

УДК 621.7
Ф 79

ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЯХ, НАПОЛНЕННЫХ ПОЛЫМИ СТЕКЛЯННЫМИ МИКРОСФЕРАМИ

Ю. А. Казимиренко, канд. техн. наук, доц.;
А. А. Карпеченко, ассист.;
А. А. Жданов, аспирант;
К. О. Тумаков, магистрант

Национальный университет кораблестроения, г. Николаев

Аннотация. Исследовано формирование ультрадисперсной структуры в композиционных электродуговых покрытиях, наполненных полыми стеклянными микросферами.

Ключевые слова: электродуговые покрытия, полые стеклянные микросферы, субструктура.

Анотація. Досліджено формування ультрадисперсної структури у композиційних електродугових покриттях, наповнених порожнистими скляними мікросферами.

Ключові слова: електродугові покриття, порожнисті скляні мікросфери, субструктура.

Abstract. Formation of ultrafine structure in the composite electric-arc coatings, which are filled with hollow glass microspheres is investigated.

Keywords: electro-arc coatings, hollow glass microspheres, substructure.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Надежность конструкций технических и транспортных средств, предназначенных для перевозки и хранения опасных грузов, непосредственно зависит от методов комплексной защиты, свойств применяемых материалов и способов повышения их физико-механических характеристик. Повысить защитные и физико-механические свойства конструкций возможно за счет специальных методов обработки, а также нанесения покрытий с комплексно-защитными свойствами.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Нанесение на внутреннюю поверхность стальных контейнеров для химически опасных и радиоактивных веществ композиционных покрытий, наполненных полыми стеклянными микросферами (ПСМ), позволит защитить конструкции от вредного воздействия грузов и заменить дорогостоящие виды сталей на более дешевые [12]. Высокие эксплуатационные характеристики металлостеклянных покрытий непосредственно связаны с особенностями их структуры. В результате введения в состав электродуговых покрытий ПСМ почти в 2,0...2,5 раза повышается коэффициент поглощения ионизирующих излучений, приблизительно на 30% снижается коэффициент теплопроводности, а также возрастают их механические свойства [7, 8]. Проявление этого эффекта видимо заключается в особенностях формирования ультрадисперсной структуры в металлостеклянных электродуговых покрытиях.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ — исследовать особенности формирования ультрадисперсной структуры в композиционных электродуговых покрытиях, наполненных полыми стеклянными микросферами.

ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНОГО МАТЕРИАЛА

Известно, что формирование в структуре композиционных материалов и покрытий ультрадисперсных структурных элементов способствует заметному повышению их физико-механических и защитных свойств [2–7, 12].

Полые стеклянные микросферы представляют собой наполненные серным ангидридом SO_3 сыпучие порошки, средний диаметр которых составляет 40 мкм. Их кажущаяся плотность не превышает 330 кг/м³, толщина стенки менее 2 мкм, прочность при осевом сжатии 1 МПа, коэффициент теплопроводности приблизительно равен 0,027 Вт/(м·К) [6].

Сочетание таких свойств, как сферическая форма микросфер, высокая механическая прочность, термостабильность, низкий коэффициент теплопроводности, позволяет создавать композиционные материалы и покрытия с комплексно-защитными свойствами. Однако главная роль в существенном повышении физико-механических свойств композиционных материалов и покрытий отводится поверхности раздела, при этом являются важными размеры структурных элементов. Повышение прочностных свойств электродуговых покрытий возможно в результате проведения предрекристаллизационной термической обработки при температурах начала рекристаллизации материала покрытия. В результате такой термической обработки обеспечиваются частичное снятие остаточных

напряжений и образование новых субзерен в структуре электродугового покрытия, что приводит к повышению твердости на 20...50% [9, 10]. Поэтому в основу проведения дальнейших исследований положены: предположения о зарождении новой фазы вокруг ПСМ в структуре электродугового композиционного покрытия при формировании и предрекристаллизационной термической обработке вследствие большой разницы в значениях термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) стеклянного наполнителя и металлической матрицы [10]; модельные представления о поверхности раздела в структуре металлостеклянных композитов [2, 9], а также научные представления о формировании ультрадисперсной структуры в электродуговых покрытиях в процессе предрекристаллизационной термической обработки [4, 5].

