (Япония), Castolin Eutectic (Япония), Avesta Welding (Германия), Carbo Weld (Германия), Interstahl Service GmbH (Германия). На рис. 12 приведены микроструктуры многослойных жаростойких покрытий для защиты поверхности лопаток ГТУ из жаропрочных никелевых сплавов, разработанных и наносимых в Всероссийском институте авиационных материалов (ВИАМ). Основная проблема теплозащитных покрытий – ограниченная термостойкость керамического слоя, поэтому часто успешное применение такого покрытия зависит от правильного выбора оптимального состава и структурного состояния металлического подслоя.

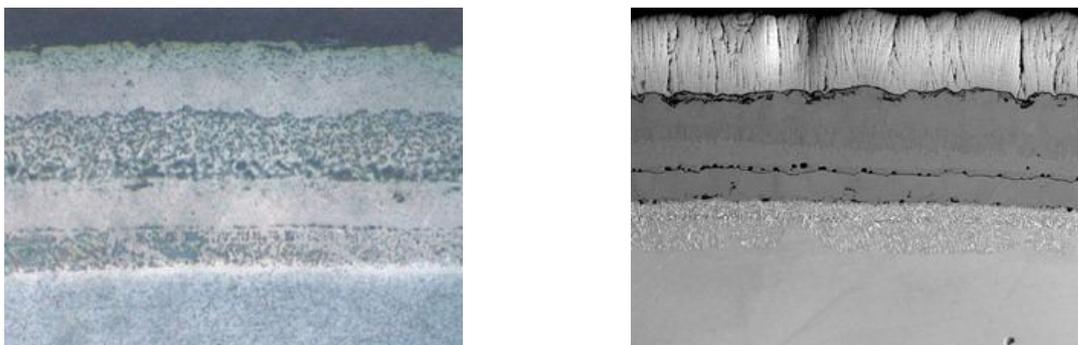


Рис. 12. Микроструктура многослойных жаростойких покрытий для защиты поверхности лопаток ГТУ из жаропрочных никелевых сплавов – разработка ВИАМ, x 500

Нами были проведены исследования защитных свойств трехслойных покрытий, второй и третий слой которых наносили атомно-ионным распылением (АИР) в Харьковском физико-техническом Институте академии наук Украины. Свойства каждого из слоев приведены в табл. 5. В технологии АИР за счет электромагнитного высокочастотного поля ионизируется приблизительно 10 – 20 % парового потока. Причем процентное содержание ионизированных атомов различных элементов в потоке не одинаково: прямо пропорционально содержанию данного элемента в паровом потоке и обратно пропорционально потенциалу ионизации атомов (чем меньше потенциал ионизации, тем больше атомов будет находиться в паровом потоке в виде заряженных ионов). Первые потенциалы ионизации атомов испарения элементов имеют следующие значения: Co – 7,8 эВ; Cr – 6,7 эВ; Y – 6,6 эВ; Al – 5,94 эВ. В паровом потоке ионов алюминия будет больше, чем кобальта, хрома и иттрия. Этим объясняется склонность АИР-покрытий к слоистости микроструктуры (рис. 11 д). Вблизи сплава-основы образуется слой обогащенный алюминием (β -фаза CoAl), далее – слои фазы B2 с меньшим содержанием алюминия.

Отжиг комбинированного покрытия с АИР-слоями непосредственно после напыления имеет такие же цели, как и для электронно-лучевых или плазменных покрытий, а именно – улучшение адгезии слоя к подложке за счет образования диффузионной зоны толщиной 3 – 5 мкм, и выравнивание химического состава покрытия по толщине. При нанесении на слой термодиффузионного алюмосилицидного покрытия, закономерности формирования АИР-покрытия не изменились: отжиг 1020 °С, 2 ч. приводит к получению хорошей адгезии слоев и формированию диффузионной зоны между ними, даже с внешним керамическим слоем (рис. 13 а). Следует отметить, что существенные отличия по содержанию алюминия в сплаве-подложке, термодиффузионном и АИР-слоях (см. табл. 5) приводят к диффузионному перераспределению алюминия в двух противоположных направлениях: как в сплав-основу, так и во второй АИР-слой. Потеря алюминия за счет диффузии его в сплав при обычных температурах эксплуатации настолько мала, что этот процесс обычно не учитывается.

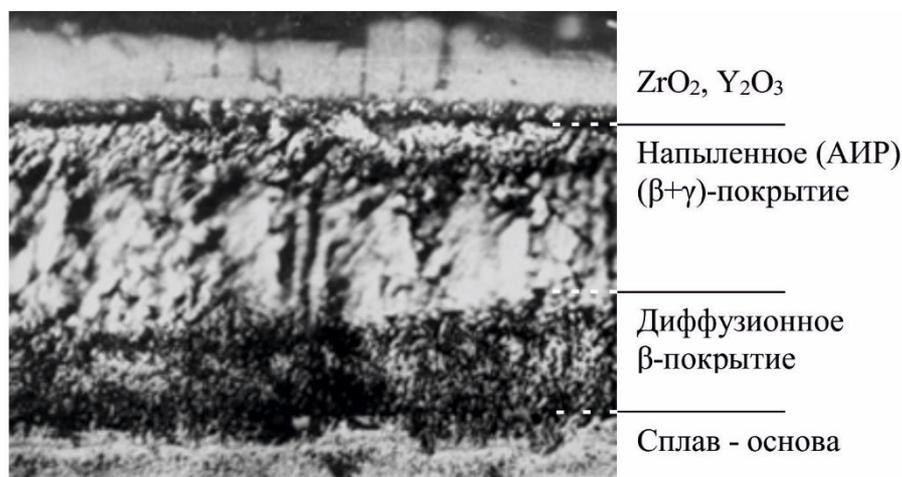
Таблица 5 – Параметры комбинированного покрытия с АИР-слоями (сплав ЭП539)

№ слоя	Состав	Содержание основных элементов, мас. %				Толщина слоя, мкм	HV _{0,05} , МПа
		Ni	Co	Cr	Al		
1	Диффузионный 28Al-2Si-(Ce,La)	50–52	2–3	10–12	26–28	40–45	7600
2	Ni Co-Cr-Al АИР	25–28	38–41	28	4	60–65	5600
3	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ АИР	Zr–65	Y–8	–	–	15–20	9600

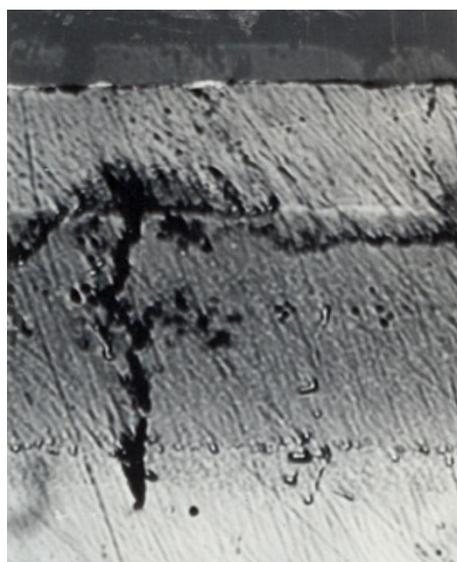
Испытания на жаро-, коррозионную и термостойкость показали, что наиболее слабыми участками, как и при плазменном напылении, являются границы между слоями. По сравнению с нанесенными плазменным распылением, АИР-слои имеют более однородное, плотное строение и в меньшей степени подвержены окислению. Поэтому показатели жаро- и коррозионной стойкости композиций с АИР-слоями выше по сравнению с напыленными плазмой слоями, как будет показано далее.

Испытания на термостойкость наглядно иллюстрируют, каким образом недостатки одного слоя компенсируются за счет других слоев. При достаточно большой толщине слоев в композиции (см. табл. 5) первые термоусталостные трещины появляются в диффузионном слое после 5 циклов *нагрев*↔*охлаждение в воду* по режиму (25 ↔ 950) °С. Эти трещины гасятся в пластичном АИР-слое, и с увеличением количества циклов не растут (рис. 13 б). При регулировании толщины слоев в композиции можно подобрать оптимальные с точки зрения

зарождения термоусталостных трещин. Например, при толщине термодиффузионного слоя не более 30 мкм термоусталостные трещины не появляются, поскольку возникающие термические напряжения релаксируют за счет пластической деформации сплава-основы и АИР-слоя.



a



б

Рис. 13. Микроструктура комбинированного терможаростойкого покрытия: *a* – исходное состояние; *б* – после 25 циклов 950 °С (15 мин.) ↔ 20 °С с охлаждением в воде

Были исследованы также комбинированные покрытия [16], полученные при различных последовательностях нанесения термодиффузионного алюминидного (ДП), плазменного интерметаллидного (ПМ), плазменного керамического слоев (ПК), а также при лазерном оплавлении двухслойного покрытия, состоящего из алюминидного термодиффузионного слоя Al-Si-PЗМ и плазменного слоя Ni-Cr-Al-Y. Покрытия наносили на никелевый сплав ЭИ929, широко используемый для изготовления лопаток стационарных газовых турбин. Параметры покрытий приведены в табл. 6, а микроструктура и распределение элементов по толщине слоя – на рис. 14.

В исходном состоянии комбинированное покрытие состоит из трех слоев. Первый слой 28Al-2Si-1PЗМ толщиной 40–55 мкм расположен на границе со сплавом-основой. Этот слой обеспечивает высокую жаро- и коррозионную стойкость, а также диффузионную стабильность всего покрытия в целом, т.е. эффективно препятствуют диффузионному перераспределению никеля в защитное покрытие при высоких температурах. Второй – плазменный

слой Ni-Cr-Al-Y толщиной 115 мкм – состоит из β -алюминида NiAl и твердого раствора Cr в γ -Ni. Этот слой обеспечивает высокую термостойкость покрытия, а также хорошую адгезию керамического внешнего слоя к поверхности. Третий – внешний керамический слой (ZrO_2, Y_2O_3) толщиной около 50 мкм – является теплозащитным, т.е. снижает температуру поверхности сплава ЭИ929 в процессе эксплуатации.

После нанесения покрытия на границе первого и второго слоев обнаружены мелкие единичные поры, заполненные окислами M_2O_3 , содержащими 60 мас. % Cr, около 5 мас. % Al и примерно 1 мас. % Y. Для повышения адгезии всех трех слоев комбинированного покрытия был проведен отжиг в вакууме при 1050 °C в течение 2 ч. После этого произошло залечивание микропор, а также некоторое выравнивание химического состава в металлических слоях, особенно по алюминию (см. табл. 6).

Для повышения коррозионной стойкости плазменного слоя Ni-Cr-Al-Y и уменьшения микропористости было проведено термодиффузионное алюмосилицирование с получением поверхностного слоя (см. рис. 4). При этом происходит увеличение содержания алюминия в приповерхностной зоне плазменного слоя на глубине 50–60 мкм в 1,5–2 раза (см. табл. 6) и формируется более плотный слой без видимых при металлографическом анализе пор. Толщина первоначально напыленного плазменного слоя Ni-Cr-Al-Y не изменилась.

Лазерный переплав двухслойного покрытия, состоящего из ДП и ПМ, устраняет обычную неоднородность структуры плазменного покрытия и приводит к формированию плотного беспористого защитного слоя с однородной мелкодисперсной структурой и равномерным распределением легирующих элементов. Значения микротвердости составляют 680–720 МПа. Фазовый состав образовавшегося в результате лазерной обработки поверхностного слоя следующий: γ -твердый раствор на основе никеля, γ' -фаза Ni_3Al и α -твердый раствор на основе Cr. Сплав-основа участвует в лазерном переплаве поверхности наряду с ДП, поэтому содержание алюминия в покрытии по сравнению с ПМ практически не меняется (см. табл. 6). Особо следует отметить состояние границы раздела между ДП и ПМ. Если в случае последовательного нанесения этих слоев наблюдается пористость на границе между слоями, то после лазерного оплавления такой границы не существует.

Кинетика окисления на воздухе при температуре 950 °C трехслойного покрытия без отжига и с отжигом в вакууме практически одинакова (рис. 15). Поскольку керамический внешний слой имеет пористое строение, он легко пропускает кислород к металлическому слою. Второй слой Ni-Cr-Al-Y имеет также характерное для плазменных покрытий пористое строение. Очевидно, в первые часы выдержки при температуре 950 °C на воздухе происходит внутреннее окисление второго слоя, сопровождающееся образованием окислов Al_2O_3 и Cr_2O_3 во всем объеме ПМ. Этим и объясняется увеличение веса образцов с трехслойным покрытием в первые часы испытаний на жаростойкость. В дальнейшем происходит торможение процесса окисления. Скорость окисления, о которой можно судить по углу наклона линейной зависимости удельного привеса образцов от длительности испытания (линии 5 и 6 на рис. 15), сохраняется на уровне ДП (линии 1 и 3 на рис. 15).

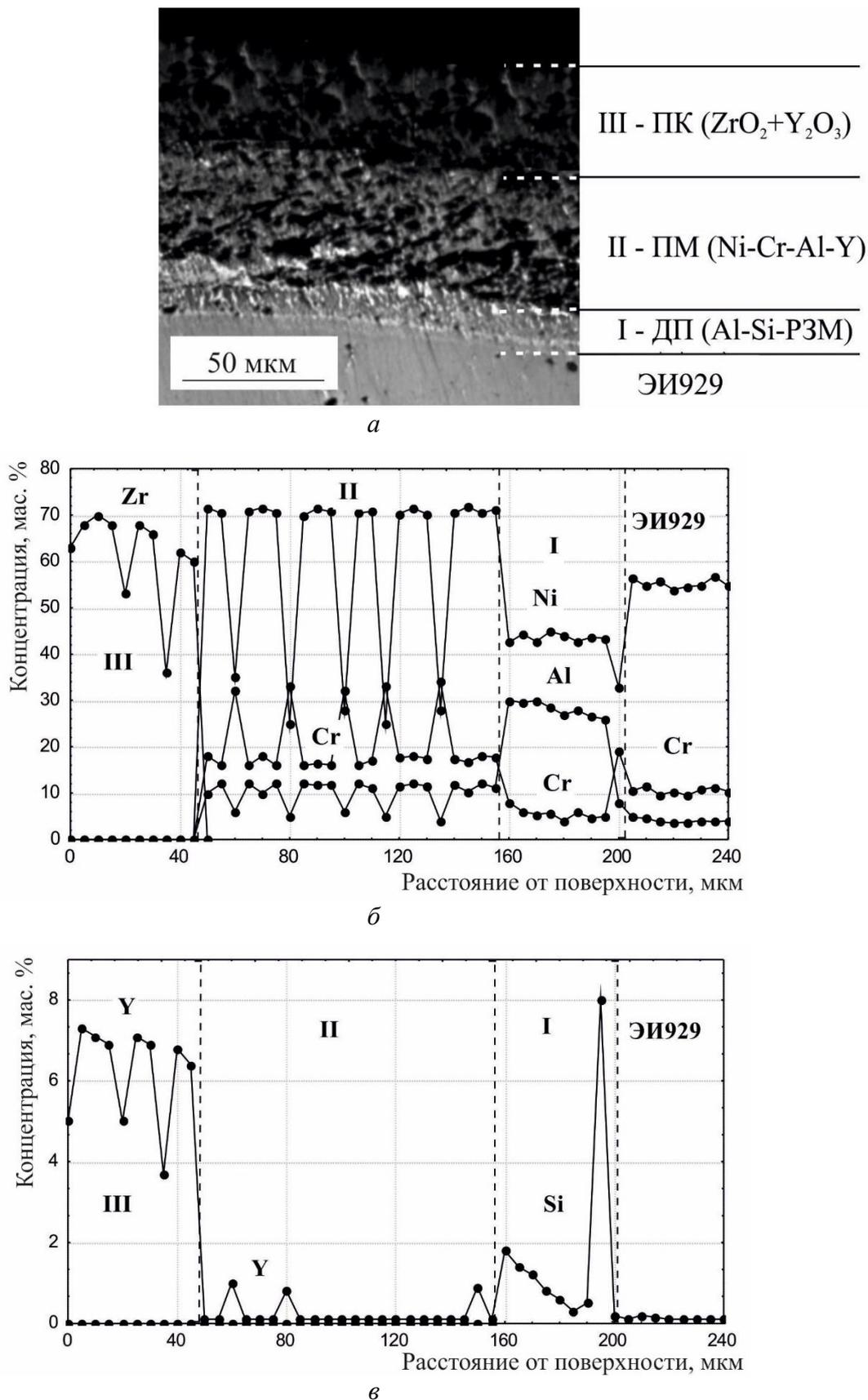


Рис. 14. Микроструктура (а) и распределение элементов (б, в) в комбинированном покрытии на никелевом сплаве ЭИ929

После 515-часовой выдержки на воздухе при температуре 950 °С трехслойное покрытие сохранилось полностью на поверхности образцов (табл. 7). Отслоений керамического внешнего слоя не наблюдалось. В покрытии, в целом, уменьшилось содержание алюминия и хрома, который расходовался на образование защитных окислов. Однако это не привело к образованию алюминида γ' -Ni₃Al. Во внешней зоне второго слоя зафиксировано присутствие окисла Y₂O₃. На границе между ДП и ПМ присутствуют микропоры, заполненные окислами хрома, алюминия и иттрия. При коагуляции этих микропор могут образовываться длинные цепочки пустот, что неизбежно приведет к скалыванию и осыпанию плазменных слоев при более длительных испытаниях.

При нанесении керамического слоя на ДП образуется композиция с недостаточной прочностью сцепления керамического и металлического слоев. Даже при небольших нагрузках происходят, как и следовало ожидать, локальные сколы керамического слоя. Однако при испытаниях жаростойкости это покрытие показало достаточно высокие защитные свойства. Очевидно, процесс окисления этого двухслойного покрытия на воздухе определяется защитными свойствами металлического слоя алюминидов никеля, легированных кремнием и РЗМ.

Таблица 6 – Параметры трёхслойных комбинированных покрытий в исходном состоянии

№ п/п	Тип покрытия	Вид слоя	Толщина слоя, мкм.	Содержание элементов, мас. %					
				Cr	Al	Ni	Si	Zr	Y
1	ДП+ ПК	Al-Si-РЗМ	40–55	6–8	26–30	47–52	1–2	–	
		ZrO ₂ +8Y ₂ O ₃	50–60	–	–	–	–	65–70	6–7
2	ДП + ПМ	Al-Si-РЗМ	40–55	6–8	26–28	47–52	1–2	–	–
		Ni-Cr-Al-Y	110–120	γ : 29–31 β : 9–11	γ : 4–6 β : 18–20	γ : 63–65 β : 70–72	–	–	–
3	ДП + ПМ + лазерная обработка	Ni-Cr-Al-Y	150	9–11	11–13	65–69	< 1	–	< 1
4	ПМ + ДП	Ni-Cr-Al-Y	60	γ : 29–31 β : 9–11	γ : 4–6 β : 18–20	γ : 63–65 β : 70–72	–	–	< 1
		Al-Si-РЗМ	50–60	6–8	26–30	47–52	1–2	–	–
5	ДП + ПМ + ПК	Al-Si-РЗМ	40–55	6–8	26–30	47–52	1–2	–	–
		Ni-Cr-Al-Y	110–120	γ : 29–31 β : 9–11	γ : 4–6 β : 18–20	γ : 63–65 β : 70–72	–	–	< 1
		ZrO ₂ +8Y ₂ O ₃	50	–	–	–	–	65–70	6–7
6	ДП + ПМ ПК + отжиг в вакууме 1050 °С, 2 ч.	Al-Si-РЗМ	50–60	6–9	22–25	47–52	1–2	–	
		Ni-Cr-Al-Y	120	γ : 27–29 β : 9–11	γ : 6–8 β : 16–18	γ : 63–65 β : 72–75	–	–	< 1
		ZrO ₂ +8Y ₂ O ₃	50	–	–	60–66	–	60–66	5–7

В случае двухслойного покрытия ДП + ПМ уже после 228-часовой выдержки наблюдали появление осыпи в тиглях (образцы в ходе испытаний взвешивали в тиглях вместе с осыпью). Увеличение содержания алюминия в ПМ за счет термодиффузионного алитирования не привело к ожидаемому повышению защитных свойств. Уже после 16-часовой выдержки на воздухе при 950 °С произошло интенсивное отшелушивание и отслаивание покрытия, сопровождающееся резким увеличением массы образцов.

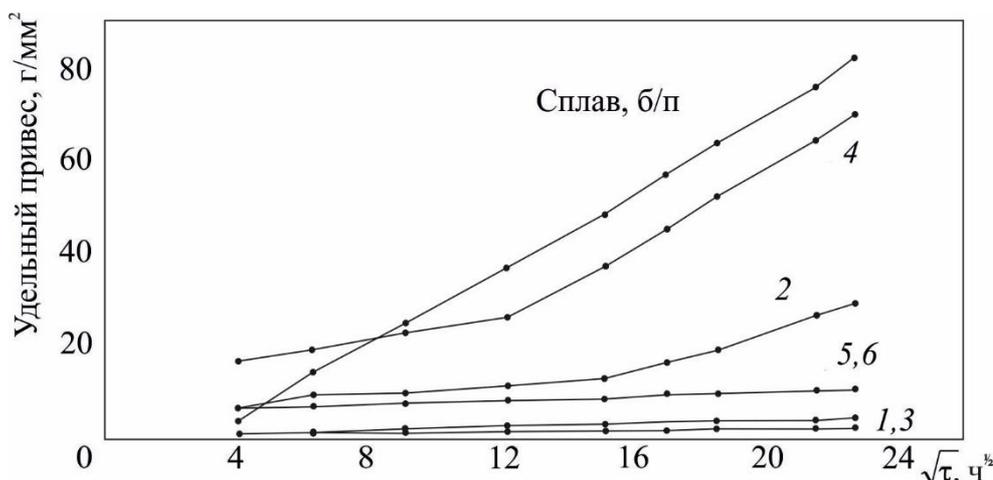


Рис. 15. Кинетика окисления сплава ЭИ929 с покрытиями при температуре 950 °С:
1 – ДП + ПК; 2 – ДП + ПМ; 3 – ДП (приведено для сравнения); 4 – ПМ + ДП;
5 – ДП + ПМ + ПК; 6 – ДП + ПМ + ПК + отжиг в вакууме 1050 °С; 7 – без покрытия

В случае двухслойного покрытия ДП + ПМ уже после 228-часовой выдержки наблюдали появление осыпи в тиглях (образцы в ходе испытаний взвешивали в тиглях вместе с осыпью). Увеличение содержания алюминия в ПМ за счет термодиффузионного алитирования не привело к ожидаемому повышению защитных свойств. Уже после 16-часовой выдержки на воздухе при 950 °С произошло интенсивное отшелушивание и отслаивание покрытия, сопровождающееся резким увеличением массы образцов.

