

УДК 621.774.2:621.778.029

Б.П. Серета, Ю.В. Бондаренко, Ю.А. Белоконь

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ И АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ МУФТОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРУБ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВС-ТЕХНОЛОГИЙ

Розглянута СВС-технологія одержання захисних покриттів на елементах муфтових з'єднань труб у режимі теплового самозапалювання. Приведено можливу схему формування покриття. Приведено порівняльні дані іспитів зносостійкості та корозійної стійкості зразків з СВС-покриттями, отриманими за традиційною технологією хіміко-термічної обробки.

Рассмотрена СВС-технология получения защитных покрытий на элементах муфтовых соединениях труб в режиме теплового самовоспламенения. Приведена предположительная схема формирования покрытий. Приведены сравнительные данные испытаний износостойкости и коррозионной стойкости образцов с СВС-покрытиями, полученными по традиционной технологии химико-термической обработки.

The SHS-technology of retrieving protective coatings on elements socket joints of tubes in a mode of thermal spontaneous combustion is reviewed. The presumable scheme of formation of coatings is adduced. The comparative test datas of a wear resistance and corrosion stability examples with SHS-coatings that had obtained by conventional technology of chemical-heat treatment are adduced.

Введение

В настоящее время подготовка поверхности труб и элементов соединительных муфт для нефтедобывающей промышленности становится все более важным аспектом. Особый акцент делается на соединение многократного использования без заеданий.

Поэтому возникает необходимость защиты элементов муфтовых соединений труб путем создания защитного покрытия. Решению этой проблемы посвящено множество работ, получены значимые результаты, однако и в настоящее время она остается актуальной [2].

В связи с этим представляет интерес разработка новых технологий, позволяющих при минимальных затратах энергии и времени формировать на материалах покрытия с высокими триботехническими свойствами. Одной из важных и интересных технологий создание на рабочей поверхности изделий защитных покрытий на основе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3].

В отличие от известных способов борирования [4] формирование покрытия методом СВС происходит в неизотермических условиях, при которых существенную роль играют химические транспортные

реакции. Такие реакции протекают в порошковых смесях за счет газовых носителей при наличии градиента температур. Реализация химического транспорта обеспечивается путем последовательной смены отдельных температурных стадий, характеризующихся изменением уровня температуры в каждой точке смеси от первоначального значения до температуры горения.

Анализ реакций, происходящих при горении СВС-смеси, а также результатов экспериментов и металлографических исследований позволили получить схему образования борированного слоя в режиме горения. Этот процесс условно можно разделить на три стадии.

Стадия прохождения волны горения (стадия I) характеризуется первичным прогревом образца и формированием газовой фазы, обогащенной бором, при этом покрытие на поверхности образца не образуется.

На стадии прогрева образца (стадия II) активные атомы начинают диффундировать в его поверхностный слой за счет высокого потенциала, предопределяемого градиентом концентрации. Наблюдается формирование диффузионного слоя, представляющего собой фазу Fe_2B .

При охлаждении реактора (стадия III) понижается активность формирования покрытия из-за уменьшения коэффициента диффузии насыщающего компонента при снижении температуры. Как показали результаты металлографического анализа, толщина данного слоя составляет 7-10 мкм, в поверхностном слое охлажденного образца наблюдается фаза $(Fe, Cr)_2B$.

Процесс формирования борированных покрытий в режиме теплового самовоспламенения условно можно разделить на пять стадий.

На начальной стадии (стадия I) происходит инертный прогрев смеси. При использовании в качестве поставщика основного диффундирующего элемента – технического бора – наблюдается формирование борированного слоя; при использовании оксида бора имеет место только прогрев образца и реакционной шихты до температуры самовоспламенения.

Тепловое самовоспламенение реакционной смеси (стадия II) характеризуется повышением ее температуры со скоростью $200-400^\circ C/c$ до максимального значения. На этой стадии наряду с образованием активных атомов бора происходит выделение элементарного хрома и его соединение с носителем (фтором или йодом).

На стадии прогрева образца имеет место падение температуры процесса до величины, соответствующей расчетной температуре борирования. При этом активные атомы хрома диффундируют в метал-

лическую подложку и начинает формироваться легированная боридная фаза (Fe, Cr, Al)₂B.

В процессе изотермической выдержки (стадия IV) происходит формирование постоянного диффузионного потока активных атомов бора. При этом наблюдается рост борированного слоя и легирование его хромом. Под высокоборидной фазой начинает формироваться гемиборид железа, легированный хромом и алюминием. При повышении длительности изотермической выдержки наблюдается увеличение толщины борированного диффузионного покрытия, которое подчиняется параболическому закону. На этой стадии температура в реакторе не изменяется и протекают процессы, аналогичные диффузионному насыщению в стационарных условиях. Следует отметить, что при СВС-процессе насыщение происходит в порошковой среде только что восстановленных атомов бора и хрома. Кроме того, аустенит, образовавшийся при резком росте температуры, характеризуется повышенной плотностью дислокаций, мелкозернистостью и мелкоблочностью. В связи с этим на стадии IV процессы диффузионного насыщения в таких средах протекают более активно.