В тех случаях, когда проведение исследований при помощи электронной микроскопии затруднено вследствие временного и пространственного разрешений, целесообразно использовать рентгеноструктурный анализ [3], а также аналитические методы решения задачи термоупругости композитов, наполненных ультрадисперсными сферическими включениями [2, 3]. В работе применены результаты микроструктурных исследований, рентгеноструктурного анализа, микротвердости, а также расчетов температурных напряжений, возникающих в структуре металлостеклянного покрытия на поверхности раздела металлическая матрица–полая стеклянная микросфера.

Материалы и методика проведения исследований. Для формирования металлических и композиционных металлостеклянных электродуговых покрытий использовали стальную и алюминиевую цельнотянутые проволоки марок Св-08Г2С (ГОСТ 2246–70) и СвАМг5 (ГОСТ 7871–75). В качестве наполнителя в электродуговые покрытия вводили ПСМ натрийсиликатного состава марки МС-А9 (ТУ 6-48-108–94), объемное количество которых не превышало $40 \pm 7\%$. Напыление производили при помощи установки КДМ-2, в комплект которой входит усовершенствованный электродуговой аппарат ЭМ-14М [7]. Покрытия наносили на стальную подложку марки Ст 3, предварительно подвергнутую струйно-абразивной обработке. Нанесение покрытий осуществляли на следующих режимах: сила тока — 80...100 А; напряжение — 25...28 В; давление сжатого воздуха — 0,4...0,6 МПа; диаметр основного сопла — 6 мм, дополнительного — 8 мм; расстояние от среза дополнительного сопла к подложке — 90...100 мм. Толщина покрытий не превышала 2 мм.

Исследования структуры сформированных электродуговых покрытий осуществляли электронной и оптической микроскопией при помощи соответственно электронного микроскопа-микроанализатора РЭММА-102-02 и металлографического микроскопа ММР-2Р. Качественный фазовый рентгенострук-

турный анализ полученных образцов выполняли на установке ДРОН-3. Съемку дифрактограмм проводили в излучении $\text{Mo}_{k(\alpha = 0,17069)}$. Размер области когерентного рассеивания (ОКР) рентгеновских излучений рассчитывали по формуле Селякова–Шеррера [3]. Микротвердость составляющих фаз в электродуговых покрытиях измеряли при помощи прибора ПМТ-3 при нагрузке на индентор 20 г. Погрешность измерений не превышала $\pm 10\%$.

Режимы предрекристаллизационной термической обработки выбраны на основании рекомендаций, представленных в работах [4, 5], с учетом температуры начала рекристаллизации материала металлической матрицы металлостеклянных покрытий и температурного интервала размягчения ПСМ, который находится в диапазоне значений 485...865 °С [6]. Поэтому температура термической обработки электродуговых покрытий из проволоки Св-08Г2С и композиции Св-08Г2С–ПСМ составила 500 °С, а для покрытий из СвАМг5 и композиции СвАМг5–ПСМ — 100 °С. Термическую обработку покрытий проводили в лабораторной электропечи марки СНОЛ-1.6.2.08/9-М1. Время выдержки подобрано экспериментально в соответствии с рекомендациями [4, 5] и составило 1,5 мин для всех исследуемых образцов. Охлаждение осуществляли на воздухе.

Результаты экспериментальных исследований.

На рис. 1 представлены микроструктура и фрагменты дифрактограмм сформированных металлостеклянных электродуговых покрытий толщиной 1 мм. Проведенные исследования показали, что их структура представляет собой стальную (см. рис. 1, а) или алюминиевую (см. рис. 1, б) матрицу с равномерно расположенными стеклянными включениями, которые сохраняют аморфное состояние.

На дифрактограммах, принадлежащих металлостеклянным покрытиям из композиции Св-08Г2С–СМ (рис. 2, а), в области углов $2\theta = 28^\circ$ появляются дополнительные пики силицида железа Fe_5Si_3 , которые после термической обработки превращаются в Fe_5Si (см. рис. 2, б).

Твердое и хрупкое соединение Fe_5Si_3 образуется на поверхности раздела стальная матрица–ПСМ вследствие тепловых процессов, сопровождающих формирование металлостеклянных электродуговых покрытий в соответствии с диаграммой состояния Fe–Si [1]. При этом микротвердость стальной матрицы приведенной композиции составляет 1330 МПа, а микротвердость ненаполненного электродугового покрытия из проволоки Св-08Г2С — 1280 МПа, что исключает явление дополнительного наклепа ПСМ вследствие их низкой плотности.