В случае лазерного проплавления диффузионного алюминидного слоя совместно с плазменной композицией Ni-Cr-Al-Y не имело смысла взвешивание образцов в ходе испытаний, поскольку ширина дорожки оплавления составляла всего 2 мм, а остальная поверхность образца остается покрытой плазменным слоем. Привесы этих образцов мало отличаются от привесов двухслойного покрытия (ДП + ПМ), поэтому сравнительную жаростойкость оплавленного лазерным лучом покрытия оценивали не по изменению массы, а по глубине окисления h_0 , а также по изменениям значений микротвердости и содержания алюминия. Полученная после лазерной обработки мелкодисперсная структура обладает высокой термической стабильностью и не претерпевает существенных изменений в ходе испытаний. Лишь на глубине 10 – 15 мкм от поверхности (толщину этого приповерхностного слоя следует принимать за глубину окисления) происходит уменьшение содержания алюминия до 6 – 8 мас. %, что связано с расходом этого элемента на образование защитной окисной пленки. При этом снижается значение микротвердости до 500 HV 0,05.

В условиях жестких коррозионных испытаний в расплаве смеси солей 75 мас. % Na_2SO_4 и 25 мас. % NaCl при 900 °С лучшие защитные свойства показало комбинированное трехслойное покрытие без отжига в вакууме (рис. 16). После 50-часовых испытаний это покрытие полностью сохранилось на поверхности образцов. В покрытии, предварительно подвергнутом отжигу в вакууме, внешний керамический слой начинает растрескиваться и отслаиваться после 40 часов испытаний в расплаве солей. Очевидно, меньший запас алюминия в этом покрытии по сравнению с покрытием без предварительного отжига в вакууме приводит к более быстрому образованию шпинелей NiAl_2O_4 и NiCr_2O_4 на границе с керамическим слоем. Напряжения, возникающие при росте пленки этих соединений, способствуют растрескиванию внешнего керамического слоя (ZrO_2 , Y_2O_3).

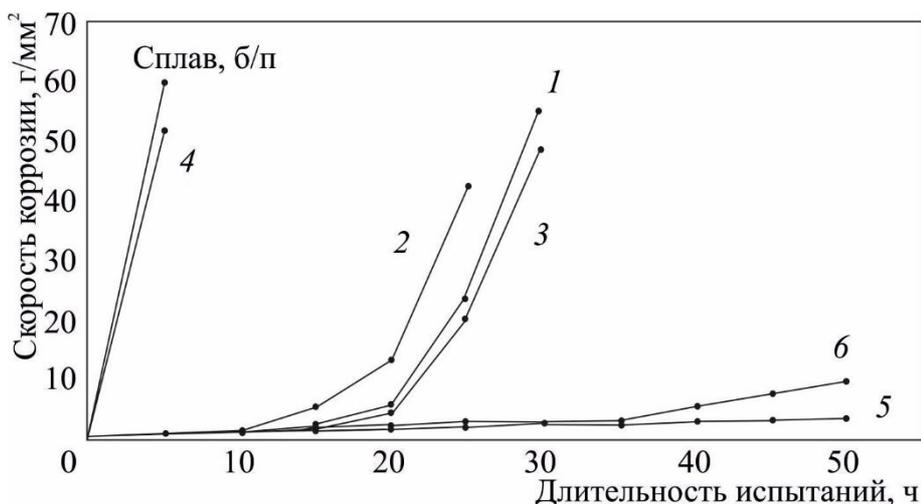


Рис. 16. Изменение средней скорости коррозии покрытий на сплаве ЭИ929:
1 – ДП + ПК; 2 – ДП + ПМ; 3 – ДП (приведено для сравнения); 4 – ПМ + ДП;
5 – ДП + ПМ + ПК; 6 – ДП + ПМ + ПК + отжиг в вакууме 1050 °С;
7 – без покрытия

Для покрытия ДП + ПК характерно следующее: после 20-часовой выдержки в расплаве солей происходит растрескивание и вспучивание керамического слоя, появляются зеленые наросты окислов Cr_2O_3 и NiO . В дальнейшем покрытие уже не защищает сплав и коррозионные процессы определяются только свойствами основного металла.

Низкая коррозионная стойкость покрытия ДП + ПК связана с тем, что при толщине слоя алюминидов металлического покрытия 40–55 мкм запаса алюминия недостаточно для обеспечения образования защитного окисла Al_2O_3 в течение длительной выдержки в расплаве солей. Анализ поперечных шлифов показывает, что уже после 10-часовых коррозионных испытаний на некоторых участках поверхности образцов в ДП произошло $\beta \rightarrow \gamma'$ превращение. В ходе дальнейших испытаний на этих участках вместо окисла Al_2O_3 образуется шпинель NiAl_2O_4 по границе с керамическим слоем, обладающая более низкими защитными свойствами в условиях солевой коррозии.

В условиях коррозионных испытаний в расплаве солей долговечность двухслойного покрытия ДП + ПМ не превышает 20 часов (см. рис. 16). Лазерная обработка такого покрытия привела к существенному повышению его коррозионной стойкости. После 50 часов испытаний не наблюдали отслоений и осыпания покрытия, проникновение продуктов коррозии вглубь оплавленного слоя отмечалось на глубине не более 50 мкм (см. табл. 7).

Таблица 7 – Глубина поврежденного слоя образцов с комбинированными покрытиями после 500 ч испытаний на жаростойкость (h_o) и 50 ч коррозионных испытаний (h_k)

№	Тип покрытия	h_o , мкм	h_k , мкм
1	ДП + ПК	0	300–380
2	ДП + ПМ	100–150	300–380
3	ДП + ПМ + лазерная обработка	10–15	50–60
4	ДП + ПМ + ПК	Единичные поры по границе ДП и ПМ	Локальные отслоения по границе ДП и ПМ
5	ДП + ПМ + ПК + отжиг в вакууме 10500С, 2 ч	Единичные поры по границе ДП и ПМ	Локальные отслоения по границе ДП и ПМ

Таким образом, комбинированное покрытие, полученное при последовательном нанесении термодиффузионного слоя 28Al-2Si-1PЗМ, плазменного Ni-Cr-Al-Y и керамического (ZrO_2 , Y_2O_3) слоев, обладает достаточно высокими защитными свойствами, особенно в условиях коррозионного воздействия сульфида и хлорида натрия. Дополнительный отжиг этого покрытия в вакууме при 1050 °С в течение 2 ч практически не влияет на жаро- и коррозионную стойкость. Для упрочнения наиболее опасных участков поверхности деталей, например входных кромок лопаток ГТД, можно применять лазерное оплавление комбинированного покрытия. При этом формируется однородная мелкодисперсная структура поверхностного слоя, которая может обеспечить высокую термическую стабильность и защитные свойства.

4. Выводы

Современные покрытия на основе алюминидов FeAl, NiAl и CoAl обладают достаточно высокими показателями жаро- и коррозионной стойкости. Исчерпание их защитных свойств связано, главным образом, с растрескиванием и выкрашиванием алюминидного слоя при эксплуатации. Поскольку зарождение трещин, как правило, происходит по межфазным границам между силицидами M_5Si_3 и β -фазой в случае диффузионных покрытий и между β -фазой и γ -твёрдым раствором для напыляемых покрытий, необходимо стремиться к формированию в покрытиях фаз с близкими значениями к.т.р., модуля нормальной упругости и близкими параметрами кристаллических решёток.

Общими недостатками как в диффузионных, так и в напыляемых покрытиях на основе алюминидов, ограничивающими их долговечность, являются склонность к выкрашиванию под действием скоростного газового потока и малая диффузионная стабильность в условиях эксплуатации. Учитывая вышесказанное, более перспективно использование комбинированных покрытий, получаемых последовательным нанесением нескольких слоёв разного химического и фазового состава, что позволяет недостатки одних слоёв уменьшать или сводить к нулю за счёт достоинств других.

Литература

1. Абраимов Н. В., Елисеев Ю. С. Химико-термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов. – М. : Интермет Инжиниринг, 2001. – 622 с.
2. Goward G. W. Progress in coatings for gas turbine airfoils // Surface and Coatings Technology. – 1998. – No 108, 109. – P. 73–79.
3. Гузанов Б. Н., Косицын С. В., Пугачева Н. Б. Упрочняющие защитные покрытия в машиностроении. – Екатеринбург : УрО РАН, 2004. – 244 с.
4. Мовчан Б. А., Малашенко И. С. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. – Киев : Наукова думка, 1983. – 232 с.
5. Сычѳв М. М. Неорганические клеи. – Ленинград : Химия, 1986. – 152 с.
6. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник / под ред. Т. Я. Косолаповой. – М. : Металлургия, 1986. – 928 с.
7. Влияние состава и структуры жаропрочных никелевых сплавов на строение и свойства диффузионных покрытий / С. В. Косицын, Н. Б. Вандышева, Б. Н. Гузанов и др. // Защитные покрытия на металлах. – Киев : Наукова думка, 1987. – Вып. 21. – С. 20–24.
8. Пугачева Н. Б., Косицын С. В., Бабич Н. В. Термодиффузионные покрытия на основе ферросплавов с РЗМ // Физика и химия обработки материалов. – 1998. – № 4. – С. 42–48.
9. Применение диффузионных покрытий для защиты высокохромистых никелевых сплавов от воздействия агрессивных газовых сред / В. Г. Сорокин, Б. Н. Гузанов, А. Н. Бабынькин, Н. Б. Вандышева и др. // в кн. : Температуроустойчивые покрытия. – Ленинград : Наука, 1985. – С. 172–177.
10. Пугачева Н. Б., Экземплярова Е. О., Задворкин С. М. Исследование структуры и физических свойств сплавов Fe-Cr-Al // Металлы. – 2006. – № 1. – С. 68–75.

11. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник / Г. В. Борисенко, Л. А. Васильев, Л. Г. Ворошнин и др. – М. : Металлургия, 1981. – 424 с.
12. Влияние кремния на диффузию в сплавах никель-алюминий / С. В. Косицын, В. С. Литвинов, В. Г. Сорокин, М. А. Гервасьев // Физика металлов и металловедение. – 1980. – Т. 49, № 5. – С. 1063–1067.
13. Исследование повреждаемости шликерных алюмосилицидных покрытий в процессе эксплуатации лопаток авиационных ГТД / Ю. Г. Смирнов, М. А. Лебедева, С. В. Косицын и др. // Авиационная промышленность. – 1988. – № 1. – С. 68–71.
14. Косицын С. В. Сплавы и покрытия на основе моноалюминиды никеля. – Екатеринбург : Изд-во УрО РАН, 2008. – 278 с.
15. Мубояджан С. А., Лесников В. П., Кузнецов В. П. Комплексные защитные покрытия турбинных лопаток авиационных ГТД. – Екатеринбург : Изд-во «Квист», 2008. – 208 с.
16. Пугачева Н. Б. Мазаева Е. С. Защитные свойства высокотемпературных комбинированных покрытий // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 4. – С. 82–90.
17. Многокомпонентные упрочняющие покрытия для высокотемпературных деталей мощных дизелей / Н. Б. Вандышева, П. А. Федоров, Н. В. Ключева и др. // Защитные покрытия на металлах. – 1990. – Вып. 24. – С. 100–104.
18. Padture N. P., Gell M., Jordan E. H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications // Science. – 2002. – Vol. 296. – P. 280–284.
19. Чубаров Д. А., Матвеев П. В. Новые керамические материалы для теплозащитных покрытий рабочих лопаток ГТД // Авиационные материалы и технологии. – 2013. – № 4. – С. 43–46.
20. Разработка ионно-плазменных жаростойких металлических слоев теплозащитных покрытий для охлаждаемых рабочих лопаток турбин / С. А. Будиновский, С. А. Мубояджан, А. М. Гаямов, П. В. Матвеев // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2013. – № 12. – С. 16–21.
21. Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings / K. W. Schlichting, N. P. Padture, E. H. Jordan, M. Gell // Materials Science and Engineering. – 2003. – Vol. A342. – P. 120–130.
22. Zhu D., Miller R. A. Thermal Conductivity and Sintering Behavior of Advanced Thermal Barrier Coatings. NASA / TM-2002-211481. – 2002. – 15 p.
23. Выбор жаростойкого покрытия для жаропрочного никелевого рений-рутений содержащего сплава марки ВЖМ4 [Электронный ресурс] / А. М. Гаямов, С. А. Будиновский, С. А. Мубояджан, А. А. Косьмин // Труды «ВИАМ». – 2014. – № 1. – URL : <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/639.pdf> (дата обращения: 31.05.2015).

THE TRIBOLOGICAL PERFORMANCES OF A NiCrBSi – TiC LASER-CLAD COMPOSITE COATING UNDER ABRASION AND SLIDING FRICTION

A. V. Makarov^{1,2}, N. N. Soboleva^{1*}, I. Yu. Malygina¹, A. L. Osintseva¹

¹*Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st., Ekaterinburg, Russian Federation;*

²*Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 18 Kovalevskoy St., Ekaterinburg, Russian Federation*

*Corresponding author. E-mail: soboleva@imach.uran.ru; address for correspondence: 34 Komsomolskaya st., Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 (343) 375-35-78; fax: 374-53-30

A comparative analysis of the structure, phase composition, microhardness, tribological performances (wear intensity, friction coefficient, specific wearing work) and wear mechanisms in fixed abrasive tests (abrasives with different hardness, namely, corundum Al₂O₃ with ~ HV 2000 and silicon carbide with ~ HV 3000) and under dry sliding friction against die steel has been carried out for a NiCrBSi coating and a NiCrBSi–TiC (with 25% wt. TiC addition) composite coating obtained on the surface of steel by gas powder laser cladding. The high-strength frame of coarse titanium carbide particles in the composite coating structure has a significant positive impact on resistance to abrasive wear and sliding friction, and the effectiveness greatly depends on the contact loading conditions and wear mechanism realized.

Keywords: laser cladding, NiCrBSi – TiC composite coating, structure, microhardness, abrasive wear, sliding friction.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.3.083-097

References

1. Kurganova Yu.A., Kolmakov A.G. *Konstruktivnyye metallomatrixnyye kompozitsionnyye materialy: uchebnoe posobie* [Constructional metal matrix composite materials: educational book]. Moscow, MGTU im. N. E. Baumana Publ., 2015. 141 p. (In Russian).
2. Kurganova Yu.A. Development prospects of commercial metal matrix composite materials. *Servis v Rossii i za rubezhom*, 2012, vol. 30, no. 3, pp. 235–240. (In Russian).
3. Yan H., Zhang P., Yu Zh., Lu Q., Yang Sh., Li Ch. Microstructure and tribological properties of laser-clad Ni–Cr/TiB₂ composite coatings on copper with the addition of CaF₂. *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 206, pp. 4046–4053.
4. Nurminen J., Näkki J., Vuoristo P. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, vol. 27, pp. 472–478.
5. Anandkumar R., Almeida A., Vilar R. Wear behavior of Al–12Si/TiB₂ coatings produced by laser cladding. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 205, pp. 3824–3832.
6. Tobar M.J., Álvarez C., Amado J.M., Rodríguez G., Yáñez A. Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi–WC coatings on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 200, pp. 6313–6317.
7. Weng F., Chen Ch., Yu H. Research status of laser cladding on titanium and its alloys: A review. *Materials and Design*, 2014, vol. 58, pp. 412–425.
8. Makarov A.V., Savrai R.A., Osintseva A.L., Malygina I.Yu. The influence of the chemical composition on the tribological performances of Cr–Ni coatings obtained by gas powder laser cladding. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra*, 2009, no. 2 (44), pp. 28–33. (In Russian).

9. Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L., Pozdejeva N.A. The influence of the microstructure and phase composition on tribological performances of NiCrBSi coatings. *Izvestiya Samaraskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy Akademii Nauk*, 2011, vol. 13, no. 4 (3), pp. 869–873. (In Russian).
10. Cai B., Tan Y.-F., He L., Tan H., Gao L. Tribological properties of TiC particles reinforced Ni-based alloy composite coatings. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, vol. 13, pp. 1681–1688.
11. Yang J., Liu F., Miao X., Yang F. Influence of laser cladding process on the magnetic properties of WC–FeNiCr metal–matrix composite coatings. *Journal of Materials Processing Technology*, 2012, vol. 212, pp. 1862–1868.
12. Niranatlumpong P., Koiprasert H. Phase transformation of NiCrBSi–WC and NiBSi–WC arc sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 206, pp. 440–445.
13. Guo Ch., Chen J., Zhou J., Zhao J., Wang L., Yu Y., Zhou H. Effects of WC–Ni content on microstructure and wear resistance of laser cladding Ni-based alloys coating. *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 206, pp. 2064–2071.
14. Liyanage T., Fisher G., Gerlich A.P. Microstructures and abrasive wear performance of PTAW deposited Ni–WC overlays using different Ni-alloy chemistries. *Wear*, 2012, vol. 274–275, pp. 345–354.
15. Si S.-H., Yuan X.-M., Liu Y.-L., He Y.-Z., Keesam Sh. Effect of Laser Power on Microstructure and Wear Resistance of WC_p/Ni Cermet Coating. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2006, vol. 13, Iss. 3, pp. 74–78.
16. Mendez P.F., Barnes N., Bell K., Borle S.D., Gajapathi S.S., Guest S.D., Izadi H., Gol A.K., Wood G. Welding processes for wear resistant overlays. *Journal of Manufacturing Processes*, 2014, vol. 16, pp. 4–25.
17. Zikin A., Antonov M., Hussainova I., Katona L., Gavrilovic' A. High temperature wear of cermet particle reinforced NiCrBSi hardfacings. *Tribology International*, 2013, vol. 98, pp. 45–55.
18. Li Q., Song G.M., Zhang Y.Z., Lei T.C., Chen W.Z.. Microstructure and dry sliding wear behavior of laser clad Ni-based alloy coating with the addition of SiC. *Wear*, 2003, vol. 254, iss. 3–4, pp. 222–229.
19. Chao M.-J., Wang W.-L., Liang E.-J., Ouyang D. Microstructure and wear resistance of TaC reinforced Ni-based coating by laser cladding. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, pp. 1918–1922.
20. Zikin A., Badisch E., Hussainova I., Tomastik C., Danninger H. Characterisation of TiC–NiMo reinforced Ni-based hardfacing. *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 236, pp. 36–44.
21. Wang X.H., Zhang M., Liu X.M., Qu S.Y., Zou Z.D. Microstructure and wear properties of TiC/FeCrBSi surface composite coating prepared by laser cladding. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, pp. 3600–3606.
22. Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. The formation of a NiCrBSi–TiC composite coating with increased abrasive wear resistance by gas powder laser cladding. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*, 2013, no. 11 (107), pp. 38–44. (In Russian).
23. Sun R.L., Lei Y.W., Niu W. Laser clad TiC reinforced NiCrBSi composite coatings on Ti–6Al–4V alloy using a CW CO₂ laser. *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 203, pp. 1395–1399.
24. Lei Y., Sun R., Tang Y., Niu W. Numerical simulation of temperature distribution and TiC growth kinetics for high power laser clad TiC/NiCrBSiC composite coatings. *Optics and Laser Technology*, 2012, vol. 44, pp. 1141–1147.

25. Lei Y., Sun R., Lei J., Tang Y., Niu W. A new theoretical model for high power laser clad TiC/NiCrBSiC composite coatings on Ti6Al4V alloys. *Optics and Lasers in Engineering*, 2010, vol. 48, pp. 899–905.
26. Duraiselvam M., Galun R., Wesling V., Mordike B.L., Reiter R., Oligmüller J., Buvanashkaran G. Cavitation erosion resistance of Ti6Al4V laser alloyed with TiC-reinforced dual phase intermetallic matrix composites. *Materials Science and Engineering A*, 2007, vol. 454–455, pp. 63–68.
27. Tan Y.-F., He L., Wang X.-L., Hong X., Wang W.-G. Tribological properties and wear prediction model of TiC particles reinforced Ni-base alloy composite coatings. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, vol. 24, pp. 2566–2573.
28. Cai B., Tan Y.-F., Tu Y.-Q., Wang X.-L., Tan H. Tribological properties of Ni-base alloy composite coating modified by both graphite and TiC particles. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, vol. 21, pp. 2426–2432.
29. Dawei Z., Li T., Lei T.C. Laser cladding of Ni–Cr₃C₂/(Ni+Cr) composite coating. *Surface and Coatings Technology*, 1988, vol. 110, pp. 81–85.
30. Makarov A.V., Gorkunov E.S., Malygina I.Yu., Kogan L.Kh., Savrai R.A., Osintseva A.L. Eddy-current testing of the hardness, wear resistance and thickness of coatings prepared by gas-powder laser cladding. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2009, vol. 45, iss. 11, pp 797–805.
31. Makarov A.V., Pozdejeva N.A., Savrai R.A., Yurovskikh A.S., Malygina I.Yu. Improvement of wear resistance of quenched structural steel by nanostructuring frictional treatment. *Journal of Friction and Wear*, 2012, vol. 33, no. 6, pp. 433–442.
32. Khrushchov M.M., Babichev M.A. *Abrazivnoye iznashivanie* [Abrasive wear]. Moscow, Nauka Publ., 1970. 252 p. (In Russian).
33. Kragelsky I.V., Dobychin M.N., Kombalov V.S. *Osnovy raschetov na trenie i iznos* [A basis for friction and wear calculation]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1977. 526 p. (In Russian).
34. Kragelsky I.V. *Trenie i iznos* [Friction and wear]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1968, 480 p. (In Russian).
35. Golego N.L. *Skhvatyvanie v mashinakh i metody ego ustraneniya* [Seizure in machines and methods for its elimination]. Kiev, Tekhnika Publ., 1966, 231 p. (In Russian).
36. Nosovsky I.G. *Vliyanie gazovoy sredy na iznos metallov* [The effect of a gaseous medium on metal wear]. Kiev, Tekhnika Publ., 1968, 181 p. (In Russian).
37. Kostatsky B.I., Nosovsky I.G., Karaulov A.K. et al. *Poverkhnostnaya prochnost materialov pri trenii* [Surface strength of materials during friction]. Kiev, Tekhnika Publ., 1976. 296 p. (In Russian).