На стадии охлаждения (стадия V) формирование боридного слоя происходит с меньшей активностью за счет уменьшения коэффициента диффузии бора. Легированное борированное покрытие состоит из двух фаз (Fe, Cr, Al)₂B и (Fe, Cr, Al)₂B.

Полученный борированный слой состоит из двух зон: зоны боридов (химических соединений бора и железа) и переходной зоны (твердого раствора бора в железе). Боридная зона (боридный слой) характеризуется игольчатым строением, причем на техническом железе и низкоуглеродистых сталях она менее компактна, чем на среднеуглеродистых сталях. При увеличении температуры и продолжительности насыщения возрастают как общая толщина борированного слоя, так и толщина сплошного слоя боридов. Величина последнего увеличивается более интенсивно, что способствует повышению его компактности. Борированное покрытие, полученное в условиях теплового самовоспламенения при температуре t_b 900 - 1050° С, может представлять собой как однофазный, так и двухфазный слой. Разработанные составы СВС-смесей позволяют получать однофазные легированные слои типа (Fe, Cr, Al)₂B при содержании бора, изменяющемся в пределах 7 - 11 %. Во всех остальных случаях боридный слой имеет двухфазное строение: (Fe, Cr, Al)₂B и (Fe, Cr, Al)₂B (рис.1).

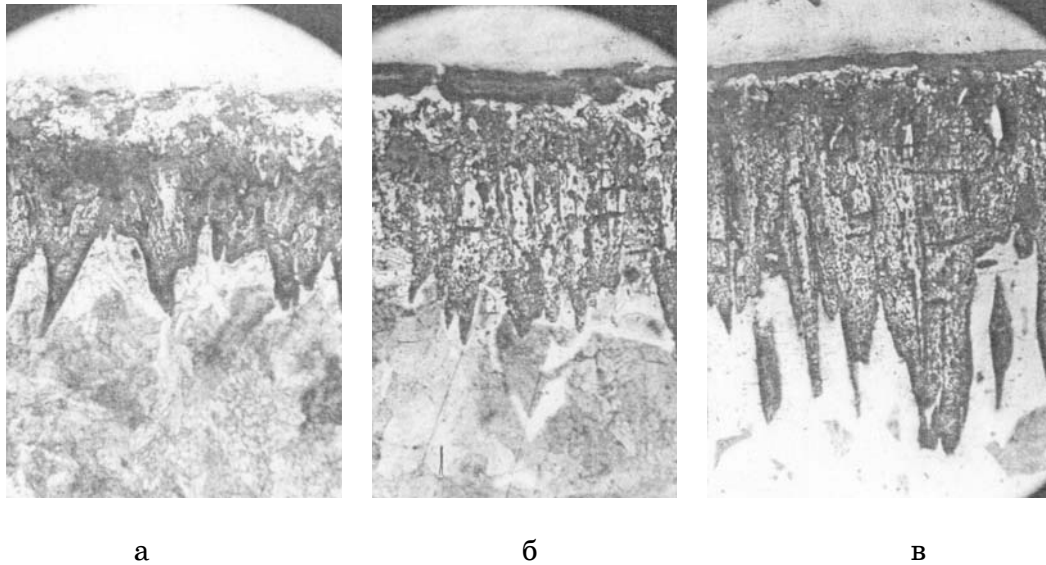


Рисунок 1 – Микроструктура борированных покрытий, полученных методом СВС на стали 45 при $\tau_b=60$ мин, $\times 250$; а – $t_b=950^\circ\text{C}$; б – $t_b=1000^\circ\text{C}$; в – $t_b=1050^\circ\text{C}$

Легированный высший борид, расположенный в поверхностной зоне, также имеет игольчатое строение. При борировании стали У8А содержание высокоборидной фазы понижается, к иглам боридов примыкают пористые выделения борокарбидной фазы $\text{Fe}_3\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,8}$. При формировании двухфазных боридных покрытий содержание высшего борида изменяется в широких пределах. При уменьшении активности насыщающей среды образуются слои, содержащие наряду с боридом типа Fe_2B борокарбиды типа $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ или $\text{Fe}_3(\text{CB})$.

Заключение о легированности боридов хромом и алюминием сделано на основании результатов химического анализа полученных покрытий, которые свидетельствуют о присутствии хрома и алюминия в боридной зоне. Кроме того, наблюдается некоторое смещение дифракционных максимумов боридных фаз от положений, соответствующих чистым боридам железа. Следует также отметить, что соотношение дифракционных максимумов боридных фаз не соответствует табличным данным из-за образования текстуры в процессе роста фаз данного типа. Исследования на рентгеновском микроанализаторе свидетельствуют о том, что хром в процессе насыщения диффундирует в поверхностный слой покрытия и располагается преимущественно по длине игл боридов железа FeB , его концентрация достигает 1,4-2,7 %. Алюминий проникает на всю толщину боридного покрытия, его содержание составляет 0,8- 1,3 %.