После проведения предрекристаллизационной термической обработки микротвердость стальной матрицы в композиции из Св-08Г2С–ПСМ повышается на 25% и составляет 1660 МПа. Такое повышение

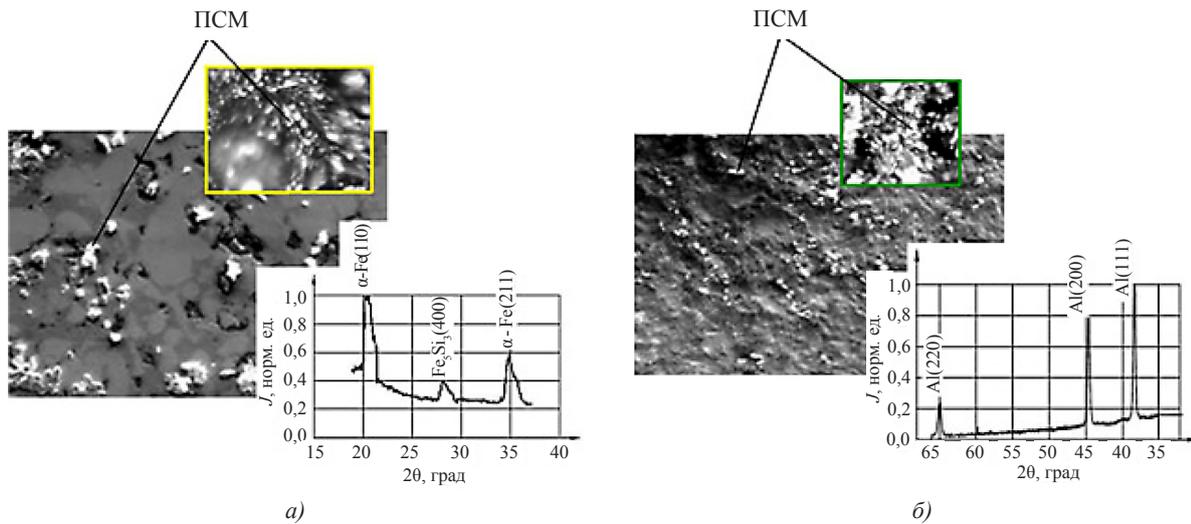


Рис. 1. Микроструктура и фрагменты дифрактограмм металлостеклянных электродуговых покрытий, наполненных ПСМ: а) — композиция из Св-08Г2С–ПСМ ($\times 120$); б) — композиция из СвАМг5–ПСМ ($\times 90$)

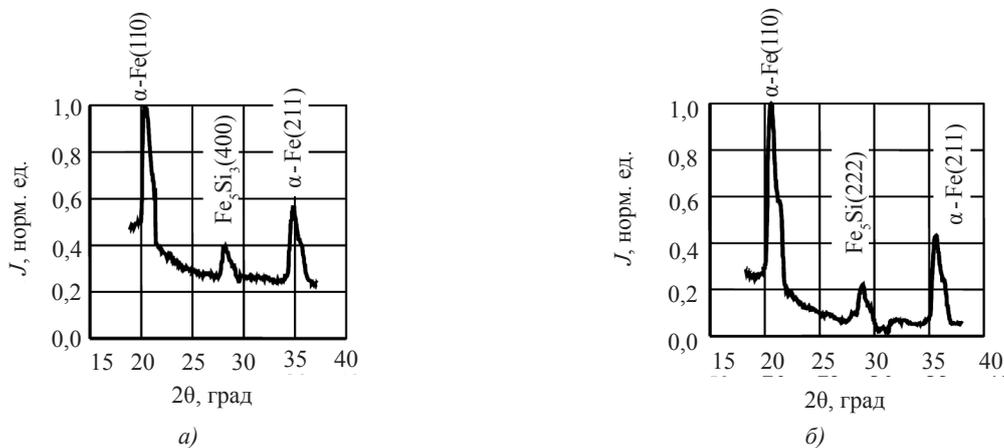


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм металлостеклянных электродуговых покрытий из композиции Св-08Г2С–ПСМ: а) — до термической обработки; б) — после термической обработки

микротвердости вызвано образованием субмикрористаллической структуры в стальной матрице и на поверхности раздела фаз металл–стекло, о чем свидетельствует уменьшение размеров ОКР рентгеновских излучений. Известно, что размеры структурных элементов непосредственно влияют на физико-механические, в том числе и прочностные, свойства ультрадисперсных материалов [3].