Подана в журнал: 05.06.2015
УДК 621.791.92:620.178
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.3.083-097

Трибологические свойства композиционного покрытия NiCrBSi – TiC, полученного лазерной наплавкой, при абразивном воздействии и трении скольжения

А. В. Макаров^{1,2}, Н. Н. Соболева^{1*}, И. Ю. Малыгина¹, А. Л. Осинцева¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: soboleva@imach.uran.ru; адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: +7 (343) 375–35–78; факс: 374–53–30

Проведен сравнительный анализ структурно-фазового состояния, микротвердости, трибологических свойств (интенсивность изнашивания, коэффициент трения, удельная работа изнашивания) и механизмов изнашивания при испытаниях по закрепленному абразиву различной твердости (корунд Al₂O₃ твердостью ~ HV 2000, карбид кремния SiC твердостью ~ HV 3000), а также в условиях трения скольжения без смазки по стали X12M базового покрытия NiCrBSi и композиционного покрытия NiCrBSi – TiC (с добавкой 25% масс. TiC), полученных на поверхности пластины из стали Ст3 методом газопорошковой лазерной наплавки. Установлено, что сформированный в структуре композиционного покрытия высокопрочный каркас из крупных частиц карбида титана TiC оказывает на сопротивление изнашиванию при абразивном воздействии и трении скольжения существенное положительное влияние, эффективность которого в сильной степени зависит от условий контактного нагружения и реализующихся механизмов изнашивания.

Ключевые слова: лазерная наплавка, композиционное покрытие NiCrBSi – TiC, структура, микротвердость, абразивное изнашивание, трение скольжения.

1. Введение

Повышение конструкционной прочности, надежности и долговечности деталей механизмов и машин – одна из первоочередных задач современного машиностроения [1]. Основной причиной выхода из строя большинства механизмов и машин является износ подвижных сопряжений и рабочих органов под влиянием сил трения. Однако не всегда возможно добиться требуемого уровня свойств за счет применения традиционных металлических материалов в основном из-за их несоответствия новым повышенным требованиям к прочности, жесткости, износостойкости [2].

В металломатричных композиционных материалах (МКМ), состоящих из относительно мягкой матрицы и твердых упрочняющих частиц, сочетаются достоинства конструкционных металлических материалов и наполнителя, поэтому МКМ присущи высокие значения прочностных характеристик, модулей упругости, вязкости разрушения, сохранение стабильности механических и эксплуатационных свойств в широких температурных пределах, малая чувствительность к поверхностным дефектам [1].

В последние годы большой интерес в литературе в качестве метода нанесения металломатричных покрытий вызывает лазерная наплавка [3–5]. В этом процессе тонкий поверхностный слой основного металла оплавляется лазерным лучом совместно с присадочным материалом [6]. Создание металломатричных композиционных материалов осуществляется одновременной подачей металлического порошка и порошка твердых частиц, обычно карби-

дов, в зону расплавленного металла и может быть реализовано при довольно высоком различии температур плавления матрицы и карбидов [4]. В результате получают плотные покрытия, обычно толщиной 0,5–3,0 мм, характеризующиеся хорошим металлургическим сцеплением с основой, при этом свойства объема металла остаются практически неизменными [4, 7].

Сплавы NiCrBSi широко используются в качестве материала матрицы износостойких композиционных покрытий благодаря их высокой стойкости к различным видам изнашивания и воздействию коррозии [8–10]. Они имеют относительно низкую точку плавления и могут выполнять роль пластичной связки для упрочняющих фаз [11]. В качестве упрочняющих фаз в покрытиях на основе NiCrBSi используются добавки карбидов WC/W₂C [12–16], Cr₃C₂ [17], SiC [18], TaC [19], борида TiB₂ [3] и других соединений. Карбид титана (TiC) также может быть успешно использован для формирования металломатричных композиционных покрытий благодаря наличию у него высоких уровней твердости, модуля упругости, температуры плавления и хорошей стойкости к окислению [10, 20–22].

Многие из изученных в литературе покрытий системы NiCrBSi – TiC были нанесены на подложку из титанового сплава [23–26], в работе [27] в качестве основы использовался алюминиевый сплав. В работах [10, 28] получали композиционные покрытия такого типа на поверхности углеродистой стали 45, однако применяли при этом метод плазменного напыления. Введение в состав хромоникелевого покрытия значительных количеств карбида титана может сопровождаться охрупчиванием покрытия в определенных условиях контактного нагружения, в частности при сухом трении скольжения [10]. При абразивном воздействии в зависимости от соотношения твердости карбида титана и абразивных частиц можно ожидать различной эффективности использования добавок высокопрочных частиц TiC для повышения износостойкости покрытий.

Поэтому важным как с научной, так и с практической точек зрения представляется изучение структуры и поведения в различных условиях изнашивания композиционного TiC – NiCrBSi покрытия, сформированного на поверхности стали лазерной наплавкой.

Цель настоящей работы заключается в проведении сравнительного анализа структурно-фазового состояния, микротвердости, трибологических свойств и механизмов изнашивания при испытаниях по закрепленному абразиву различной твердости (корунд, карбид кремния), а также в условиях трения скольжения без смазки NiCrBSi покрытия и композиционного покрытия NiCrBSi – TiC (с добавкой 25 % масс. TiC), полученных на поверхности стальной пластины методом газопорошковой лазерной наплавки.

2. Материал и методика эксперимента

Газопорошковая лазерная наплавка проводилась CO₂-лазером непрерывного действия при мощности излучения 1,4–1,6 кВт, скорости 160 мм/мин, расходе порошка 2,9–3,8 г/мин, размере лазерного пятна на стальной поверхности 6×1,5 мм. NiCrBSi порошок ПГ-CP2 (0,48% C; 14,8% Cr; 2,6% Fe; 2,9% Si; 2,1% B; остальное – Ni) гранулометрического состава до 160 мкм и порошковая смесь, полученная перемешиванием двух порошков (порошка ПГ-CP2 и порошка TiC гранулометрического состава 50–100 мкм в количестве 25 масс. %), транспортировались в зону наплавки инертным газом – аргоном – при давлении 0,5 атм. Наплавка покрытия на пластину из стали Ст3 осуществлялась в два прохода для уменьшения поверхностных напряжений. Для устранения волнистости наплавленная поверхность подвергалась шлифованию с интенсивным охлаждением.

Структуру, химический и фазовый состав покрытий изучали с применением сканирующего электронного микроскопа VEGA II XMU, оборудованного волнодисперсионным (Inca Wave 700) и энергодисперсионным (INCA Energy 450 XT) микроанализаторами, и рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD-7000. Микротвердость измеряли на микротвердомере Leica VMHT AUTO при нагрузке 0,98 Н на индентор Виккерса, время нагружения 15

с. Погрешность измерения микротвердости определяли с доверительной вероятностью $p = 0,95$.

Испытания на абразивное изнашивание проводили при скольжении торцевых поверхностей (7×7 мм) наплавленных образцов по закрепленным абразиву двух видов (корунду Al_2O_3 зернистостью 160 мкм и твердостью $\sim HV 2000$ и карбиду кремния SiC зернистостью 160 мкм и твердостью $\sim HV 3000$) со средней скоростью 0,175 м/с, при нагрузке 49 Н, поперечном смещении образца за один двойной ход 1,2 мм, пути трения 18 м. Испытания в условиях трения скольжения проводили при возвратно-поступательном скольжении торцевой поверхности образца по пластине из стали X12M (62...64 HRCэ) на воздухе без смазки, при нагрузке 294 Н средней скорости скольжения 0,07 м/с, длине рабочего хода 40 мм и пути трения 160 м. Коэффициент трения определяли как отношение силы трения к нормальной нагрузке $f = F/N$, где F – сила трения, Н; N – нормальная нагрузка, Н. Интенсивность изнашивания рассчитывали по формуле $I_h = Q/(\rho SL)$, где Q – потери массы образца, г; ρ – плотность материала, г/см³; S – геометрическая площадь контакта, см²; L – путь трения, см. Для расчета удельной работы изнашивания применяли формулу $W = fNL\rho/Q$, где f – коэффициент трения; L – путь трения, м.

Поверхности покрытий после абразивного изнашивания и испытаний на трение скольжения изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA II XMU.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В результате двухслойной газопорошковой лазерной наплавки на поверхности стали были сформированы покрытия, толщина которых после механического шлифования составляла 0,7–0,9 мм.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального и рентгеноструктурного методов анализа (рис. 1 и 2), основу покрытий обоих типов представляет γ -твердый раствор на основе никеля (γ -Ni) и эвтектика, состоящая из γ -Ni и боридной фазы Ni_3B . Указанная эвтектика формируется в результате взаимодействия между В и Ni в условиях быстрого нагрева и охлаждения во время лазерной обработки [29].

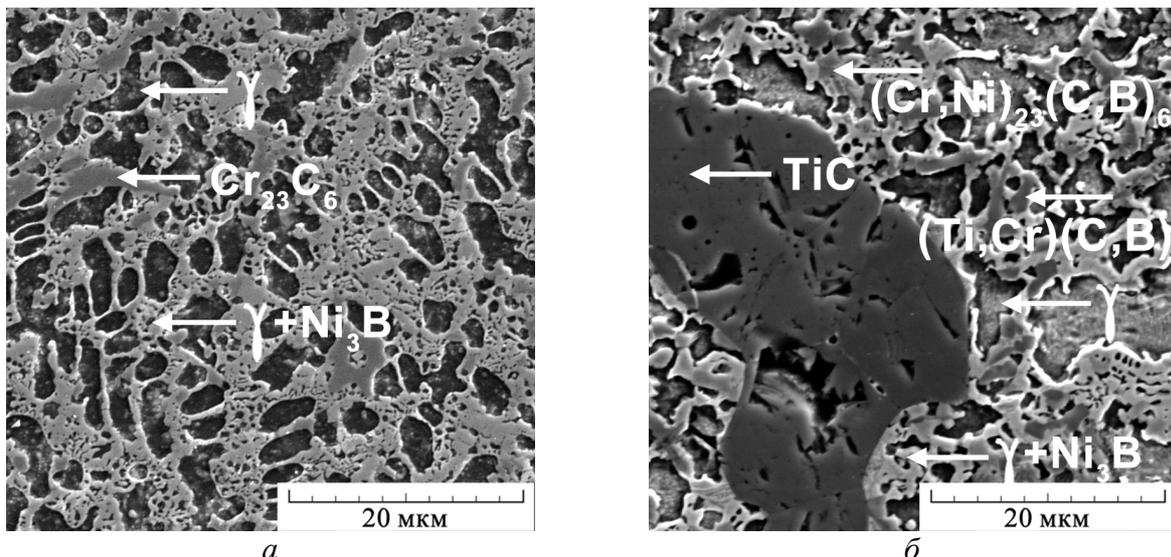


Рис. 1. Структура и фазовый состав покрытий NiCrBSi (а) и NiCrBSi – TiC (б)

Упрочняющей фазой покрытия ПГ-СР2 является карбид $Cr_{23}C_6$ (рис. 1 а и 2 а). Структура покрытия ПГ-СР2 характеризуется достаточно равномерным распределением структурных составляющих (рис. 3 а) по всей толщине покрытия [30].

При добавлении 25 масс. % TiC в состав порошка ПГ-СР2 при наплавке формируется металломатричное композиционное покрытие типа NiCrBSi – TiC. На рентгеновской дифрактограмме данного покрытия видны дополнительные пики (см. рис. 2 б), свидетельствующие о формировании новых фаз по сравнению с фазовым составом NiCrBSi покрытия (см. рис. 2 а). В покрытии NiCrBSi – TiC присутствуют крупные включения первичных карбидов титана TiC, которые не полностью растворились при наплавке вследствие высокой температуры плавления карбида TiC (3140 °С) и тем самым позволили сформировать композиционное покрытие (см. рис. 1 б и 3 б). Наряду с указанными крупными карбидами TiC образуются также дисперсные карбобориды (Cr,Ni)₂₃(C,B)₆ и (Ti,Cr)(C,B) (см. рис. 1 б и 2 б), являющиеся результатом частичного растворения частиц карбида титана в процессе лазерной наплавки [22].

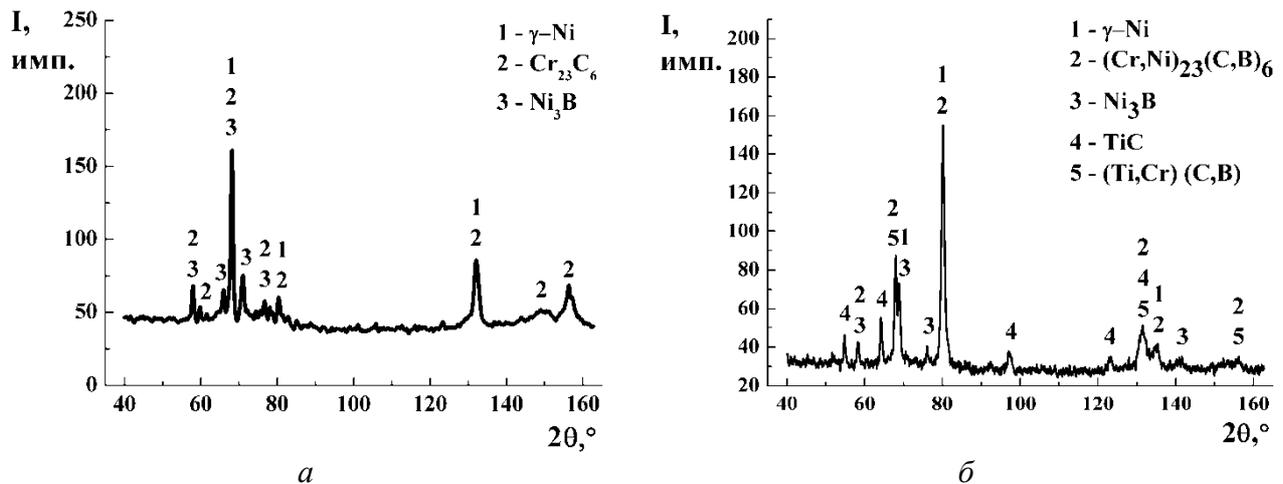


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы покрытий NiCrBSi (а) и NiCrBSi – TiC (б)

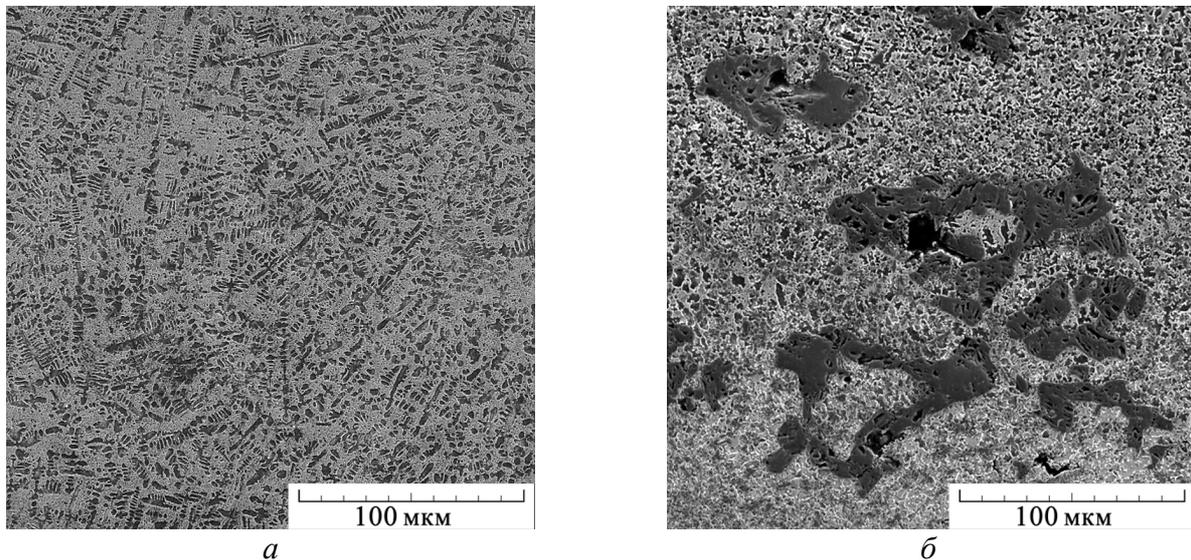


Рис. 3. Структура покрытий NiCrBSi (а) и NiCrBSi – TiC (б)

Результаты измерения микротвердости рассматриваемых покрытий представлены на рис. 4 и в табл. 1. Средняя микротвердость покрытия ПГ-СР2 составляет HV 520±10. При добавке 25 масс.% TiC в состав порошка ПГ-СР2 достигается эффективное упрочнение формируемого композиционного покрытия до среднего уровня HV 770±60 вследствие наличия в структуре композиционного покрытия высокопрочных (твердостью более HV 2000) частиц карбидов титана и карбоборидов (Ti,Cr)(C,B) (см. рис. 1б; 2б и 3б).

Покрытие NiCrBSi по всей толщине ($h \sim 0,75$ мм) характеризуется относительно небольшим разбросом значений микротвердости (рис. 4а). Это является следствием высокой дисперсности фаз в структуре данного покрытия (см. рис. 1а и 3а). При добавлении 25 масс.% карбида титана в порошок ПГ-CP2 существенно возрастает не только уровень, но и разброс значений микротвердости (рис. 4б) прежде всего с наличием в рассматриваемом композиционном покрытии NiCrBSi – TiC крупных частиц TiC с микротвердостью HV 2500–2900 (см. рис. 1б и 3б). Это отражается также в росте погрешности измерений микротвердости от ± 10 ед. HV_{0,1} у покрытия NiCrBSi до ± 60 ед. HV_{0,1} у композиционного покрытия NiCrBSi – TiC (см. табл. 1).

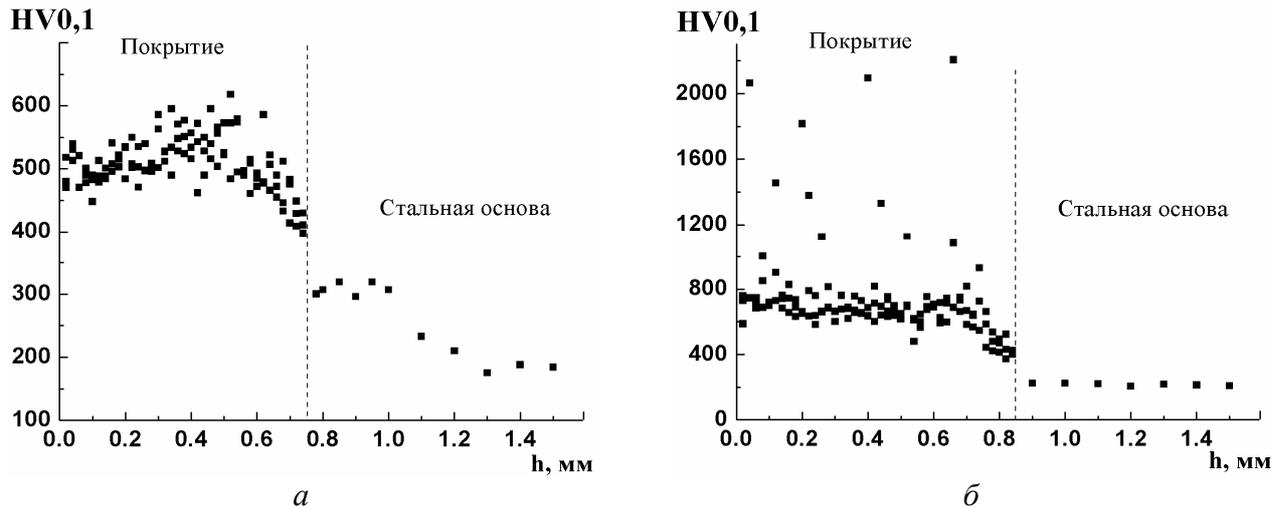


Рис. 4. Изменение микротвердости (HV_{0,1}) по толщине (h) покрытий NiCrBSi (а) и NiCrBSi – TiC (б)

Таблица 1 – Средняя микротвердость HV_{0,1} в слое толщиной 0,6 мм и трибологические характеристики* покрытий различного состава при испытании по закрепленному абразиву различных видов

Состав наплавляемого порошка, % масс.	HV _{0,1}	Корунд			Карбид кремния		
		Ih, 10 ⁻⁵	f	W, кДж/см ³	Ih, 10 ⁻⁵	f	W, кДж/см ³
100% NiCrBSi	520±10	1,6	0,61	38	1,8	0,78	43
75% NiCrBSi + 25% TiC	770±60	0,4	0,46	115	1,0	0,69	69

* Ih – интенсивность изнашивания, f – коэффициент трения, W – удельная работа изнашивания

Из результатов испытаний на абразивное изнашивание исследуемых покрытий, представленных в табл. 1, видно, что формирование металломатричного композиционного покрытия обеспечивает рост трибологических свойств по сравнению со свойствами NiCrBSi покрытия при испытаниях по закрепленному абразиву различной твердости – корунду (твердостью ~ HV 2000) и карбиду кремния (твердостью ~ HV 3000): при добавке 25 масс.% карбида титана снижается интенсивность изнашивания в 4,0 и 1,8 раза и коэффициент трения – в 1,3 и 1,1 раза, а удельная работа изнашивания возрастает в 3,0 и 1,6 раза при испытаниях, соответственно, по корунду и карбиду кремния. Следовательно, рост трибологических свойств у композиционного покрытия в значительно большей мере проявляется при испытании по менее твердому абразиву корунду. Из данных табл. 1 следует также, что если у

NiCrBSi покрытия при испытаниях по обоим абразивам наблюдаются близкие уровни интенсивности абразивного изнашивания $I_h=(1,6-1,8)\cdot 10^{-5}$, то у композиционного покрытия при переходе к более твердому абразиву (от корунда и карбиду кремния) интенсивность абразивного изнашивания возрастает в 2,5 раза (от $I_h=0,4\cdot 10^{-5}$ до $I_h=1,0\cdot 10^{-5}$).