При испытании на приборе ПМТ-3 двухфазного борированного слоя установлено, что микротвердость высокоборидной фазы колеблется в пределах 18000-20000 МПа, а микротвердость фазы (Fe, Cr, Al)₂B - в пределах 13500- 15000 МПа.

В процессе однофазного борирования изменение микротвердости полученного покрытия по толщине упрочненного слоя практически не зафиксировано. При увеличении содержания углерода в стали микротвердость покрытия уменьшается и колеблется в пределах 14000- 16000 МПа.

Высокая микротвердость борированного слоя и низкая микротвердость металлической подложки обуславливают необходимость обязательной термической обработки изделия, позволяющей исключить продавливание данного слоя в условиях эксплуатации. Термическая обработка борированной стали 45 заключалась в закалке от температуры 820° С в воде и отпуске при температуре 170° С в течение 1 ч. После термической обработки происходит измельчение зерна как в боридной зоне, так и в расположенной под ней зоне с повышенным содержанием углерода и бора, что повышает уровень механических свойств и благоприятно сказывается на работоспособности среднеуглеродистых сталей. Микротвердость сталей увеличивается с 4000 до 7000-9000 МПа. Результаты изучения распределения бора и углерода по толщине переходной зоны представлены в таблице 1 ($t_b = 950^\circ \text{C}$; $\tau_b = 1 \text{ ч}$).

При борировании стали У8А непосредственно к иглам боридов примыкают пористые выделения бороцементита с микротвердостью, равной 10000- 11000 МПа.

Таблица 1

Результаты изучения распределения бора и углерода по толщине переходной зоны ($t_b = 950^\circ \text{C}$; $\tau_b = 1 \text{ ч}$)

Расстояние от боридной зоны, мм	0,10	0,30	0,50	0,70	0,90
Содержание бора, % (по массе)	0,0230	0,0015	0,0012	0,0010	Следы
Содержание углерода, % (по массе)	0,59	0,56	0,53	0,51	0,48

Установлено, что износостойкость двухфазных и однофазных легированных борированных слоев соответственно в четыре и два раза выше износостойкости термообработанного образца из стали 45, не подвергнутого химико-термической обработке, а легирование двухфазного борированного слоя хромом и алюминием в условиях СВС позволяет повысить его стойкость на 25-30 %.

Как видно из сопоставительных данных по износостойкости полученных покрытий, ее величина при прочих равных условиях оп-

ределяется твердостью поверхностной фазы. Так, величина износа двухфазных легированных борированных покрытий на 25-30 % меньше, чем для нелегированных покрытий. Как показали результаты испытаний в абразивно-масляной среде, качественный характер процесса изнашивания поверхностного слоя не изменяется, но при этом наблюдается увеличение общей массы изношенного материала. Образцы с двухфазными легированными боридными слоями изнашиваются в 3-5 раз меньше, чем образцы без покрытия.

Результаты испытаний на жаростойкость боридных покрытий (согласно ГОСТ 6130-71, т.е. с использованием цилиндрических образцов диам. $10,0 \pm 0,2$ мм и длиной $20,0 \pm 0,5$ мм при температурах 600, 700 и 800° С со взвешиванием на аналитических весах ВЛР-200 через каждые 10 ч испытаний) зафиксировали повышение сопротивляемости стали процессу окисления. Борированные покрытия, полученные методом СВС, по жаростойкости превосходят на 50-60 % аналогичные покрытия, сформированные в стационарных условиях [1]. Износостойкие слои на основе легированных боридов железа наносили на поверхность кондукторов, кондукторных втулок и цанг, применяемых в инструментальном производстве. Достигнуто повышение срока службы данных деталей в 2,7-3,0 раза. Износостойкость инструментов и оснастки, изготовленных из штамповой стали и обработанных по технологии СВС, в 2,5-2,8 раза больше, чем без покрытия.

Выводы

Борирование стали в условиях СВС способствует получению на ее поверхности высококачественных диффузионных покрытий. Упрочнение поверхностных слоев углеродистых сталей методом СВС позволяет получить одно- и двухфазные борированные покрытия, легированные хромом и алюминием, с износостойкостью на 50-60 % выше, чем после борирования стандартным методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. В.Борисенок, Л.А.Васильев, Л.Г. Ворошнин и др. / Л.: Машиностроение, 1981.– 424 с.
2. Р.Ю. Алешин. Износостойкое и антикоррозионное фосфатное покрытие муфтовых соединений труб нефтяного сортамента / – Сталь, 2005.– №7. - с. 81– 83.
3. Коган Я.Д., Середа Б.П., Штессель Э.А. Высокоинтенсивный способ получения покрытия в условиях СВС // МиТОМ. №6, 1991. – С. 39-40
4. Ворошнин Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов. / Минск: Беларусь, 1981.–205 с.