Проведенный рентгеноструктурный анализ металлостеклянных электродуговых покрытий из композиции СвАМг5–ПСМ показал интенсивность выделения отдельных пиков чистого алюминия и аморфное состояние стеклянных микросфер, что аналогично фазовому составу стеклоалюминиевых композиционных материалов, полученных методом спекания [6]. Следовательно, поверхностью раздела в покрытии из композиции СвАМг5–ПСМ является стенка полую стеклянную микросферы. При этом микротвердость алюминиевой матрицы составляет 470 МПа, что на 26% больше по сравнению с ненаполненными алюминиевыми элек-

тродуговыми покрытиями, полученными на тех же режимах напыления. Такое повышение микротвердости может быть вызвано значительными температурными напряжениями, которые возникают в процессе формирования покрытия на поверхности раздела алюминиевая матрица–ПСМ. Как показали проведенные экспериментальные исследования, после предкристаллизационной термической обработки данного вида покрытий при температуре 100 °С новые фазы на поверхности раздела не образуются, микротвердость алюминиевой матрицы увеличивается незначительно.

С целью более детального исследования поверхности раздела металлостеклянных покрытий, наполненных ПСМ, и расчета температурных напряжений выделим из структуры покрытия типичный фрагмент — полую стеклянную микросферу, окруженную металлом (рис. 3), схематично представив ее в виде составного сферического элемента.

Одной из задач термоупругости является определение температурных напряжений в структуре

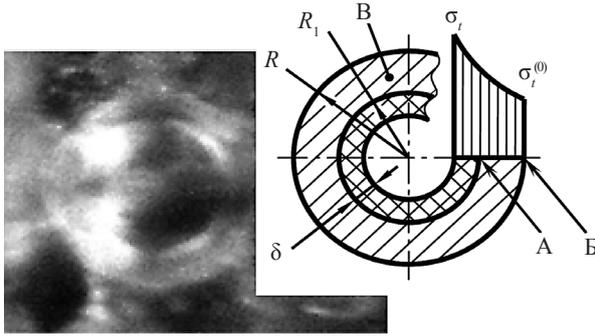


Рис. 3. Структурный элемент металлостеклянного покрытия, наполненного ПСМ: R — внешний радиус выделенного элемента; R_1 — радиус ПСМ; δ — толщина стенки ПСМ; А — точка раздела фаз (микросферы и металла); В — точка на границе выделенного элемента металлостеклянного покрытия; В — металлическая матрица; σ_t — температурные напряжения, возникающие в процессе формирования электродуговых покрытий на границе раздела фаз ПСМ–металлическая матрица; $\sigma_t^{(0)}$ — температурные напряжения на границе выделенного элемента

композиционных материалов и покрытий, обусловленных разницей в ТКЛР составляющих компонентов [2]. Используя методику [8], заменив при этом характеристики полимерной матрицы на соответствующие значения стальной и алюминиевой матриц, выразим через формулу температурные напряжения, возникающие на поверхности раздела стекло–металл:

$$\frac{\sigma_t}{K_m} = \frac{3(\alpha_s \Delta T - \Delta_m)(1 + 2\vartheta_s)}{2\left(\frac{K_m}{K_s} \vartheta_m + \rho + \vartheta_s\right)}, \quad (1)$$

а через следующую формулу — на границе выделенного элемента:

$$\frac{\sigma_t^{(0)}}{K_m} = \frac{9(\alpha_s \Delta T - \Delta_m)\vartheta_s}{2\left(\frac{K_m}{K_s} \vartheta_m + \rho + \vartheta_s\right)}, \quad (2)$$

где K_m — условный модуль упругости объемного сжатия металлической матрицы; α_s — ТКЛР стекла микросфер; ΔT — разница температур; $\Delta_m = \alpha_m \Delta T$ — линейная деформация металлической матрицы; α_m — ТКЛР материала металлической матрицы; ϑ_s — относительное объемное содержание ПСМ в составе металлостеклянной композиции; K_s — условный модуль объемного сжатия микросферы; ρ — плотность металлостеклянного покрытия.