На рис. 5 и 6 приведены результаты исследования на сканирующем электронном микроскопе поверхностей изнашивания покрытий после испытаний по корунду и карбиду кремния.

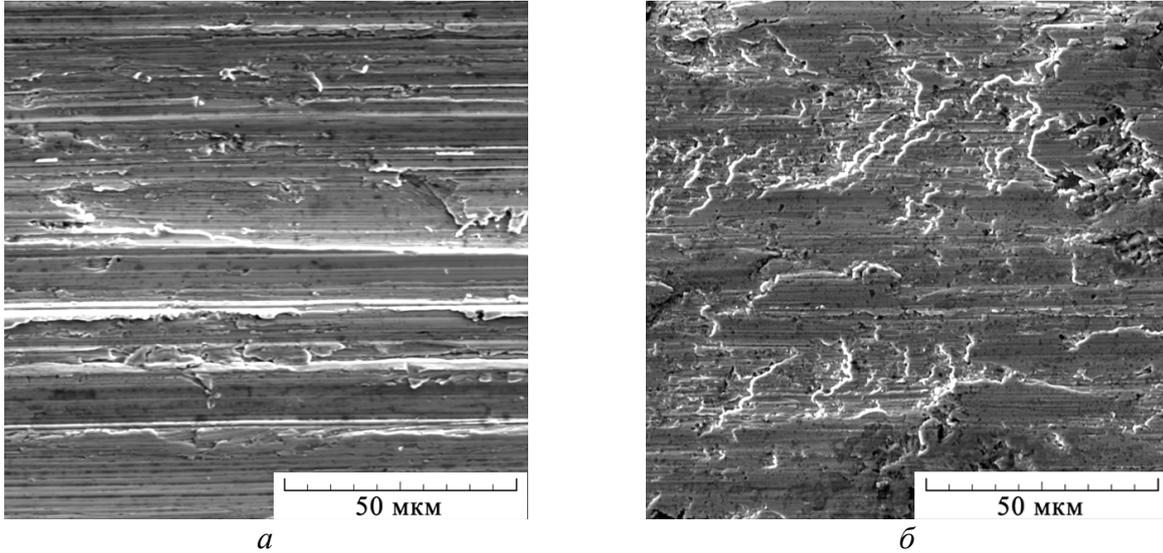


Рис. 5. Поверхности абразивного изнашивания после испытаний по корунду покрытий NiCrBSi (а) и NiCrBSi – TiC (б)

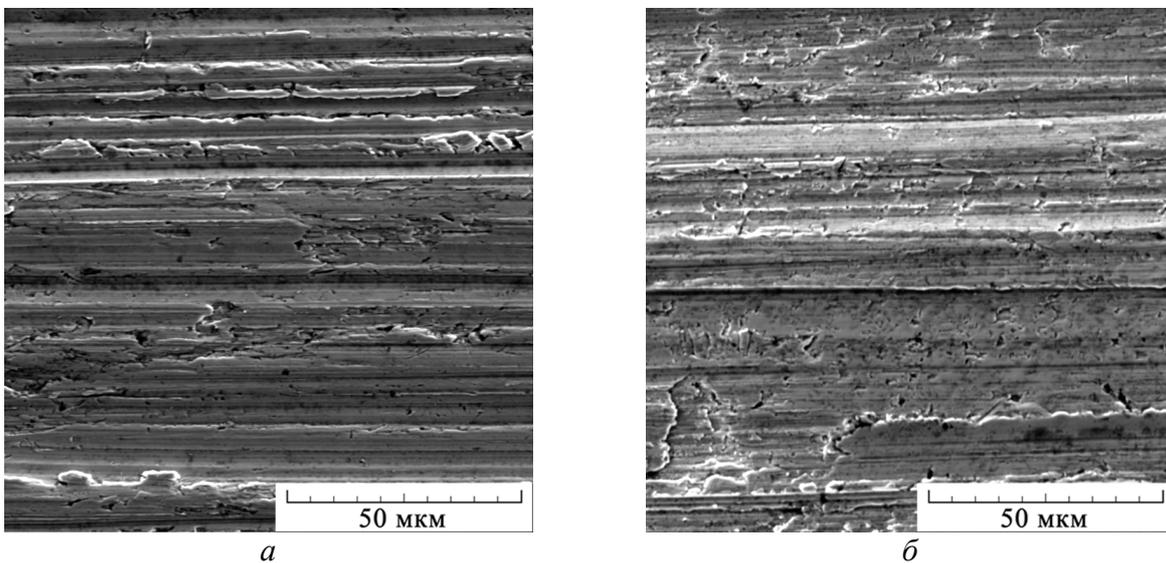


Рис. 6. Поверхности абразивного изнашивания после испытаний по карбиду кремния покрытий NiCrBSi (а) и NiCrBSi – TiC (б)

Видно, что изнашивание NiCrBSi покрытия в обоих случаях происходит по механизму микрорезания, развитие которого сопровождается возникновением на поверхностях образцов характерных продольных борозд с отвалами металла (рис. 5 а и 6 а), а продукты изнашивания имеют преимущественно вид микростружек, образующихся в процессе одноактного отделения микрообъема металла под воздействием абразивного зерна [22, 31]. Основная упрочняющая фаза данного покрытия (карбид хрома $Cr_{23}C_6$ микротвердостью HV 1000–1150)

существенно уступает в твердости как корунду, так и карбиду кремния, и вследствие этого не препятствует активному развитию микрорезания [32]. Реализация одинакового механизма изнашивания (микрорезания) при испытании покрытия NiCrBSi по абразивам различной твердости объясняет отмеченные для этих случаев близкие уровни интенсивностей изнашивания (см. табл. 1).

После испытания композиционного покрытия NiCrBSi – TiC по менее твердому абразиву корунду на поверхности изнашивания (рис. 5 б) наблюдаются следы передеформирования металла, а также усталостные микротрещины, характерные для малоциклового фрикционной усталости [33]. Однако почти отсутствуют связанные с отделением микростружек выраженные однонаправленные впадины (борозды) и выступы. Это указывает, что разрушение покрытия с 25% TiC при испытании по корунду в значительной степени происходит по механизму пластического оттеснения (царапания) [32], который характеризуется существенно меньшей, чем механизм микрорезания, скоростью отделения продуктов изнашивания преимущественно в виде чешуек [22, 31].

В результате преобладания царапания при испытании по корунду у композиционного покрытия отмечается минимальная интенсивность изнашивания $I_h=0,4 \cdot 10^{-5}$ (см. табл. 1). Это обусловлено наличием в структуре указанного покрытия частиц карбида TiC (см. рис. 1 б и 3 б), значительно более крупных и твердых, чем карбид хрома $Cr_{23}C_6$, являющийся основной упрочняющей фазой покрытия NiCrBSi (см. рис. 1а). Крупные частицы TiC образуют в композиционном покрытии высокопрочный каркас и препятствуют реализации микрорезания, поскольку их твердость (HV 2500–2900) превышает твердость корунда (~ HV 2000). Присутствующие в композиционном покрытии сложные карбобориды (Ti,Cr)(C,B) (см. рис. 1 б; 2 б и 3 б), твердость которых близка или даже выше твердости корунда, также ограничивают развитие микрорезания на поверхности покрытия при воздействии абразивом корундом.

На поверхности изнашивания покрытия NiCrBSi – TiC после испытания по карбиду кремния присутствуют как следы микрорезания в виде борозд, так и выглаженные участки пластического деформирования и отдельные усталостные микротрещины (рис. 6 б). Это свидетельствует о смешанном механизме изнашивания (царапание + микрорезание) композиционного покрытия при испытании по наиболее твердому абразиву карбиду кремния. Твердость карбида кремния (~ HV 3000) в данном случае не обеспечивает реализацию микрорезания только для наиболее прочных частиц карбида титана, имеющего твердость HV 2500–2900, поскольку микрорезание надежно развивается лишь при превышении твердости абразива над твердостью испытываемого материала более чем в 1,3–1,4 раза [32].

Результатом развития смешанного механизма изнашивания покрытия NiCrBSi – TiC при испытании по карбиду кремния является достигаемый в этом случае уровень интенсивности абразивного изнашивания $I_h=1,0 \cdot 10^{-5}$, занимающий, согласно данным табл. 1, промежуточное положение между минимальным значением $I_h=0,4 \cdot 10^{-5}$, характерным для преобладания механизма царапания при изнашивании по корунду покрытия с 25% TiC, и максимальными значениями $I_h=(1,6–1,8) \cdot 10^{-5}$, наблюдаемыми при реализации механизма микрорезания в случаях изнашивания покрытия NiCrBSi по обоим видам абразивов (Al_2O_3 и SiC).

Ограничение процессов микрорезания, обусловленное наличием в композиционном покрытии высокопрочного каркаса из крупных частиц TiC, не только эффективно снижает интенсивность изнашивания и повышает удельную работу изнашивания (т.е. для разрушения покрытия с 25 % TiC требуется совершение большей работы), но и способствует уменьшению коэффициента трения (см. табл. 1). Это, по-видимому, является следствием снижения механической составляющей коэффициента трения, связанной с сопротивлением механическому деформированию (пропахиванию) поверхностного слоя абразивными частицами.

В табл. 2 представлены результаты испытаний рассматриваемых покрытий в условиях сухого трения скольжения по пластине из высокопрочной штамповой стали X12M. Из дан-

ных табл. 2 следует, что в условиях фрикционного нагружения введение в состав покрытия 25 масс. % карбида титана обеспечивает снижение интенсивности изнашивания в 1,8 раза.

Таблица 2 – Интенсивность изнашивания I_h и коэффициент трения f покрытий различного состава при испытании на сухое трение скольжения по стальной пластине X12M

Состав наплавляемого порошка, % масс.	$I_h, 10^{-8}$	f
100% NiCrBSi	6,0	0,40
75% NiCrBSi + 25% TiC	3,4	0,62

Наличие повышенного коэффициента трения ($f=0,62$) у композиционного покрытия является, очевидно, следствием влияния каркаса из крупных частиц карбида TiC на молекулярную составляющую коэффициента трения, определяющее влияние на величину которой оказывают химический состав материалов пары трения и формирующиеся в зоне фрикционного контакта окислы [33].

Анализ электронно-микроскопических изображений поверхностей трения показывает, что процессы пластического оттеснения значительно более интенсивно развиваются на поверхности покрытия NiCrBSi (рис. 7 а), чем на поверхности покрытия NiCrBSi – TiC (рис. 7 б). Поверхность трения композиционного покрытия отличается наличием участков, отмеченных стрелками на рис. 7 б, в которых, согласно результатам поэлементного картирования с использованием микроанализаторов, содержится повышенная концентрация титана (рис. 8 а). Следовательно, рассматриваемые участки являются крупными частицами карбидами титана. Таким образом, несмотря на высокую хрупкость карбида титана и наличия в его частицах несплошностей (см. рис. 1 б и 3 б), в процессе трения не происходит полного выкрашивания высокопрочных крупных частиц карбида TiC (см. рис. 7 б). Указанные частицы формируют на поверхности трения композиционного покрытия NiCrBSi – TiC высокопрочный износостойкий каркас (см. рис. 7 б и 8 а), который препятствует развитию деформационных процессов при трении и таким образом снижает интенсивность полидеформационного (усталостно-адгезионного) механизма изнашивания [33, 34]. Этим также достигаются условия для формирования на поверхности трения композиционного покрытия окислов, поскольку пластическая деформация в зоне фрикционного контакта приводит к разрушению устойчивых поверхностных пленок [34]. Возникающие окислы эффективно экранируют контактирующие поверхности, препятствуя их адгезионному взаимодействию и последующему изнашиванию [35, 36]. Как показали результаты картирования (см. рис. 8), на участке поверхности трения NiCrBSi – TiC покрытия отмечаются повышенные концентрации железа и кислорода при почти полном отсутствии никеля (см. рис. 8 б; 8 в и 8 г). Это свидетельствует о том, что рассматриваемые окислы являются преимущественно оксидами железа. Таким образом, при испытаниях на трение скольжения без смазки на воздухе у композиционного покрытия NiCrBSi – TiC преобладает нормальное механохимическое (окислительное) изнашивание, характеризующееся малой интенсивностью разрушения [35, 37].

Следовательно повышенная износостойкость композиционного покрытия в условиях сухого трения скольжения (см. табл. 2) обусловлена тем, что каркас из высокопрочных карбидов титана эффективно ограничивает и локализует процессы пластического оттеснения, приводящие к разрушению поверхностного слоя покрытий и препятствующие формированию на поверхности трения устойчивых окисных пленок.

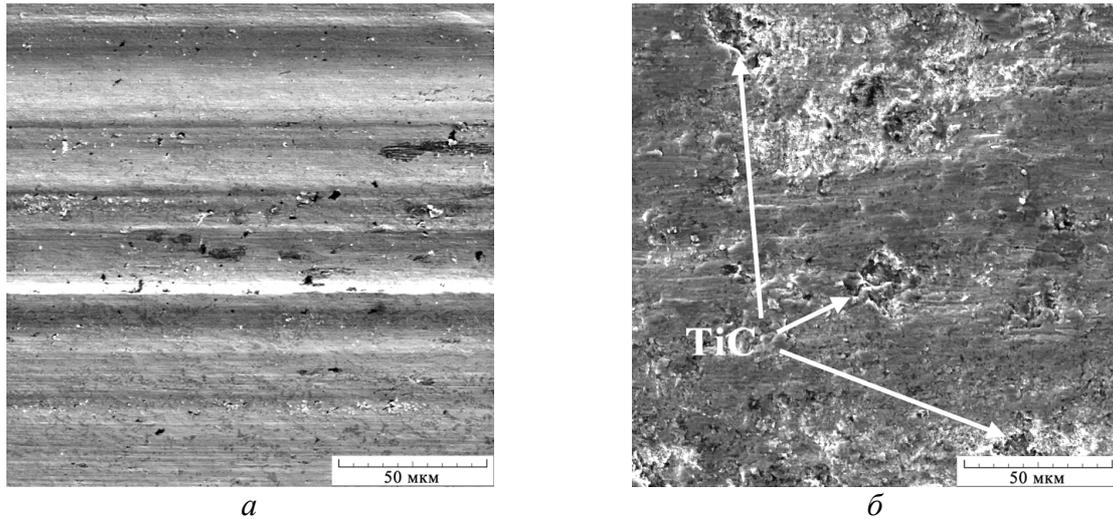


Рис. 7. Поверхности изнашивания после испытаний на трение скольжения без смазки по пластине из стали X12M покрытий NiCrBSi (а) и NiCrBSi – TiC (б, в)

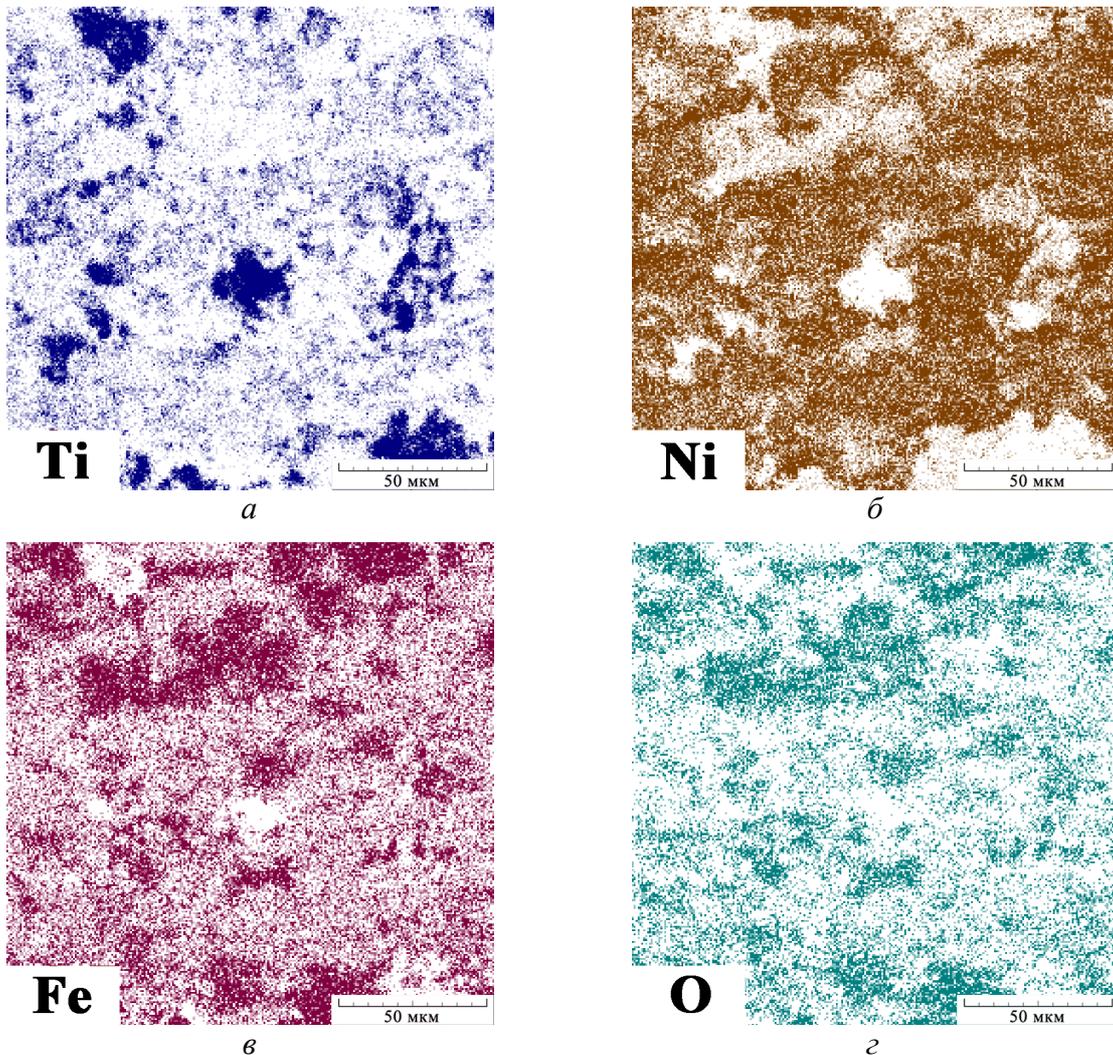


Рис. 8. Распределение элементов титана (а), никеля (б), железа (в) и кислорода (г) на участке, изображенном на рис. 7б

4. Заключение

Сформированное на стальной поверхности методом газопорошковой лазерной наплавки композиционное покрытие состава 75 масс.% NiCrBSi + 25 масс.% TiC содержит в структуре крупные включения первичных карбидов титана TiC микротвердостью HV 2500–2900, что обеспечивает повышенную микротвердость и износостойкость в условиях абразивного воздействия и сухого трения скольжения по сравнению с характеристиками базового NiCrBSi покрытия с основной упрочняющей фазой $Cr_{23}C_6$, имеющей микротвердость HV 1000–1150.

Эффективность повышения износостойкости при формировании металломатричного композиционного NiCrBSi – TiC покрытия зависит от влияния высокопрочного каркаса из крупных карбидов TiC на реализуемые в конкретных условиях фрикционного нагружения механизмы изнашивания.

В условиях изнашивания по закрепленному абразиву существенно большее снижение интенсивности изнашивания у композиционного покрытия наблюдается при испытании по корунду (в 4,0 раза), чем при испытании по карбиду кремния (в 1,8 раза). Это обусловлено более эффективным ограничением крупными карбидами TiC процессов микрорезания при испытании по корунду твердостью \sim HV 2000 (вплоть до смены основного механизма изнашивания от микрорезания к царапанию при переходе от базового покрытия NiCrBSi к покрытию NiCrBSi – TiC), чем при испытании по более твердому (\sim HV 3000) абразиву карбиду кремния, когда на поверхности композиционного покрытия развивается смешанный механизм изнашивания (царапание + микрорезание).

Повышенная (в 1,8 раза по сравнению с NiCrBSi покрытием) износостойкость композиционного покрытия NiCrBSi – TiC в условиях сухого трения скольжения на воздухе обусловлена эффективным ограничением и локализацией каркасом из высокопрочных карбидов титана процессов пластического оттеснения. В результате у композиционного покрытия NiCrBSi – TiC преобладает нормальное механохимическое (окислительное) изнашивание, характеризующееся меньшей интенсивностью разрушения по сравнению с полидеформационным механизмом изнашивания, который более интенсивно развивается на поверхности трения покрытия NiCrBSi.

Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН.