Учитывая особенности микроструктуры сформированных электродуговых покрытий, значения $\sigma_t^{(0)}$ можно приравнять температурным напряжениям в структуре ненаполненных электродуговых покрытий. Термический коэффициент линейного расширения металлостеклянного покрытия следует рассчитывать так:

$$\alpha^* = \frac{(\alpha_s - \alpha_m)\vartheta_s(1 + \rho)}{\frac{K_m}{K_s}(1 - \vartheta_s) + \rho + \vartheta_s} + \alpha_m. \quad (3)$$

Исходные для расчетов данные приведены в работах [6, 7, 12, 13]. Однако расчет температурных напряжений необходимо проводить с учетом пористости металлостеклянных покрытий. Для этого экспериментально найденные значения пористости подставим в формулы для определения модуля упругости, воспользовавшись методикой [11]. Выполненные расчеты подставим в формулы (1)–(3).

Результаты исследований, проведенных в работе, сведены в табл. 1.

Из приведенных в таблице данных видно, что введение в состав электродуговых покрытий ПСМ в количестве 45 % по объему на 6 % снижает кажущуюся плотность в композиции из Св-08Г2С и на 12 % в композиции из СвАМг5, однако при этом соответственно на 23 и 46 % увеличивается их пористость, что также связано с большой разницей ТКЛР металлической матрицы и ПСМ.

Таблица 1. Физико-механические свойства электродуговых покрытий

Показатель	Стальные покрытия		Алюминиевые покрытия	
	ненаполненное	наполненное ПСМ	ненаполненное	наполненное ПСМ
Кажущаяся плотность, кг/м ³	6400	5990	1700	1500
Пористость, %	17	22	12	22
ТКЛР α^* , К ⁻¹	$0,40 \cdot 10^{-6}$	$3,18 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^{-6}$	$6,91 \cdot 10^{-6}$
Температурные напряжения, МПа	0,98	2,39	5,40	12,24
Характеристики покрытий до термообработки				
Размер ОКР переходной зоны, нм	–	87	–	–
Размер ОКР металлической матрицы, нм	106	111	226	201
$H_{z_{20}}$ металлической матрицы, МПа	1280	1330	350	470
Характеристики покрытий после термообработки				
Размер ОКР переходной зоны, нм	–	75	–	–
Размер ОКР металлической матрицы, нм	62	97	205	203
$H_{z_{20}}$ металлической матрицы, МПа	1500	1660	360	480

Проведенные расчеты показали, что максимальные температурные напряжения на поверхности раздела возникают в структуре электродуговых покрытий из композиции СвАМг5–ПСМ и составляют 12,24 МПа. Термический коэффициент линейного расширения этого вида покрытий в два раза превышает ТКЛР металлостеклянных покрытий из композиции Св-08Г2С–ПСМ и составляет $6,91 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Таким образом, следует, что в процессе формирования электродуговых покрытий из композиции СвАМг5–ПСМ из-за анизотропного теплового расширения полых стеклянных микросфер и металлической матрицы, вызванного разницей ТКЛР, в структуре покрытия образуются значительные температурные напряжения, которые приводят к повышению их микротвердости на 26%. Благодаря своей сферической форме ПСМ во время формирования электродугового металлостеклянного покрытия хорошо смачиваются частицами расплавленного металла, поэтому их объемное содержание в составе покрытия может достигать свыше 40%. С увеличением содержания микросфер в структуре электродуговых покрытий из композиции Св-08Г2С–ПСМ возрастают концентрации температурных напряжений за счет низкой теплопроводности ПСМ, что приводит к увеличению центров зарождения новых более мелких субзерен в стальной матрице и на границе раздела фаз металл–стекло в процессе их предкристаллизационной термической обработки.

Перспективы дальнейших исследований заключаются в установлении взаимосвязи структур-

ных элементов и эксплуатационных свойств металлостеклянных электродуговых покрытий, а также детальном изучении влияния ультрадисперсных фаз на защитные свойства, в том числе на коэффициент поглощения ионизирующих излучений.

ВЫВОДЫ

1. Предкристаллизационная термическая обработка электродуговых покрытий из композиции Св-08Г2С–ПСМ способствует формированию субмикроструктурной структуры на поверхности раздела фаз металл–стекло, что приводит к повышению микротвердости стальной матрицы на 25%.