Литература:

1. Курганова Ю. А., Колмаков. А. Г. Конструкционные металломатричные композиционные материалы: учебное пособие. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. – 141 с.
2. Курганова Ю. А. Перспективы развития металломатричных композиционных материалов промышленного назначения // Сервис в России и за рубежом. – 2012. – Т. 30, № 3. – С. 235–240.
3. Yan H., Zhang P., Yu Zh., Lu Q., Yang Sh., Li Ch. Microstructure and tribological properties of laser-clad Ni–Cr/TiB₂ composite coatings on copper with the addition of CaF₂ // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 206. – P. 4046–4053.
4. Nurminen J., Näkki J., Vuoristo P. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2009. – Vol. 27. – P. 472–478.
5. Anandkumar R., Almeida A., Vilar R. Wear behavior of Al–12Si/TiB₂ coatings produced by laser cladding // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 205. – P. 3824–3832.
6. Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi–WC coatings on stainless steel / M. J. Tobar, C. Álvarez, J. M. Amado, G. Rodríguez, A. Yáñez // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200. – P. 6313–6317.

7. Weng F., Chen Ch., Yu H. Research status of laser cladding on titanium and its alloys: A review // *Materials and Design*. – 2014. – Vol. 58. – P. 412–425.
8. Влияние химического состава на трибологические свойства хромоникелевых покрытий, полученных методом газопорошковой лазерной наплавки / А. В. Макаров, Р. А. Саврай, А. Л. Осинцева, И. Ю. Малыгина // *Известия Челябинского научного центра*. – 2009. – № 2 (44). – С. 28–33.
9. Влияние микроструктуры и фазового состава на трибологические свойства лазерных покрытий / Н. Н. Соболева, И. Ю. Малыгина, А. Л. Осинцева, Н. А. Поздеева // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2011. – Т. 13, № 4 (3). – С. 869–873.
10. Tribological properties of TiC particles reinforced Ni-based alloy composite coatings / B. Cai, Y.-F. Tan, L. He, H. Tan, L. Gao // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2013. – Vol. 13. – P. 1681–1688.
11. Influence of laser cladding process on the magnetic properties of WC–FeNiCr metal–matrix composite coatings / J. Yang, F. Liu, X. Miao, F. Yang // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2012. – Vol. 212. – P. 1862–1868.
12. Niranatlumpong P., Koiprasert H. Phase transformation of NiCrBSi–WC and NiBSi–WC arc sprayed coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 206. – P. 440–445.
13. Effects of WC–Ni content on microstructure and wear resistance of laser cladding Ni–based alloys coating / Ch. Guo, J. Chen, J. Zhou, J. Zhao, L. Wang, Y. Yu, H. Zhou // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 206. – P. 2064–2071.
14. Liyanage T., Fisher G., Gerlich A. P. Microstructures and abrasive wear performance of PTAW deposited Ni–WC overlays using different Ni-alloy chemistries // *Wear*. – 2012. – Vol. 274–275. – P. 345–354.
15. Effect of Laser Power on Microstructure and Wear Resistance of WC_p/Ni Cermet Coating / S.-H. Si, X.-M. Yuan, Y.-L. Liu, Y.-Z. He, Sh. Keesam // *Journal of Iron and Steel Research, International*. – 2006. – Vol. 13. – Iss. 3. – P. 74–78.
16. Welding processes for wear resistant overlays / P. F. Mendez, N. Barnes, K. Bell, S. D. Borle, S. S. Gajapathi, S. D. Guest, H. Izadi, A. K. Gol, G. Wood // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2014. – Vol. 16. – P. 4–25.
17. High temperature wear of cermet particle reinforced NiCrBSi hardfacings / A. Zikin, M. Antonov, I. Hussainova, L. Katona, A. Gavrilovic' // *Tribology International*. – 2013. – Vol. 98. – P. 45–55.
18. Microstructure and dry sliding wear behavior of laser clad Ni-based alloy coating with the addition of SiC / Q. Li, G. M. Song, Y. Z. Zhang, T. C. Lei, W. Z. Chen // *Wear*. – 2003. – Vol. 254. – Iss. 3–4. – P. 222–229.
19. Microstructure and wear resistance of TaC reinforced Ni-based coating by laser cladding / M.-J. Chao, W.-L. Wang, E.-J. Liang, D. Ouyang // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202. – P. 1918–1922.
20. Characterisation of TiC–NiMo reinforced Ni-based hardfacing / A. Zikin, E. Badisch, I. Hussainova, C. Tomastik, H. Danninger // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 236. – P. 36–44.
21. Microstructure and wear properties of TiC/FeCrBSi surface composite coating prepared by laser cladding / X. H. Wang, M. Zhang, X. M. Liu, S. Y. Qu, Z. D. Zou // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202. – P. 3600–3606.
22. Формирование композиционного покрытия NiCrBSi – TiC с повышенной абразивной износостойкостью методом газопорошковой лазерной наплавки / А. В. Макаров, Н. Н. Соболева, И. Ю. Малыгина, А. Л. Осинцева // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2013. – №11 (107). – С. 38–44.

23. Sun R. L., Lei Y. W., Niu W. Laser clad TiC reinforced NiCrBSi composite coatings on Ti-6Al-4V alloy using a CW CO₂ laser // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – Vol. 203. – P. 1395–1399.
24. Numerical simulation of temperature distribution and TiC growth kinetics for high power laser clad TiC/NiCrBSiC composite coatings / Y. Lei, R. Sun, Y. Tang, W. Niu // *Optics and Laser Technology*. – 2012. – Vol. 44. – P. 1141–1147.
25. A new theoretical model for high power laser clad TiC/NiCrBSiC composite coatings on Ti6Al4V alloys / Y. Lei, R. Sun, Y. Tang, W. Niu // *Optics and Lasers in Engineering*. – 2010. – Vol. 48. – P. 899–905.
26. Cavitation erosion resistance of Ti6Al4V laser alloyed with TiC-reinforced dual phase intermetallic matrix composites / M. Duraiselvam, R. Galun, V. Wesling, B. L. Mordike, R. Reiter, J. Oligmüller, G. Buvanashekarana // *Materials Science and Engineering A*. – 2007. – Vol. 454–455. – P. 63–68.
27. Tribological properties and wear prediction model of TiC particles reinforced Ni-base alloy composite coatings / Y.-F. Tan, L. He, X.-L. Wang, X. Hong, W.-G. Wang // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2014. – Vol. 24. – P. 2566–2573.
28. Tribological properties of Ni-base alloy composite coating modified by both graphite and TiC particles / B. Cai, Y.-F. Tan, Y.-Q. Tu, X.-L. Wang, H. Tan // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2011. – Vol. 21. – P. 2426–2432.
29. Dawei Z., Li T., Lei T. C. Laser cladding of Ni-Cr₃C₂/(Ni+Cr) composite coating // *Surface and Coatings Technology*. – 1988. – Vol. 110. – P. 81–85.
30. Вихретоковый контроль твердости, износостойкости и толщины покрытий, полученных методом газопорошковой лазерной наплавки / А. В. Макаров, Э. С. Горкунов, И. Ю. Малыгина, Л. Х. Коган, Р. А. Саврай, А. Л. Осинцева // *Дефектоскопия*. – 2009. – №11. – С. 68–78.
31. Повышение износостойкости закаленной конструкционной стали наноструктурирующей фрикционной обработкой / А. В. Макаров, Н. А. Поздеева, Р. А. Саврай, А. С. Юровских, И. Ю. Малыгина // *Трение и износ*. – 2012. – Т. 33. – № 6. – С. 587–598.
32. Хрущов М. М., Бабичев М. А. Абразивное изнашивание. – М. : Наука, 1970. – 252 с.
33. Крагельский И. В., Добычин М. Н., Комбалов В. С. Основы расчетов на трение и износ. – М. : Машиностроение, 1977. – 526 с.
34. Крагельский И. В. Трение и износ. – М. : Машиностроение, 1968. – 480 с.
35. Голего Н. Л. Схватывание в машинах и методы его устранения. – Киев : Техника, 1966. – 231 с.
36. Носовский И. Г. Влияние газовой среды на износ металлов. – Киев : Техника, 1968. – 181 с.
37. Поверхностная прочность материалов при трении / Б. И. Костецкий, И. Г. Носовский, А. К. Караулов и др. – Киев : Техника, 1976. – 296 с.

EFFECT OF DEFORMATION PROCESSING ON THE PROPERTIES AND STRUCTURE OF TITANIUM OBTAINED BY PLASTIC DEFORMATION OF HYDROGEN-ALLOYED TITANIUM SPONGE

A. V. Nesterenko^{1*}, V. I. Novozhonov², A. G. Zalazinsky¹

¹ Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st., Ekaterinburg, Russian Federation

² M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoi st., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: nav@imach.uran.ru; address for correspondence: ul. Komsomolskaya, 34, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 (343) 375-35-96; fax: +7 (343) 374-53-30.

The effect of hydrogen alloying of titanium sponge on the properties of compacted preforms is experimentally investigated at 170 °C, 325 °C under a pressure 1000 of MPa. The influence of the density of the preforms and the presence of hydrogen in them on the force of direct extrusion at a temperature of 600 °C, the density and mechanical properties of extruded bars has been revealed.

The results show the expediency of using the effect of hydrogen plasticization in manufacturing quasi-monolithic preforms from noncompact raw materials in the form of titanium sponge by plastic forming.

Keywords: titanium sponge, compaction, thermohydrogen alloying of titanium.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.3.098-108

References

- Hartman A.D., Gerdemann S.J., Hansen J.S. Producing Lower-Cost Titanium for Automotive Applications. *JOM*, 1998, vol. 50, no. 9, pp. 16–19.
- Obodovsky E.S., Laptev A.M. Hot extrusion of titanium sponge. *Poroshkovaya metallurgiya*, 1987, no. 4, p. 19. (In Russian).
- Zalazinsky A.G., Novozhonov V.I., Kolmykov V. L. et al. Effect of technological factors on the properties of dense briquettes and products made of titanium sponge. *Metally*, 1997, no. 6, p. 28. (In Russian).
- Sokolov M.V., Stepanenko V.I., Zalazinsky A.G., Lisin A. L. Modeling of briquette compacting and extrusion of rods made of titanium sponge. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*, 2000, no. 4, p. 64. (In Russian).
- Dring K. Method for production of titanium welding wire. WO/2011/049465, 2011.
- Dring K., Gulbrandsen-Dahl S., Jensrud O., Kolbu A. Method for production of alloyed titanium welding wire. WO/2012/127426, 2012.
- Sun Z.M., Wang Q., Hashimoto H., Tada S., Abe T. Synthesis and consolidation of TiAl by MA–PDS process from sponge–Ti and chip–Al. *Intermetallics*, 2003, vol. 11, pp. 63–69.
- Zadra M. Facile mechanical alloying of titanium sponge. *Materials Science&Engineering*, 2014, vol. A590, pp. 281–288.
- Zwicker U., Schleicher H. Titanium Alloys Deformability Improvement Technique during Hot Pressure Shaping. Patent 2892742 (USA), 1959.
- Aksenov Yu.A., Bashkin I.O., Kolmogorov V.L. et al. Effect of hydrogen on the plasticity and strain resistance of commercial titanium BT10 at temperatures below 750 °C. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1989, vol. 67, iss. 5, pp. 993-999. (In Russian).
- Murzinova M.A., Salishchev G.A., Afonichev D.D. et al. Effect of hydrogen concentration on the transformation of the microstructure of the VT10 alloy under hot deformation. *Metally*, 2000, no. 6, p. 73. (In Russian)

12. *Gidridy titana. V kn.: Gidridy metallov* [Titanium hydrides. In : Metal Hydrides, ed.: Mueller W. M., Blackledge J. P., Libowits G G.]. New York, Academic Press, 1968, Russian translation: Moscow, Atomizdat, 1973, p. 278. (In Russian)
13. Smirnov S.V., Nesterenko A.V., Bykov V.N., Mikhailov V.G. Deformation properties of sintered tungsten-based heavy alloys. *Russian metallurgy (Metally)*, 2007, vol. 2007, no. 6, pp. 506-513.
14. Smirnov S.V., Nesterenko A.V., Shveikin V.P. Deformability of molybdenum during the production of thin-wall pipes. *Russian metallurgy (Metally)*. 2008, vol. 2008, no. 5, pp. 425-433.

Подана в печать: 15.05.2015

УДК 621.777:669.2

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.3.098-108

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ ЛЕГИРОВАННОЙ ВОДОРОДОМ

А. В. Нестеренко^{1*}, В. И. Новожинов², А. Г. Залазинский¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

* Ответственный автор. Электронная почта: nav@imach.uran.ru; адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: +7 (343) 375-35-96; факс: +7 (343) 374-53-30.

Экспериментально исследовано влияние водородного легирования на свойства брикетов, полученных из титановой губки марки ТГ-100 при температурах 170 °С, 325 °С. Определено влияние плотности титановых брикетов и наличия в них водорода на усилие прямого прессования брикетов при температуре 600 °С, плотность и механические свойства прессованных прутков.

Полученные результаты показывают целесообразность использования эффекта водородного пластифицирования при изготовлении квазимонолитных заготовок из некомпактного сырья в виде титановой губки методами обработки давлением.

Ключевые слова: титановая губка, компактирование, прессование брикетов, термоводородное легирование.

1. Введение

Для изготовления изделий из титана, которые широко применяются в авиа- и ракетостроении, судостроении, энергомашиностроении и в других областях промышленного комплекса, в настоящее время применяется многоступенчатая, энерго- и трудозатратная технология. В соответствии с существующей технологией из губчатого титана прессованием изготавливают электрод, который подвергают неоднократному вакуумному переплаву и затем из полученного крупногабаритного слитка путем дальнейшей деформационной с промежуточными термическими обработками изготавливают полуфабрикаты, из которых механической обработкой получают изделия, при этом большое количество металла уходит в стружку. Сфера применения титана в промышленности могла бы быть существенно расширена при снижении стоимости титановых изделий. По оценке [1], в стоимости изделий из титана доля стоимости исходного сырья – титановой губки – составляет лишь около 25 %.

Перспективным вариантом снижения себестоимости титановых изделий является обработка давлением губки, которая привлекла к себе внимание достаточно давно [2, 3]. В этих работах была показана возможность изготовления титановых изделий (например запорной арматуры для трубопроводов в химической промышленности) с физико-механическими свойствами, близкими к регламентируемым для технического титана, путем обработки давлением титановой губки, минуя операции выплавки слитков. В работе [4] описаны эксперименты по получению прессованных из титановой губки прутков, имеющих свойства, близкие к регламентируемым для прутков, полученных по традиционной технологии. В работе [5] запатентована технология получения сварочной проволоки путем обработки давлением титановой губки, без применения расплавления титана. Имеются также работы, в которых ти-

тановая губка используется как исходный материал при производстве титановых сплавов методами механического легирования [6–8].

Анализ приведенных выше работ показывает, что после изготовления высокоплотных брикетов целесообразно производить их прямое прессование через коническую матрицу с получением прутков или полосы. При прессовании благоприятная схема напряжённого состояния сочетается со значительными деформациями сдвига, что позволяет получать материал с плотностью, близкой к теоретической. Из работ [2–5] следует, что необходимая плотность брикетов и высокие механические свойства прессованных изделий достигались за счет применения значительных степеней обжарки и высоких температур деформирования. Эти факторы негативно влияли на энергоёмкость процесса, приводили к интенсивному износу деформирующего инструмента и газонасыщению титана.

Известен способ [9] водородного пластифицирования титана, взятого в компактном состоянии, который позволяет снизить сопротивление деформации и повысить пластичность титана и его сплавов в температурном диапазоне 200...800°C. После пластической обработки, проведенной при повышенной температуре, водород из титана удаляется отжигом в вакууме – для исключения “водородной хрупкости” изделий в процессе эксплуатации.

По результатам обзора литературы авторами предлагаемой статьи сделан вывод, что целесообразность применения водородного легирования при пластическом деформировании титановой губки для получения квазимонолитного титана не была исследована. С нашей точки зрения есть основания предполагать, что водородное легирование титановой губки перед компактированием позволит получить более плотный брикет без увеличения нагрузок на прессовый инструмент, а также снизит усилие последующего прессования брикета и улучшит механические свойства прутка.

Цель представленной работы – определение влияния легирования водородом титановой губки на усилие компактирование и плотность спрессованных брикетов при различных температурах, а также на усилие экструзии, плотность и механические свойства спрессованных титановых прутков.

2. Материал и эксперименты

В качестве материала для экспериментов брали частицы отсева титановой губки марки ТГ-ОП-1, содержащей согласно ТУ 1715-484-05785388–2005 примеси, масс. %: 0,24 Fe, 0,064 Mg, 0,025 Ni, 0,041 Cr, а также газовые примеси в количестве 0,089 Cl, 0,007 N, 0,041 O, 0,007 C. Гранулометрический состав соответствовал частицам, габариты которых имели размеры от 2 до 5 мм. Некоторое количество исследуемого материала легировали водородом до концентрации 0,5 масс. % водорода. Гидрирование проводилось в вакуумной установке типа Сиверта методом термодиффузии, в качестве источника чистого водорода использовался дигидрид титана. Содержание водорода в титане определялось по изменению давления в калиброванном объеме реактора и контролировалось весовым методом. Состав гидрированного титана соответствовал формуле $TiH_{0,244}$ ($\approx 0,5$ масс. % водорода). Проведенный при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 рентгеноструктурный анализ показал, что при введении 0,5 % массовых водорода в титане появляются гидридные выделения (γ -фаза). Губка без водорода при комнатной температуре представляет собой α -фазу титана.

2.1 Компактирование титановой губки

Брикеты получали компактированием обычной и гидрированной губки при давлении 1000 МПа и температурах 170 °C и 325 °C в замкнутом цилиндрическом контейнере на гидравлическом прессе. В этом процессе реализуется схема деформирования с преобладанием сжимающих напряжений (сдвиговые деформации в объеме частиц губки практически отсутствуют). Концентрация водорода и температуры нагрева при компактировании выбраны с

учетом данных работы [10]. В соответствии с фазовой диаграммой, приведенной в этой работе, титан не содержащий водород находится в α -области при 170 °С и 325 °С, в то время как гидрированный титан при 170 °С представляет собой смесь эвтектоидного типа (α -фазы и γ -гидрида), а при 325 °С γ -гидрид растворяется с выделением β -фазы. Согласно [11], при этом водород вытесняет атомы примесей с дислокаций, что облегчает поперечное скольжение и способствует снижению сопротивления деформации и деформационного упрочнения. Таким образом, выполненное экспериментальное исследование процесса компактирования брикетов при концентрации водорода в титане 0 и 0,5 масс. % и температуре 170 °С и 325 °С позволило оценить влияние фазового состава титана на свойства полученных образцов.

Фактическую плотность брикета определяли по результатам измерения геометрических размеров и взвешивания. Относительная плотность брикетов $\rho_{отн.}$ определялась как отношение фактической плотности брикета $\rho_{бр.}$ к теоретической плотности $\rho_{теор.}$ материала брикета. Плотность компактного титана, легированного 0,5 % массовых водорода, брали по данным [12]: $\rho_{теор.}=4,375$ г/см³. Пористость брикетов рассчитывали по формуле $\theta = (1 - \rho_{отн.}) \times 100$ % (здесь $\rho_{отн.} = \rho_{бр.}/\rho_{теор.}$). Рассчитанные значения пористости после компактирования при температурах 170 °С и 325 °С представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Пористость (θ , %) брикетов, спрессованных под давлением 1000 МПа

Концентрация водорода C_H , масс. %	Температура компактирования Θ , °С				
	170		325		400
0	3,0	3,6	3,5	2,8	3,1*
0,5	7,1	7,2	2,2	2,0	0,7*

* - значения пористости брикетов, рассчитанные по уравнению (2).

На основе данных табл.1 определили влияние на пористость брикетов (θ , %) двух факторов: концентрация водорода C_H , масс. % (уровни 0 и 0,5) и температуры компактирования Θ , °С (уровни 170 и 325). Для каждой экспериментальной точки в табл.1 приведены результаты двух опытов. Математическую модель зависимости функции отклика θ (C_H , Θ) задали следующим образом:

$$\theta = a_0 + a_1 \cdot C_H + a_2 \cdot \Theta + a_3 C_H \cdot \Theta, \quad (1)$$

где a_0, a_1, a_2, a_3 были определены методом регрессионного анализа.

В итоге получили следующее уравнение регрессии:

$$\theta = 3,480 + 21,140 \cdot C_H - 0,001 \cdot \Theta - 0,065 \cdot C_H \cdot \Theta. \quad (2)$$

Для оценки влияния на плотность получаемого брикета изменения фазового состава титановой губки при нагреве до температуры 400 °С по уравнению (2) вычислили данные для дополнительных точек, относящихся к температуре 400 °С. При этой температуре система Ti-H, согласно фазовой диаграмме, приведенной в [10], с концентрацией водорода, стремящейся к нулю, целиком представляет собой α -фазу титана, а при 0,5 масс. % H состоит из примерно равных по объёму α -фазы и более пластичной β -фазы. Графическая интерпретация зависимости (2) представлена на рис.1.