2. В электродуговых покрытиях из композиции Св-08Г2С–ПСМ на поверхности раздела стальная матрица–ПСМ формируется новая дисперсная фаза Fe_5Si_3 с размером ОКР 87 нм. После проведения предкристаллизационной термической обработки соединение Fe_5Si_3 превращается в Fe_5Si с размером ОКР 75 нм.

3. Рассчитаны ТКЛР металлостеклянных электродуговых покрытий и температурные напряжения, возникающие на поверхности раздела фаз металл–стекло в процессе формирования. Для композиции из Св-08Г2С–ПСМ ТКЛР составляет $3,18 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, температурные напряжения — 2,39 МПа, для композиции из СвАМг5–ПСМ ТКЛР равен $6,91 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, температурные напряжения — 12,24 МПа, которые приводят к повышению микротвердости алюминиевой матрицы на 26%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Банних, О. А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа [Текст] / О. А. Банних, П. Б. Будберг, С. П. Алисова. — М. : Металлургия, 1986. — 860 с.
- [2] Ванин, Г. А. Микромеханика композиционных материалов [Текст] / Г. А. Ванин. — К. : Наукова думка, 1985. — 304 с.
- [3] Гусев, А. И. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен) [Текст] / А. И. Гусев, А. С. Курлов // Металлофизика и новейшие технологии. — 2008. — Т. 30, № 5. — С. 679–694.
- [4] Дослідження можливостей підвищення фізико-механічних властивостей деформованих металів і сплавів термічною обробкою [Текст] / О. М. Дубовий, Н. Ю. Лебедева, Т. А. Янковець, А. А. Карпеченко, О. О. Жданов // Зб. наук. пр. НУК. — Миколаїв : НУК, 2010. — № 3 (432). — С. 69–78.
- [5] Дубовий, О. М. Вплив передкристалізаційної термічної обробки на фізико-механічні властивості напилених покриттів та деформованих металів і сплавів [Текст] / О. М. Дубовий, Н. Ю. Лебедева, Т. А. Янковець // Металознавство та обробка металів. — 2010. — № 3 (55). — С. 7–11.
- [6] Казимиренко, Ю. А. Структурные особенности формирования металлостеклянных композиционных материалов на основе полых стеклянных микросфер [Текст] / Ю. А. Казимиренко, Г. В. Волков // Зб. наук. пр. НУК. — Миколаїв : НУК, 2006. — № 6 (411). — С. 85–90.
- [7] Казимиренко, Ю. А. Формирование электродуговых покрытий, наполненных полыми стеклянными микросферами [Текст] / Ю. А. Казимиренко, А. А. Карпеченко // Зб. наук. пр. НУК. — Миколаїв : НУК, 2009. — № 1 (424). — С. 81–86.
- [8] Кржечковский, П. Г. Температурные усадочные напряжения и деформации в композитах, наполненных стеклянными микросферами [Текст] / П. Г. Кржечковский, В. А. Науменко, В. И. Павлищев // Технология судостроения : сб. науч. тр. — Николаев : НКИ, 1976. — С. 70–77.

- [9] **Меткалф, А.** Поверхности раздела в металлических композитах [Текст] : [пер. с англ.] / А. Меткалф. — М. : Мир, 1978. — 438 с.
- [10] **Новиков, И. И.** Теория термической обработки металлов [Текст] / И. И. Новиков. — М. : Metallurgia, 1978. — 392 с.
- [11] **Ошуркова, Н. С.** Влияние пористости газонаполненного материала на модуль упругости [Текст] / Н. С. Ошуркова // Зб. наук. пр. УДМТУ. — Миколаїв : УДМТУ, 2000. — №4 (370). — С. 30–37.
- [12] **Фарионова, Т. А.** Выбор состава композиционных материалов и покрытий технических средств для перевозки опасных грузов на основе экспертных оценок [Электронный ресурс] / Т. А. Фарионова, Ю. А. Казимиренко // Электронне видання «Вісник Національного університету кораблебудування». — Миколаїв : НУК, 2010. — №5. — 10 с.
- [13] **Францевич, И. И.** Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов : справочник [Текст] / И. И. Францевич. — К. : Наукова думка, 1982. — 286 с.

© Ю. О. Казимиренко, А. А. Карпченко, О. О. Жданов, К. О. Тумаков

Надійшла до редколегії 23.04.2012

Статтю рекомендує до друку член редколегії Вісника НУК
д-р техн. наук, проф. *О. М. Дубовий*

Статтю розміщено у Віснику НУК №3, 2012