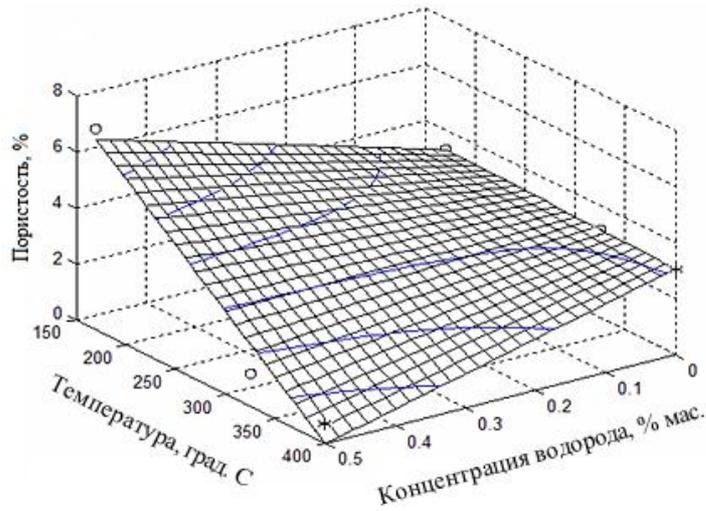


Рис.1. Зависимость пористости (θ , %) брикетов от концентрации водорода (C_H , масс. %) и температуры брикетирования (Θ , °C) (\circ – физические эксперименты, * – расчет по уравнению регрессии (2))

После компактирования дефекты и загрязнения с поверхности брикетов были удалены минимально необходимой механической обработкой. На рис. 2 представлены снимки характерных фрагментов брикетов, полученных при 325 °C. Снимки сделаны с увеличением в 300 и 1000 раз и показывают участки торцевой поверхности брикетов, имеющих открытую пористость.

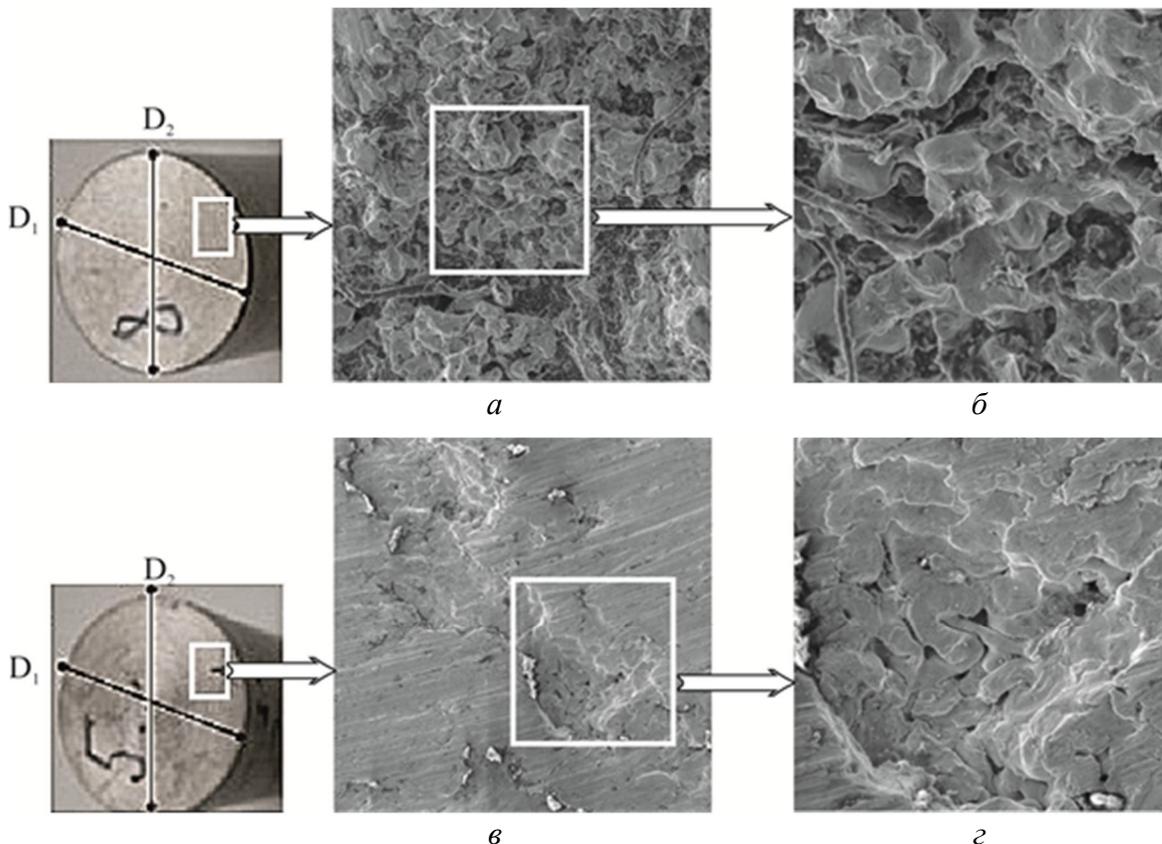


Рис. 2. Характерные фрагменты брикетов, полученных при 325 °C: а, б – из губки не содержащей водорода, с пористостью 3,5 %, $\times 300$ (а), $\times 1000$ (б); в, г – легированной водородом до 0,5 % массовых, с пористостью 2,2 %, $\times 300$ (в), $\times 1000$ (г)

Для оценки неоднородности механических свойств измерили микротвёрдость. Измерения проводили на торцевой поверхности каждого брикета на микротвердомере Leica VMHT AUTO при комнатной температуре и нагрузке 50 г. Точки поверхности микроиндентировали через 0,4 мм вдоль двух перпендикулярных диаметральных направлений (на рис. 2 обозначены как D_1 и D_2). Первое и последнее измерения проводились в конечных точках диаметрального отрезка. Изменение значений микротвердости в диаметральных направлениях аппроксимировали полиномиальными кривыми (рис. 3).

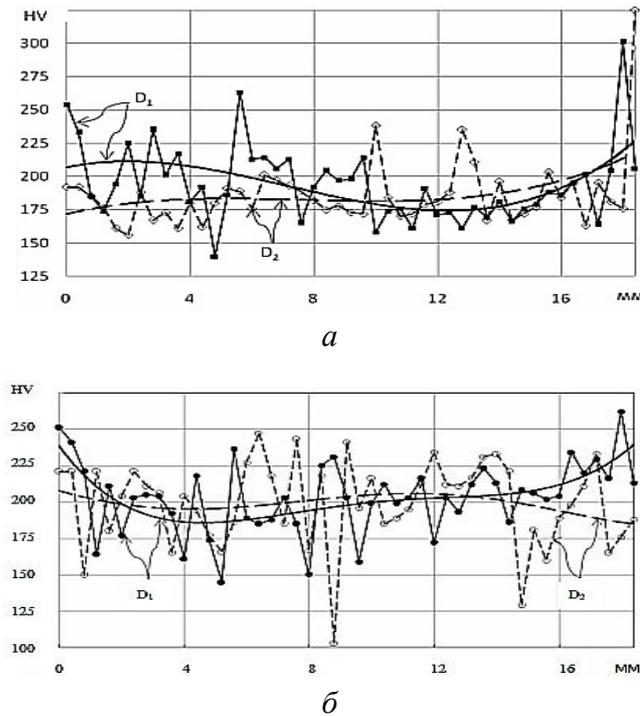


Рис. 3. Распределение микротвердости на торцевой поверхности брикетов:
вдоль диаметра D_1 (—●— измерения, — аппроксимация);
вдоль диаметра D_2 (---○--- измерения, --- аппроксимация);
 a – брикет, не содержащий водород (пористость 3,54 %);
 b – гидрированный брикет (0,5 % массовых водорода, пористость 2,24 %)

2.2 Прессование брикетов

Изготовленные из титановой губки брикеты подвергали прямому прессованию через коническую матрицу с коэффициентом вытяжки $\mu \approx 9$. Прессование осуществляли на вертикальном гидравлическом прессе с номинальным усилием 4000 кН. При этом брикеты, помещенные в медную оболочку, перед прессованием нагревали до 600 °С, оснастку для прессования – до 400 °С. В экспериментах оценивали влияние плотности исходного брикета и наличия в нем водорода на усилие прессования, плотность прутков и их механические свойства. Плотность прессованных прутков определяли методом гидростатического взвешивания. Установлено, что на усилие прессования и плотность получаемых прутков существенно влияют начальная плотность брикета и наличие в нем водорода (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние плотности брикетов и наличия в них водорода на усилие прессования и плотность полученных прутков

№ брикета, прутка	Содержание водорода, масс. %	Относительная плотность брикета, %	Усилие прессования, кН	Относительная плотность прутков, %
1	0	95	1140	99,2
2	0	97,2	1090	98,9
3	0,5	92	1130	100
4	0,5	98,5	950	99,8

Примечание. Теоретическая плотность титана составляет $4,51 \text{ г/см}^3$, теоретическая плотность сплава Ti-0,5H – $4,375 \text{ г/см}^3$ [12].

Из табл. 2 видно, что для брикетов № 1 и № 2 различие в исходной плотности $\approx 2,2 \%$ приводит к $\approx 10 \%$ -й разнице усилия экструзии. Аналогичная закономерность выявлена и для гидрированных брикетов (№ 3 и 4), плотность которых до прессования различается на $\approx 6,5 \%$, а усилие экструзии на $\approx 25 \%$. Рост усилия экструзии при снижении плотности брикетов объясняется увеличением степени окисления по мере уменьшения плотности и более интенсивным охлаждением брикетов с меньшей исходной плотностью вследствие более развитой поверхности. Сравнив результаты эксперимента, полученные для брикетов № 1 и 3, установили, что эффект влияния водородного пластифицирования на усилие экструзии снижается при уменьшении начальной плотности брикета. На основе исследования брикетов № 2 и № 4 пришли к выводу, что увеличение начальной плотности и легирование водородом приводят к снижению усилия экструзии на $\approx 20 \%$. Максимальной относительной плотностью обладают водородсодержащие прутки № 3 и 4 (см. табл. 2).

Для оценки механических свойств прутков, изготовленные из них образцы испытывали на растяжение. Испытания проводились на машине Instron 8801 при скорости активного захвата 1 мм/мин . Поскольку прессованные прутки представляются перспективными заготовками для дальнейшей теплой деформации, температуру испытания выбрали $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Известно, что при растяжении реализуется схема напряженного состояния с преобладанием растягивающих напряжений. В соответствии с [13, 14] пластические свойства металлов в условиях преобладания растягивающих напряжений существенно ниже, чем в условиях сжимающих напряжений. Особенно актуальна количественная оценка выявленной зависимости для материалов, имеющих внутренние концентраторы напряжений. Таким образом, по результатам испытаний на растяжение, можно произвести оценку пластичности, соответствующей неблагоприятным условиям деформирования прутков изготовленных из титановой губки. Результаты эксперимента представлены в табл. 3. Видно, что при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ уровень прочностных характеристик $\sigma_{0,2}$ и σ_b всех прутков находятся на низком уровне. Пластические характеристики оценивали по относительному удлинению δ , относительному сужению ψ и предельной степени деформации сдвига Λ_p . Перечисленные характеристики значительно выше для образцов, содержащих $0,5\%$ водорода. Учитывая, что дальнейшую теплую деформацию исследуемых материалов предполагается осуществлять в условиях преобладания напряжений сжатия, пластические свойства деформируемого титана возрастут еще в большей степени.

На рис. 4 и 5 представлены фрактограммы образцов при увеличении в 80 и 1000 раз (на рис. 4 – без водорода и на рис. 5 – с содержанием водорода $0,5\%$), полученные на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU. На рис.5 (наводороженные образцы) видно более развитое пластическое течение материала в шейке.

Таблица 3 – Механические свойства прессованных прутков при растяжении (температура испытания 600 °С)

№ брикета, из которого получен пруток	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %	Λ_p
1	25,4	30	45	79,6	2,75
2	23,8	28,7	16	44	1,01
3	13,5	15,8	58,6	99,2	8,33
4	22,4	28,1	74,7	98,6	7,36

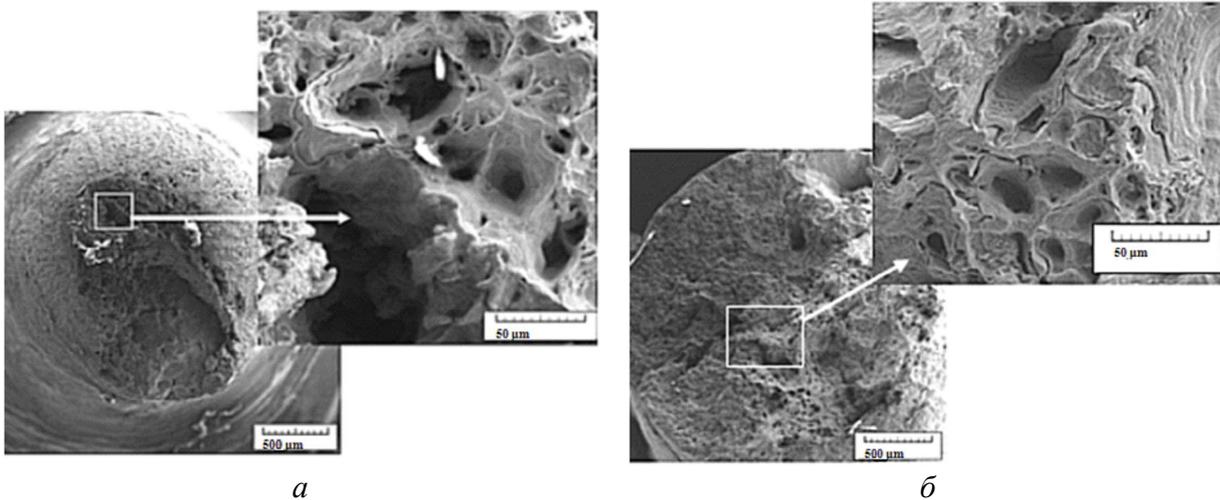


Рис. 4. Вид разрушения негидрированных образцов ($\times 80, \times 1000$).
Материал образца описан в табл. 2: *а* – пруток № 1; *б* – пруток № 2

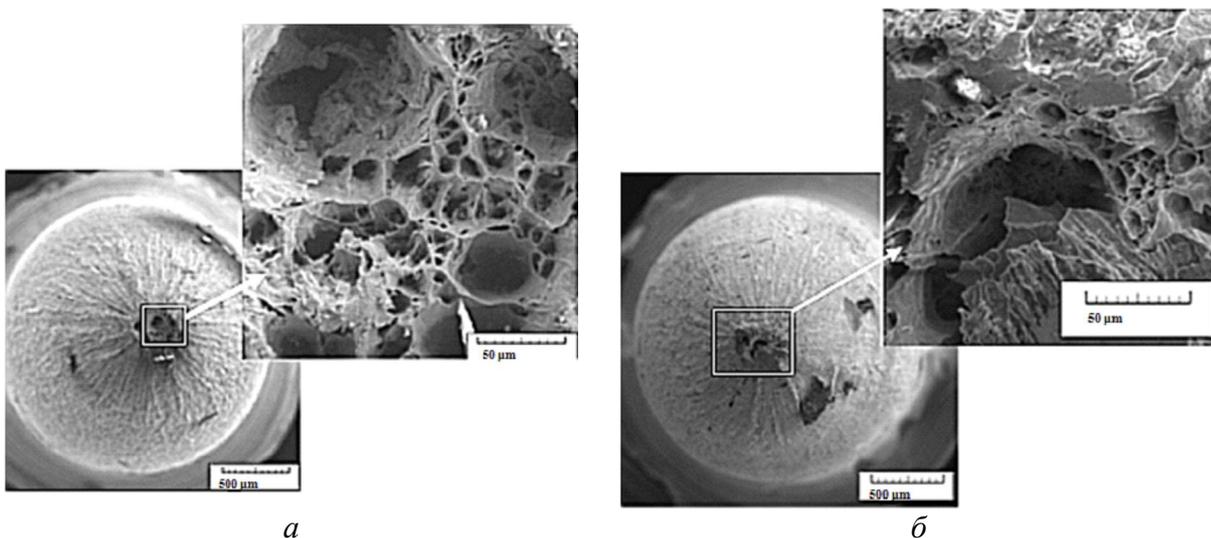


Рис. 5. Вид разрушения гидрированных образцов ($\times 80, \times 1000$).
Материал образца описан в табл. 2: *а* – пруток № 3; *б* – пруток № 4

Учитывая, что плотность гидрированных образцов 3 и 4 близка к теоретической, выполнили сравнение их деформационных свойств с данными работы [10], в которой исследовались образцы изготовленного по традиционной технологии титана, содержащие 0,5 масс. % водорода. Изготовленные посредством пластической деформации наводороженной титановой губки прутки № 3 и 4, по сравнению с образцами, исследованными в работе [10], при 600 °С обладают более низким сопротивлением деформации, при этом их пластичность

$\Lambda_p \approx 7\div 8$. Такие свойства обеспечивают высокую деформационную способность даже при достаточно неблагоприятных схемах напряженного состояния, что позволяет подвергать материал большим разовым суммарным деформациям.

Микроструктуру прутка, полученного прессованием брикета, изготовленного из наводороженной титановой губки, изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа. При этом рассматривали шлиф продольного сечения образца № 4, разрушенного в испытании на растяжение. Установили, что в структуре металла присутствуют микропоры, вытянутые вдоль направления прессования (рис. 6); размеры пор не превышают 100 мкм.

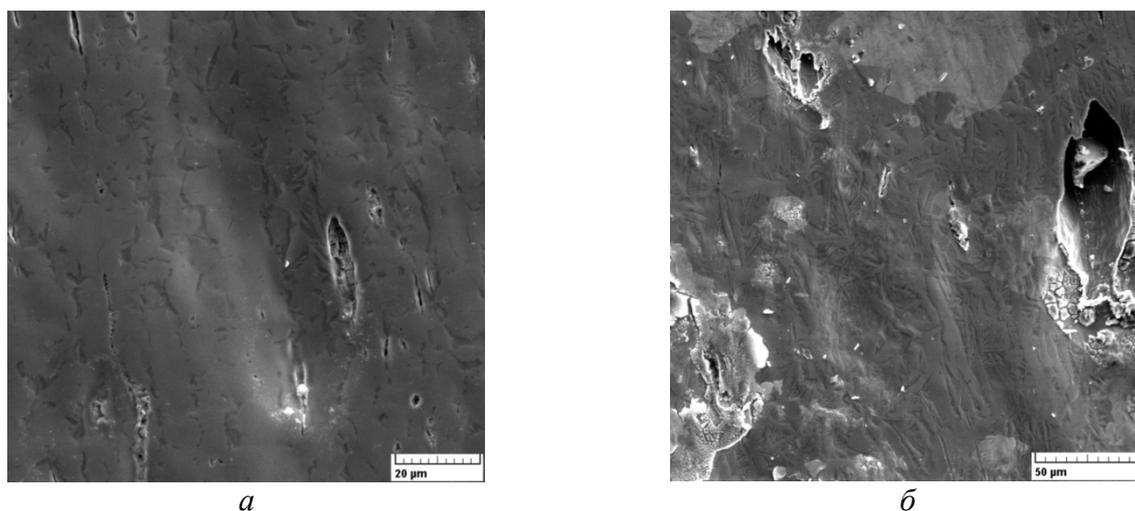


Рис.6. Продольное сечение образца № 4, разрушившегося при растяжении: *a* – участок равномерной деформации ($\times 2000$); *б* – зона локализованной деформации ($\times 1000$).
Образец изготовлен прессованием гидрированного брикета с относительной плотностью 98,5 %, температура прессования и испытания 600 °С

4. Выводы

1. В экспериментах количественно определено влияние термоводородной обработки титановой губки на плотность брикетов. Установлено, что введение водорода в губку может оказывать не только положительное, но и отрицательное влияние на процесс уплотнения брикетов, в зависимости от температуры их компактирования. На основе двухфакторной регрессионной модели, заданной уравнением (2) рассчитана относительная плотность брикетов при компактировании титановой губки с нагревом до 400 °С.

2. Измерения микротвёрдости показали, что на неоднородность механических свойств изготовленных брикетов существенно влияют химическая и структурная неоднородность исходной титановой губки и напряжения контактного трения.

3. При прямом прессовании скомпактированных из титановой губки брикетов эффект водородного пластифицирования титана проявляется в существенном снижении (до 25 %) давления на пуансон и в повышении макроскопической плотности прутков до 99,8÷100 %.

4. Экспериментально установлено, что прессованные прутки, изготовленные из титановой губки, изначально содержащей водород, обладают высокими деформационными свойствами при 600 °С в условиях растягивающих напряжений, что даёт возможность подвергать такой материал большим деформациям без разрушения. Установлено, что заметное повышение прочностных свойств титановых прутков достигается увеличением плотности брикетов.

5. Брикетты, полученные компактированием гидрированной губки, можно рекомендовать для использования в качестве заготовок для изготовления изделий, не регламентируемых высокими эксплуатационными свойствами.

Исследования проведены по инициативе члена-корреспондента РАН В.Л. Колмогорова в соответствии с планами работ ИМАШ УрО РАН и программы Президиума РАН № 25 (проект 12-П-1-1027).

Испытания на растяжение проведены на оборудовании Центра коллективного пользования ИМАШ УрО РАН. Авторы выражают благодарность д.ф.–м.н. А. В. Скрипову за проведение термоводородной обработки титановой губки, к.т.н. Д.И. Вичужанину за проведение механических испытаний, к.ф.–м.н. С. М. Задворкину за проведение рентгеноструктурных исследований, Е. Б. Трушиной за проведение электронной микроскопии, Н. П. Антеноровой за проведение измерений микротвердости.

Литература

1. Hartman A. D., Gerdemann S. J., Hansen J. S. Producing Lower-Cost Titanium for Automotive Applications // JOM. – 1998. – Vol. 50, no. 9. – P. 16–19.
2. Ободовский Е. С., Лаптев А. М. Горячая экструзия титановой губки // Порошковая металлургия. – 1987. – № 4. – С. 19.
3. Влияние технологических факторов на свойства плотных брикетов и изделий из титановой губки / А. Г. Залазинский, В. И. Новожинов, В. Л. Колмыков и др. // Металлы. – 1997. – № 6. – С. 28.
4. Моделирование прессования брикетов и выдавливания прутков из титановой губки / М. В. Соколов, В. И. Степаненко, А. Г. Залазинский, А. Л. Лисин // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2000. – № 4. – С. 64.
5. Method for production of titanium welding wire : WO/2011/049465 / Dring K. – Publication Date: 28.04.2011.
6. Method for production of alloyed titanium welding wire : WO/2012/127426 / Dring K., Gulbrandsen-Dahl S., Jensrud O., Kolbu A. – Publication Date: 27.09.2012.
7. Synthesis and consolidation of TiAl by MA–PDS process from sponge–Ti and chip–Al / Z. M. Sun, Q. Wang, H. Hashimoto, S. Tada, T. Abe // Intermetallics. – 2003. – Vol. 11. – P. 63–69.
8. Zadra M. Facile mechanical alloying of titanium sponge // Materials Science&Engineering. – 2014. – Vol. A590. – P. 281–288.
9. Titanium Alloys Deformability Improvement Technique during Hot Pressure Shaping : Patent 2892742 (USA) / Zwicker U., Schleicher H. – 1959.
10. Влияние водорода на пластичность и сопротивление деформации технического титана VT10 при температурах до 750 °С. / Ю. А. Аксенов, И. О. Башкин, В. Л. Колмогоров и др. // Физика металлов и металловедение. – 1989. – Т. 67, вып. 5. – С. 993–999.
11. Влияние концентрации водорода на преобразование микроструктуры сплава VT1–0 при горячей деформации / М. А. Мурзинова, Г. А. Салищев, Д. Д. Афоничев и др. // Металлы. – 2000. – № 6. – С. 73.
12. Гидриды титана. – В кн. : Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. – М. : Атомиздат, 1973. – С. 278.
13. Deformation properties of sintered tungsten-based heavy alloys / S. V. Smirnov, A. V. Nesterenko, V. N. Bykov, V. G. Mikhailov // Russian metallurgy (Metally). – 2007. – Vol. 2007, no. 6. – P. 506–513.
14. Smirnov S. V., Nesterenko A. V., Shveikin V. P. Deformability of molybdenum during the production of thin-wall pipes // Russian metallurgy (Metally). – 2008. – Vol. 2008, № 5. – P. 425–433.

CALCULATING THE MAIN PARAMETERS OF A MEMBRANE REFORMER WITH A PRODUCTION RATE OF 40 m³/h DESIGNED FOR PRODUCING HIGHLY PURE HYDROGEN FROM NATURAL GAS

A. B. Vandyshev*, V. A. Kulikov

Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st., 620219, Ekaterinburg, Russian Federation

* Corresponding author. E-mail address: vandyshev@imach.uran.ru, address for correspondence: 620219, ul. Komsomolskaya 34, Ekaterinburg, Russia. Tel.: +7 343 375 3562; fax: +7 343 374 5330.

The main design and technological parameters of a membrane reformer with a production rate of 40 m³H₂/h, including its static flow rate characteristic, are quantitatively estimated on the basis of a mathematical model of membrane extraction of highly pure hydrogen from hydrocarbon steam conversion products. It is shown that the calculation results are in good agreement with the data found in the literature on testing a membrane reformer designed for producing highly pure hydrogen from natural gas.

Keywords: mathematical modelling, technological and design parameters, membrane converter, highly pure hydrogen, natural gas.

DOI: 10.17804/2410-9908.2015.3.109-121

1. Introduction

The creation of efficient and economical systems for producing highly pure hydrogen (HPH) is an urgent line of research in modern hydrogen energetics and technology. Recently there has been an increasing interest in the creation of systems for producing highly pure gaseous hydrogen, which are based on the membrane extraction of hydrogen simultaneously with the catalytic conversion of methane [1–4]. This interest is mainly due to the fact that the high purity of hydrogen product is combined with high volumes of hydrogen output, smaller device dimensions and a decrease in operating temperatures from conventional 800–850 °C for hydrocarbon steam conversion to 600–700 °C [5–7] and even 550–500 °C [3, 10].

A sufficiently large number of publications deal with the development of this promising technique of HPH production, some of them [1–10] being mentioned in the Reference. The results reported in [10] are of the greatest interest, namely, the results of testing (~ 3000 hours) of a steady-state experimental-industrial unit with a maximum production rate of 40 m³H₂/h, based on a membrane reformer (MR), designed for producing highly pure (99.999 %) hydrogen from natural gas (NG).

On the one hand, by a large-scale experiment, this work validates the very principle of producing highly pure hydrogen from products of natural gas conversion with the use of a thin (~ 20 μm) membrane made of a palladium–rare-earth alloy with the presence of a methane conversion catalyst in the over-the-membrane space. On the other hand, the MR test results [10] can be useful for a quantitative verification of mathematical models.

In this work, the main design and technological MR parameters, including the MR static flow rate characteristic, are estimated on the basis of a mathematical model of HPH membrane extraction from hydrocarbon steam conversion products [11]. The results of quantitative evaluations are compared with the experimental data found in [10].

2. Basic principles of membrane-catalytic extraction of highly pure hydrogen from hydrocarbons

It is known that the fixed-bed membrane reformer described in [10] comprises 112 parallel operating membrane reactors with dimensions of 615×86×25 mm placed into a heating furnace. Inside a single membrane reactor there are two flat-type membrane elements with dimensions of 460×40×8 mm, a granular nickel catalyst for prior steam conversion of hydrocarbons and a monolithic fluted nickel catalyst acting as an additional reforming catalyst for methane conversion in combination with membrane extraction of hydrogen.

The structural scheme and the operation principle of each single membrane reactor reported in [10] practically does not differ from the *high-temperature converter – membrane equipment* (HTC–ME) system [5–7, 11] schematically shown in fig. 1.

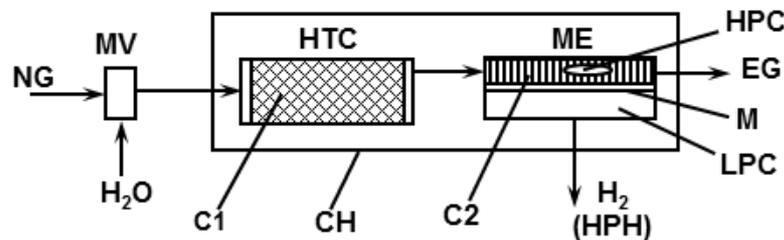


Fig. 1. A structural scheme of HTC–ME system:

NG – natural gas; MV – mixing vessel; HTC – high-temperature converter; ME – membrane equipment; HPC – high-pressure chamber of ME; LPC – low-pressure chamber of ME; EG – exhaust gas; C1 – standard hydrocarbon conversion catalyst; C2 – additional CH₄ conversion catalyst; M – Pd-alloy membrane; CH – common housing

The initial mixture of a hydrocarbon (methane in the simplest case) and water steam under excessive pressure is supplied into a mixing vessel MV (fig. 1) and then it proceeds sequentially into a high-temperature converter (HTC) and a high-pressure chamber (HPC) of membrane equipment (ME), both heated to the same temperature. In the HTC, the initial NG-steam mixture on a granular nickel catalyst is converted into a multicomponent gas mixture (H₂, H₂O, CO₂, CO, CH₄), which subsequently enters into the membrane equipment ME (fig. 1), with the addition of the CH₄ conversion catalyst C2 (fig. 1), where, under the effect of differential pressure, hydrogen is selectively extracted from the multicomponent gas mixture. Affected by pressure drop, hydrogen diffuses from the HPC through the membrane into the low-pressure chamber (LPC) of the membrane equipment and goes to the consumer in the form of highly pure hydrogen (99.999 %). The gas mixture depleted of hydrogen is removed from the HPC of the membrane equipment as exhaust gas (EG), fig. 1.

When molecular hydrogen is extracted from products of hydrocarbon steam conversion in the membrane equipment, the thermodynamic equilibrium in the gas phase is disturbed, and the total amount of extracted hydrogen increases due to the displacement of the chemical equilibriums



and



to the right.

3. A mathematical model of membrane extraction of highly pure hydrogen from hydrocarbon steam conversion products

The mathematical model [11] used in this study is intended for evaluating the effect of the main technological parameters (pressure in both chambers of the membrane equipment, operating temperature, the composition of the initial NG–steam mixture), and some membrane parameters (membrane area and thickness, hydrogen permeability) on the production rate of the MR and the completeness of hydrogen extraction from hydrocarbon steam conversion products.

An additional catalyst for the steam conversion of methane must be placed near the membrane surface to ensure a more rapid establishment of thermodynamic equilibrium in the gas phase in comparison with the speed of hydrogen diffusion through the membrane in the membrane equipment.

In the considered mathematical model of the HTC–ME system (fig. 1) the change in the pressures and temperatures in both chambers of the membrane equipment was not taken into account. It was supposed that the change in the conversion product concentrations along the membrane surface was caused not only by the hydrogen outflow through the membrane, but also by reversible chemical reactions (1), (2) and that the gas mixtures obey the ideal gas laws. It was also assumed that the composition of the initial gas mixture and the technological conditions of the HTC–ME system were selected so that the thermodynamic probability of carbon deposition in the gas phase can be excluded.

The calculated scheme of the HTC–ME system (fig. 1) is represented in the form of a series of cells, as shown in fig. 2.

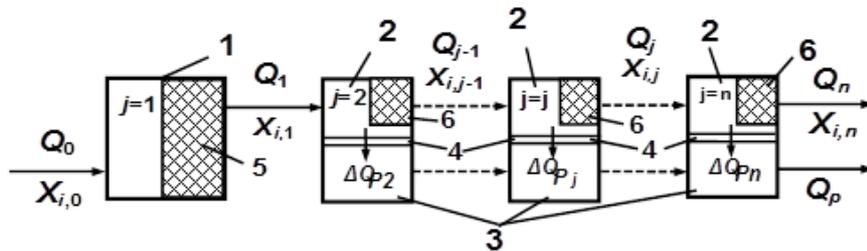


Fig. 2. A calculated scheme of the HTC–ME system

- 1 – high-temperature converter; 2 – high-pressure chamber of membrane equipment;
- 3 – low-pressure chamber of membrane equipment; 4 – Pd-alloy membrane;
- 5 – hydrocarbon conversion catalyst; 6 – additional CH₄ conversion catalyst

On the calculated scheme (fig. 2) for the j -cell, the gas mixture, as a Q_{j-1} flow with the concentrations of the components $X_{i,j-1}$, goes from the HPC of the previous $j-1$ cell to the entrance into the HPC of the j -cell of the membrane equipment, where the separated gas mixture goes along the membrane and becomes depleted of hydrogen. Then the separated gas mixture leaves the j -cell as a Q_j flow with $X_{i,j}$ component concentrations. Highly pure hydrogen diffuses through the membrane in the LPC of the j -cell as a flow equal to $\Delta Q_{p,j} = Q_p / (n - 1)$.

Some more designations are introduced: γ – the coefficient of specific hydrogen permeability, $\text{m}^3\text{H}_2 \cdot \text{m} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-0.5}$; δ – membrane thickness, m; P_H – absolute pressure in the HPC of the ME, MPa; P_L – absolute pressure in the LPC of the ME, MPa; ΔF_j – membrane area in the j -cell, m^2 . The indices $i = 1, 2, 3, 4, 5$ respectively correspond to $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{CH}_4$.

The input and output parameters for the j -cell are related by the system of 7 equations which involves the material balance equations (3)–(5) for atoms of hydrogen, oxygen, and carbon respectively; Dalton's law equation (6); mass action law equations (7), (8) for reversible chemical reactions $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ and $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ respectively; Fick–Sieverts law equation (9) for the membrane area section ΔF .

$$Q_j(X_{1,j} + X_{2,j} + 2X_{5,j}) = Q_{j-1}(X_{1,j-1} + X_{2,j-1} + 2X_{5,j-1}) - \Delta Q_{p,j}; \quad (3)$$

$$Q_j(X_{2,j} + 2X_{3,j} + X_{4,j}) = Q_{j-1}(X_{2,j-1} + 2X_{3,j-1} + X_{4,j-1}); \quad (4)$$

$$Q_j(X_{3,j} + X_{4,j} + X_{5,j}) = Q_{j-1}(X_{3,j-1} + X_{4,j-1} + X_{5,j-1}); \quad (5)$$

$$X_{1,j} + X_{2,j} + X_{3,j} + X_{4,j} + X_{5,j} = 1; \quad (6)$$

$$K_1 = \frac{X_{2,j}X_{4,j}}{X_{1,j}X_{3,j}}; \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{X_{2,j}^2 X_{5,j}}{X_{1,j}^4 X_{3,j}}; \quad (8)$$

$$\Delta Q_{p,j} = \frac{\gamma}{\delta} \sqrt{P_H} \Delta F \left(\sqrt{\frac{X_{1,j} + X_{1,j-1}}{2}} - \sqrt{\frac{P_L}{P_H}} \right). \quad (9)$$

In the system of equations (3)–(9) the given parameters are those indexed as $j-1$, and the unknown quantities are the parameters with the index j . The system of equations (3)–(9) is then reduced by transformations to a single equation (10), which is solved numerically.

$$\lambda(1 + \lambda)(a_1 + \lambda)^2 = a_1^2 a_2 a_3 a_4^2, \quad (10)$$

where

$$a_1 = 1/K_1; \quad (11)$$

$$a_2 = \frac{K_2}{K_1^2} \cdot \frac{2}{r_{1,j} + r_{2,j-1}}; \quad (12)$$

$$a_3 = \frac{1 - r_{1,j} + r_{2,j}}{2}; \quad (13)$$

$$a_4 = 1 - r_{2,j}; \quad (14)$$

$$r_{1,j} = \frac{Q_{j-1}}{Q_j} (X_{1,j-1} + X_{2,j-1} + 2X_{5,j-1}) - \frac{\Delta Q_{p,j}}{Q_j}; \quad (15)$$

$$r_{2,j} = \frac{Q_{j-1}}{Q_j} (X_{3,j-1} + X_{4,j-1} + X_{5,j-1}); \quad (16)$$

$$r_{3,j} = \frac{Q_{j-1}}{Q_j} (X_{2,j-1} + 2X_{3,j-1} + X_{4,j-1}); \quad (17)$$

$$\lambda = -W_2 + \sqrt{W_2^2 + W_3}; \quad (18)$$

$$W_1 = a_4 + 2a_3 - r_{3,j}; \quad (19)$$

$$W_2 = [a_4 + 2a_1a_3 + a_3 - r_{3,j}(1 + a_1)]/2W_1; \quad (20)$$

$$W_3 = a_1(a_3 + r_{3,j})/W_1; \quad (21)$$

$$X_{1,j} = \frac{a_1a_4}{a_1 + \lambda}; \quad (22)$$

$$X_{2,j} = a_4 \frac{\lambda}{a_1 + \lambda}; \quad (23)$$

$$X_{3,j} = a_3 \frac{\lambda}{1 + \lambda}; \quad (24)$$

$$X_{4,j} = \frac{a_3}{1 + \lambda}; \quad (25)$$

$$X_{5,j} = \frac{r_{1,j} + r_{2,j-1}}{2}. \quad (26)$$

The unknown quantity Q_j is on the interval $Q_{j,min} < Q_j < Q_{j,max}$, where

$$Q_{j,min} = \frac{Q_{j-1}(1 + X_{2,j-1} + X_{3,j-1} + X_{5,j-1}) - \Delta Q_{p,j-1}}{2}, \quad (27)$$

$$Q_{j,max} = Q_{j-1}(1 + 2X_{5,j-1}) - \Delta Q_{p,j-1}. \quad (28)$$

By specifying $\Delta Q_{p,j} = Q_p/(n-1)$, in view of the fact that, for $j=1$, $Q_{j-1}=Q_0$, $X_{i,j-1}=X_{i,0}$ sequentially for the cells from $j=1$ to $j=n$, equation (10) is solved numerically by the selection of the values of Q_j in the range from $Q_{j,min}$ to $Q_{j,max}$, so that the discrepancy of equation (10) $\varepsilon = \lambda(1 + \lambda)(a_1 + \lambda)^2 - a_1^2a_2a_3a_4^2$ does not exceed the required accuracy ε_0 . After the unknown quantity Q_j is determined, the mole fractions $X_{i,j}$ are calculated by equations (22)–(26).

Next, the membrane area ΔF_j in the j -cell is found by the formula

$$\Delta F_j = \frac{\Delta Q_{p,j}}{\frac{\gamma}{\delta} \sqrt{P_H} \left(\sqrt{\frac{X_{1,j} + X_{1,j-1}}{2}} - \sqrt{\frac{P_L}{P_H}} \right)}. \quad (29)$$

The total membrane area F in the membrane equipment is found by the equation $F = \sum_{j=2}^n \Delta F_j$ (30). It should be noted that $\Delta Q_{pj} = 0$ and $\Delta F_1=0$ for the first cell $j=1$ (HTC), where there is no membrane.

When the total number of selected cells is sufficiently large (e.g. $n=100$), the system of equations (3)–(9) in complex with the solution algorithm can be represented as a mathematical model of ideal displacement conditions for membrane extraction of hydrogen from hydrocarbon steam conversion products.

4. Numerical simulation results and discussion

The coordinates of the points of the experimental $Q_P - Q_{NG}$ dependence the membrane reformer were taken from the graphics found in [10] and put into table 1.

Table 1 – The coordinates of experimental points for the flow rate characteristic of the membrane reformer [10]

Designation, dimension	Flow rate values, m ³ /h					
Q_{NG}	3.14	5.1	8.12	10.61	10.98	11.6
Q_P	6.2	18.2	26.5	35.3	37.4	40.5

Note: the flow rates Q_{NG} and Q_P are given for normal conditions.

Almost all the necessary input data for the simulation (except for the missing coefficient of hydrogen permeability γ) and for the quantitative evaluation of the flow-rate characteristic and other parameters of the membrane reformer were taken from [10]. The operating temperature of the membrane reformer was specified as 495 °C, which is equal to the lower limit from the temperature range 540–495 °C [10]. The absolute gas pressure (P_H) in the HTC and the HPC of the membrane equipment was taken equal to 0.9 MPa, and the absolute pressure of hydrogen (P_L) in the LPC of the membrane equipment was taken equal to 0.048 MPa, which is close enough to the upper limit in the range of the input pressures of the metal hydride hydrogen booster system (0.02 to 0.04 MPa) [10].

The H₂O–NG mixture with the H₂O/C ratio equal to 3.2, which corresponds to the upper limit in the range 3.0 – 3.2 [10], was used as a feedstock to produce HPH in the membrane reformer. According to [10], natural gas from a city gas network was a hydrocarbon mixture containing 88.5 % CH₄, 4.6 % C₂H₆, 5.4 % C₃H₈, and 1.5 % C₄H₁₀. In this case, the natural gas can be considered as a mixture of hydrocarbons, its mole fraction being representable as a sum of the mole fractions of the components $X_{NG} = X_{CH_4} + X_{C_2H_6} + X_{C_3H_8} + X_{C_4H_{10}}$.

Since there were no details about the properties of the membrane material including the value of the hydrogen permeability coefficient γ [10], we specify the value of this coefficient $\gamma=0.0041\text{m}^3\text{H}_2\cdot\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa}^{0.5})$ for the Pd-8Y alloy taken from [12] at 495 °C. The membrane thickness was taken equal to 0.02 mm [10].

In view of the fact that the maximal flow rate of the initial *natural gas – water steam* mixture was equal to 11.6 m³/h [10], in order to calculate the flow rate characteristic of the membrane reformer, five fixed values of Q_{NG} equal to 4, 6, 8, 10 and 11.6 m³/h corresponding to points 1–5 in table 2 were chosen from the natural gas flow rates ranging between 0 and 11.6 m³/h.

In consideration that the mole fractions of NG and H₂O in the initial mixture of natural gas and water steam are respectively $X_{NG}=0.238$ and $X_{H_2O}=0.762$ for points 1–5 in table 2, the flow rates Q_0 of the initial gas mixture were calculated (table 2).

Table 2 – Calculated membrane reformer parameters at 495°C

Point number	Parameters, dimension				
	Q_{NG} , m ³ /h	Q_0 , m ³ /h	Q_1 , m ³ /h	F_{cal} , m ²	Q_P , m ³ /h
1	4	16.8	17.9	1.6	13.6
2	6	25.2	26.85	2.1	20.4
3	8	33.6	35.8	3.4	27.4
4	10	42	44.7	3.7	34.2
5	11.6	48.7	51.9	4.0	39.6

Note: the flow rates Q_{NG} , Q_0 , Q_1 and Q_P are given for normal conditions.

Then, in view of the constancy of the atomic composition (C, H, O) as in the initial NG – 3.2H₂O gas mixture and in the steam conversion products (H₂, H₂O, CO₂, CO, CH₄), the equilibrium compositions of the gas phase (table 3) at the HTC outlet were calculated for the temperature of 495 °C and absolute pressure $P_H=0.9$ MPa. The volumetric flow Q_1 of steam conversion products at the entrance into the membrane equipment for all the five points was also estimated and represented in table 2. For comparison, the equilibrium and atomic (C, H, O) compositions were calculated for the initial mixture CH₄ – 3.2H₂O at the same conditions and also represented in table 3. By using the above-described mathematical model of the membrane extraction of hydrogen from hydrocarbon steam conversion products [11], relationships have been calculated between the production rate of the membrane reformer Q_P and the membrane area F for each flow rate of natural gas steam conversion products: $Q_1=17.9$; $Q_1=26.85$; $Q_1=35.8$; $Q_1=44.7$ and $Q_1=51.9$ m³/h (table 2).

Table 3 – The equilibrium and atomic compositions of the synthesis gas at an operating temperature of 495 °C

Mole fractions of the hydrocarbon steam conversion products in the synthesis gas at the HTC outlet					Atomic fractions of the chemical elements at the HTC inlet and outlet		
X_{H_2}	X_{H_2O}	X_{CO_2}	X_{CO}	X_{CH_4}	H	O	C
Initial feedstock: NG – 3.2H ₂ O							
0.1575	0.6189	0.047	0.0023	0.1743	0.7056	0.2243	0.0701
Initial feedstock: CH ₄ – 3.2H ₂ O							
0.1647	0.6171	0.0397	0.0019	0.1766	0.7123	0.2192	0.0685

The results of quantitative estimations were presented graphically by curves 1–5 in fig. 3 and as the calculated values of Q_P and F_{cal} in table 2. The vertical dotted line δ in fig. 3 indicates the level of the membrane area $F_1=0.5 \times F_{tot}$. The value of the total membrane area F_{tot} has been estimated on the basis of the general number of single membrane reactors, geometric dimensions and the number of membrane elements in each membrane reactor [10] $F_{tot}=0.46 \times 0.04 \times 2 \times 112=8.24$ m².

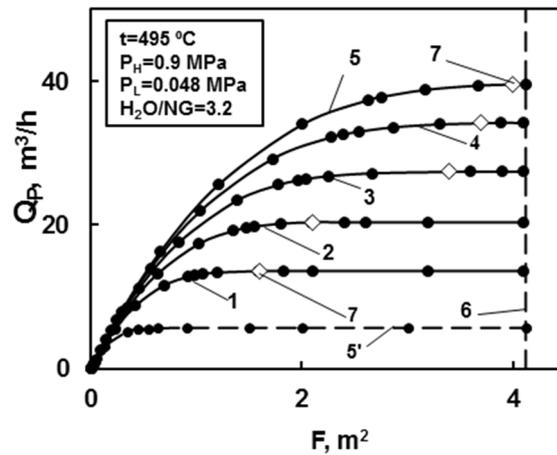


Fig. 3. $Q_p - F$ dependencies for the membrane reformer [10]:

1 – $Q_{NG}=4 \text{ m}^3/\text{h}$; 2 – $Q_{NG}=6 \text{ m}^3/\text{h}$; 3 – $Q_{NG}=8 \text{ m}^3/\text{h}$; 4 – $Q_{NG}=10 \text{ m}^3/\text{h}$; 5 – $Q_{NG}=11.6 \text{ m}^3/\text{h}$, 5' – without the additional CH_4 conversion catalyst in the HPC of the membrane equipment at $Q_{NG}=11.6 \text{ m}^3/\text{h}$; 6 – the level of the membrane area $F_1=0.5 \times F_{\text{tot}}=4.12 \text{ m}^2$, 7 – points corresponding to complete hydrogen membrane extraction

For each of the chosen natural gas flows Q_{NG} (points 1–5 in table 2), the hydrogen production rate Q_p of the membrane reformer [10] has been calculated. The values of Q_p increase with the increasing membrane area F (curves 1–5 in fig. 3) and Q_p reaches the maximum values, respectively, $Q_p=13.6 \text{ m}^3/\text{h}$ for $Q_{NG}=4 \text{ m}^3/\text{h}$; $Q_p=20.4 \text{ m}^3/\text{h}$ for $Q_{NG}=6 \text{ m}^3/\text{h}$; $Q_p=27.4 \text{ m}^3/\text{h}$ for $Q_{NG}=8 \text{ m}^3/\text{h}$; $Q_p=34.2 \text{ m}^3/\text{h}$ for $Q_{NG}=10 \text{ m}^3/\text{h}$ and $Q_p=39.6 \text{ m}^3/\text{h}$ for $Q_{NG}=11.6 \text{ m}^3/\text{h}$. By comparing the calculated membrane area $F_{\text{cal.}} \approx 4 \text{ m}^2$ for $Q_{NG}=11.6 \text{ m}^3/\text{h}$ (table 2) with the total membrane area $F_{\text{tot.}}=8.24 \text{ m}^2$, it can be concluded that the latter is more than sufficient to ensure the experimentally achieved maximum HPH flow $Q_p=40.1 \text{ m}^3/\text{h}$ [10] under the indicated conditions. The difference between the calculated maximum HPH flow rate $Q_p=39.6 \text{ m}^3/\text{h}$ for $Q_{NG}=11.6 \text{ m}^3/\text{h}$ and the experimentally measured $Q_p=40.1 \text{ m}^3/\text{h}$ [10] is negligible (1.2 %).

When the feedstock flow Q_0 discretely decreases from 48.7 to 16.8 m^3/h (table 2) at fixed ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=3.2$, the hydrogen production rate Q_p of the membrane reformer decreases due to a lower content of the total amount of free (molecular H_2) and chemically connected hydrogen (CH_4) in the separated multicomponent gas mixture flow, and this is represented by $Q_p - F$ dependencies (curves 1–5, fig. 3). The calculated values Q_p of $Q_p - F$ dependencies (curves 1–4, fig. 3) reach saturation when the values of the estimated membrane area $F_{\text{cal.}}$ (table 2) is smaller than the membrane area $F_1=4.12 \text{ m}^2$ (dotted line 6 in fig. 3). Curve 5' (fig. 3) is calculated with the application of the model [13] of membrane hydrogen extraction from multicomponent chemically non-interacting hydrogen-containing gaseous mixtures (e.g., $\text{H}_2\text{-N}_2$, $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$) under the same conditions as curve 5 (fig. 3), but only in the assumption that there is no additional catalyst of methane conversion in the membrane reformer [10].

The HPH production rate of the MR in this case does not exceed $Q_p=5.71 \text{ m}^3/\text{h}$ because only molecular hydrogen with small initial concentration equal to 15.75 % (table 3) participates in the membrane extraction process. When the additional CH_4 conversion catalyst is present in the over-the-membrane space, not only molecular hydrogen with initial concentration equal to 15.75 %, but also methane with initial concentration 17.43 % (table 3) takes part in the membrane extraction of hydrogen mainly through the shift of the chemical equilibrium (1), and this leads to a significantly increasing value of HPH flow, up to $Q_p=39.6 \text{ m}^3/\text{h}$, at the membrane area $F_{\text{cal.}}=4 \text{ m}^2$ (table 2 and curve 5 in fig. 3).

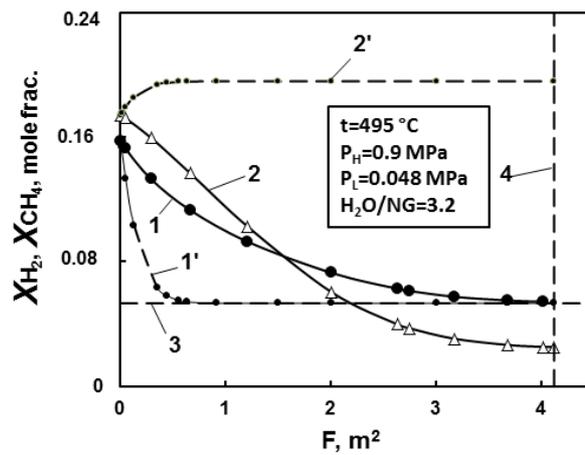


Fig. 4. Hydrogen (*I*, *I'*) and methane (*2*, *2'*) concentrations as dependent on membrane area (*F*) for MR [10] for $Q_{NG}=11.6 \text{ m}^3/\text{h}$:

- 3 – the level of the concentration limit $X_{lim} = P_H/P_L=0.0533$ (mole fractions) for MR;
- 4 – the level of the membrane area $F_1=0.5 \times F_{tot}=4.12 \text{ m}^2$; *I'*, *2'* – without CH_4 conversion catalyst in HPC of membrane equipment

Then, by using the above-discussed mathematical model of membrane extraction of hydrogen from the products of hydrocarbon steam conversion [11], relationships between the gaseous phase compositions and the membrane area *F* for the membrane reformer [10] have been calculated. As an example, the membrane area dependences of the hydrogen X_{H_2} and methane X_{CH_4} concentrations for the maximum flow of natural gas $Q_{NG}=11.6 \text{ m}^3/\text{h}$ (table 2) are presented in fig. 4. Figure 4 shows that, with the increase in the membrane area *F*, as hydrogen is extracted, hydrogen X_{H_2} concentration (curve *I*) decreases and approaches the concentration limit $X_{lim} = \frac{P_L}{P_H} = 0.053$ mole fractions.

When $X_{H_2} \approx X_{lim}$, the driving force of hydrogen diffusion through the membrane becomes close to zero, and a further increase in the membrane area does not result in the further growth of the hydrogen production rate (Q_p). It is the approach of the $X_{H_2}-F$ curves (fig. 4) to the concentration limits X_{lim} that explains the saturation achieved by curves *I*–*5* in fig. 3. The methane located above the membrane surface in the presence of the additional catalyst of CH_4 conversion is in the chemical equilibrium with the other components of the gas phase, therefore, with decreasing hydrogen concentration X_{H_2} , when the membrane area *F* increases, the methane concentration X_{CH_4} also decreases, and this is represented by curve *2* in fig. 4. In other words, methane is involved in the process of hydrogen membrane extraction not only as molecular hydrogen, but also indirectly through the shift of the chemical equilibrium (1) when the hydrogen is removed through the membrane.

Curves *I'* and *2'* (fig. 4) have been calculated on the basis of the model of membrane extraction of hydrogen from chemically non-interacting hydrogen-containing gaseous mixtures [13] in the absence of an additional CH_4 conversion catalyst in the HPC of the membrane equipment, and this illustrates the behavior of curve *5'* (fig. 3). In this case the HPH flow value is only $Q_p=5.71 \text{ m}^3/\text{h}$ (fig. 3), which is achieved when the membrane area *F* is equal to 0.65 m^2 .

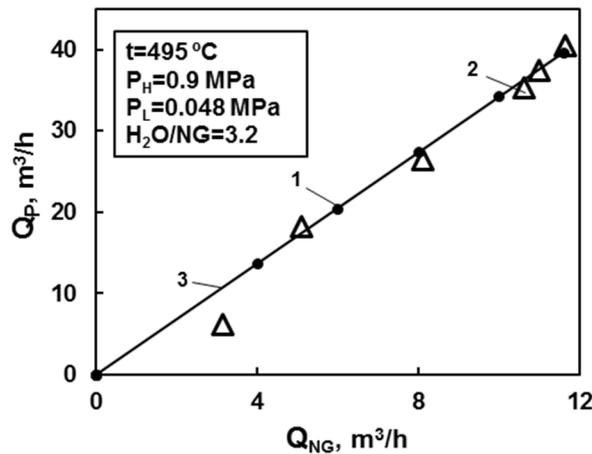


Fig. 5. Steady-state flow rate characteristic of the membrane reformer [10]:
1 – calculated points (table 2); 2 – experimental data (table 1); 3 – steady-state flow rate characteristic of the membrane reformer [10]

The maximum values of Q_P calculated for each of five different Q_{NG} (table 2) are entered in fig. 5 as points 1 in the coordinates $Q_P - Q_{NG}$. The calculated points 1 fall well on the straight line 3 passing through the origin. It is this straight line 3, passing through points 1, that represents the flow characteristic of the discussed membrane reformer [10]. Next, in fig. 5, points 2 in the form of triangles represent experimental data [10] from table 1. These points 2 fall well on the calculated flow characteristic 3.

For the specially selected composition of the initial chemically non-interacting gaseous mixture $0.785H_2 - 0.215N_2$, it has been found by mathematical modelling [13] that one and the same initial mixture flow $Q_1=51.9 \text{ m}^3/\text{h}$ (table 2) can yield HPH production rate $Q_P=40 \text{ m}^3/\text{h}$ under the same conditions as in the membrane reformer [10]. The results of comparative calculations are presented in figs 6 and 7.

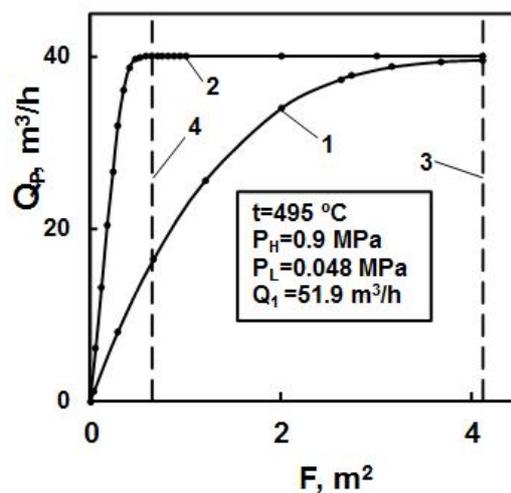


Fig. 6. Hydrogen production rate (Q_P) as dependent on the membrane area (F):
1 – feedstock: $NG - 3.2H_2O$ for $Q_1 = 51.9 \text{ m}^3/\text{h}$; 2 – feedstock: $0.785 H_2 - 0.215 N_2$ for $Q_1 = 51.9 \text{ m}^3/\text{h}$; 3 – the level of the membrane area $F_1=0.5 \times F_{tot}=4.12 \text{ m}^2$; 4 – the level of the membrane area $F_2=0.65 \text{ m}^2$

In this case, due to a higher initial concentration of hydrogen in the gas mixture $0.785H_2 - 0.215N_2$ and a more intensive hydrogen outflow through the membrane, the hydrogen extraction process ends with the membrane area $F=0.65 \text{ m}^2$.

For the gas mixture $0.785H_2 - 0.215N_2$ the average density of hydrogen diffusion flow through the membrane is $j_{av.}=40/0.65=61.5 \text{ m}^3H_2/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. On the contrary, for the natural gas steam conversion products ($X_{H_2}= 0.1575$, $X_{H_2O}= 0.6189$, $X_{CO_2}= 0.047$, $X_{CO}= 0.0022$, $X_{CH_4}= 0.1743$ mole fractions table 3), the average hydrogen diffusion flow density is $j_{av.}=40.1/4.12=9.7 \text{ m}^3H_2/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (table 4), which is much lower and the hydrogen extraction process ends in this case with the membrane area $F=4 \text{ m}^2$.

The quantitative estimate of the degree of CH_4 conversion in the preliminary converter of the MR at $495 \text{ }^\circ\text{C}$ has shown that its value is 22 %, and it is consistent with the interval of the conversion degree (21–29 %), presented in [10]. The calculated degree of CH_4 conversion in the membrane equipment at the same temperature of $495 \text{ }^\circ\text{C}$ constitutes 92 %, and it is also consistent with the data (80–95 %) reported in [10].

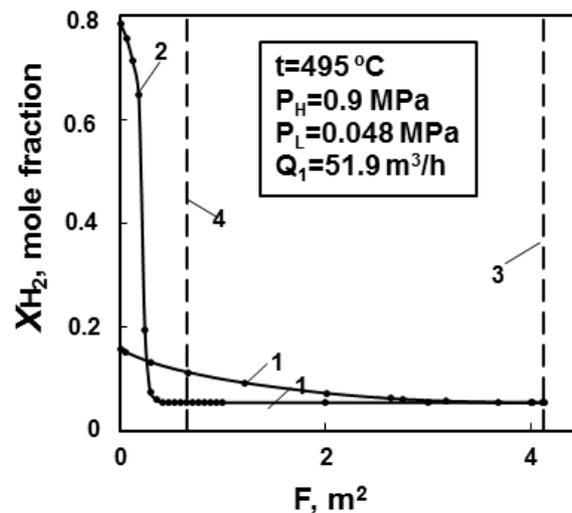


Fig. 7. Hydrogen concentration (X_{H_2}) as dependent on the membrane area (F):
1 – feedstock: NG – $3.2H_2O$ for $Q_1 = 51.9 \text{ m}^3/\text{h}$; 2 – feedstock: $0.785H_2 - 0.215N_2$ for $Q_1 = 51.9 \text{ m}^3/\text{h}$; 3 – the level of the membrane area $F_1=0.5 \times F_{tot.}=4.12 \text{ m}^2$; 4 – the level of the membrane area $F_2=0.65 \text{ m}^2$

As already noted above, the results of the quantitative estimation of the membrane area $F_{cal.}=4 \text{ m}^2$ (table 2) for the maximum volumetric flow of natural gas $Q_{NG}=11.6 \text{ m}^3/\text{h}$ has practically the same value as the membrane area $F_1=0.5 \times F_{tot.}=4.12 \text{ m}^2$ in the membrane reformer [10].

These circumstances indicate that the mathematical model of hydrogen membrane extraction from hydrocarbon steam conversion products [11] not only adequately, but also fairly accurately describes the experimental data for the membrane reformer [10], intended for HPH production from natural gas.

In selecting technological conditions for a membrane reformer with an additional CH_4 catalyst in the over-the-membrane space, it is important to prevent carbon deposition in the gas phase.

The probability of carbon deposition has been estimated with the use of the criterion $\omega=P_C/P_H$ proposed in [11], where P_C is carbon deposition pressure, P_H is absolute pressure in the over-the-membrane space. The value of the carbon deposition pressure P_C has been calculated by the formula $P_C = X_{CO_2} \cdot K_3 \cdot P_0^0/X_{CO}^2$, where X_{CO_2} and X_{CO} are the equilibrium molar fraction of carbon monoxide and dioxide in the gas phase above the part of the membrane area ΔF_j , P_0^0 is absolute standard pressure ($P_0^0=0.1 \text{ MPa}$ in our case), K_3 is the constant of the chemical equilibrium $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$, calculated on the basis of thermodynamic data. When $\omega > 1$, there is no carbon deposition in the gas phase; on the contrary, when $\omega \leq 1$, carbon deposition is possible. The results of the quantitative estimation of carbon deposition probability are graphically represented in fig. 8

as a membrane-area dependence of the criterion ω for the membrane reformer [10] at 495 °C (curve 1). It is obvious that $\omega > 1$ in the whole range of membrane areas from 0 up to $F_1 = 4.12 \text{ m}^2$ and that there is no carbon deposition in the membrane reformer (fig. 8).

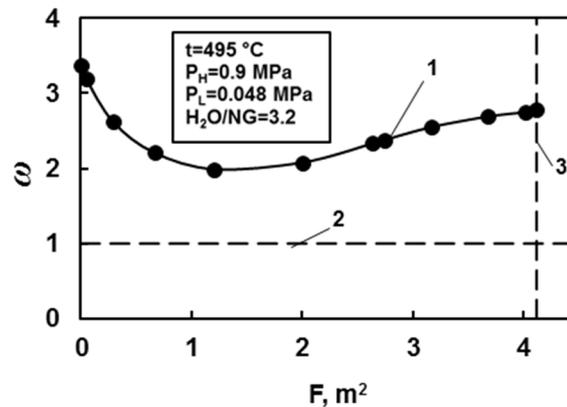


Fig. 8. The thermodynamic carbon-deposition probability criterion ω as dependent on the membrane area F for MR [10]:

- 1 – the calculated membrane-area dependence of the criterion ω ;
- 2 – the carbon-deposition boundary ($\omega = 1$);
- 3 – the level of the membrane area $F_1 = 0.5 \times F_{\text{tot}} = 4.12 \text{ m}^2$ for MR

Note that this method for estimating the probability of carbon deposition from the gas phase offers the same results as the method of C-H-O ternary diagrams [6–8].

5. Conclusion

The mathematical model simultaneously taking into account the hydrogen outflow through the membrane and the chemical interaction in gaseous phase [11] for the *high-temperature converter – membrane equipment* system practically accurately describes the experimental data of the membrane reformer [10]. This model can be useful for developing, analyzing and optimizing the effective and efficient membrane equipment (membrane reformers) designed for producing highly pure hydrogen from natural gas and other hydrocarbons.

References

1. Gallucci F., Paturzo L., Basile A. A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor. *Int J Hydrogen Energy*, 2004, no. 29, pp. 611–617.
2. Uemiya S. Brief review of steam reforming using a metal membrane reactor. *Topics in Catalysis*, 2004, no. 29, pp. 79–84.
3. Lukyanov B.N., Andreev D.V., Parmon V.N. Catalytic reactors with membrane separation. *Chem Eng Journal*, 2009, no. 154, pp. 258–266.
4. Shu J., Gradjean B.P.A., Kaliaguine S. Methane steam reforming in asymmetric Pd and Pd–Ag/porous SS membrane reactors. *Appl Catal A*, 1994, no. 119, pp. 305–325.
5. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Preparation of especially pure hydrogen at 500–700 °C from methane in high-temperature converter – membrane equipment, combined with a CH₄ conversion catalyst. *Chem and Petrol Eng*, 2011, no. 47, pp. 327–333.
6. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Evaluation of preparing especially pure hydrogen from methanol and ethanol in membrane equipment, combined with a methane or carbon monoxide conversion catalyst. *Chem and Petrol Eng*, 2011, no. 47, pp. 536–544.
7. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Evaluation of efficiency of special-purity hydrogen production from products of steam conversion of methane and its close homologs in high-

temperature converter – membrane equipment system using methane or carbon monoxide conversion catalyst. *Chem and Petrol Eng*, 2013, no. 48, pp. 566–575.

8. Vandyshev A.B., Kulikov V.A., Nikishin S.N. Increase in the efficiency of preparing especially pure hydrogen from methane in a high-temperature conversion–membrane equipment system. *Chem and Petrol Eng*, 2007, no. 43, pp. 660–666.

9. Chen Z., Van Y., Elnashaie SSEH. Novel circulating fast fluidized-bed membrane reformer for efficient production of hydrogen from steam reforming of methane. *Chem Eng Sci*, 2003, no. 58, pp. 4335–4349.

10. Shirasaki Y., Tsuneki T., Ota Y., Yasuda I., Tachibana S., Nakajima H., Kobayashi K. Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, no. 34, pp. 4482–4487.

11. Muravyev L.L., Vandyshev A.B., Makarov V.M. Modelling of membrane extraction of hydrogen from the products of steam conversion of hydrocarbons. *Theor Found of Chem Eng*, 1999, no. 33, pp. 258–263.

12. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R. Palladium alloy in hydrogen energetics. *Ross Khim Zh*, 2006, no. 50, pp. 36–40. (In Russian).

13. Vandyshev A.B., Makarov V.M., Muravyev L.L., Tabachnik E.B., Nikishin S.N. Modelling of high-temperature membrane apparatuses for high-purity hydrogen production. *Theor Found of Chem Eng*, 1996, no. 30, pp. 506–508.