

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЫЛЕННЫХ ЧАСТИЦ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ НА ИХ ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

А.Н. Григорчик, В.А. Кукареко, А.В. Сосновский

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси  
г. Минск, Республика Беларусь

*Проведено сравнительное исследование структурно-фазового состояния и дюрометрических свойств газотермических покрытий из мартенситных сталей 40X13 и 95X18, полученных напылением расплавленных частиц на металлическую подложку, а также распыленных в воду расплавленных частиц из указанных сталей. Показано, что сформированные покрытия из мартенситных сталей 40X13 и 95X18 содержат anomalously высокое количество метастабильной аустенитной фазы – 12 и 65 об. %, соответственно. В то же время распыленные в воду расплавленные частицы сталей 40X13 и 95X18 содержат относительно пониженное количество  $\gamma$ -фазы – 3–6 и 8–10 об. %, соответственно. Сделан вывод, что повышенное содержание аустенитной фазы в газотермических покрытиях из высокохромистых мартенситных сталей связано с протеканием в них изотермического бейнитного превращения в процессе охлаждения после напыления.*

**Ключевые слова:** высокоскоростная металлизация, газотермическое покрытие, метастабильный аустенит, изотермическая выдержка, сверхбыстрое охлаждение

## INFLUENCE OF COOLING REGIME OF HIGH-CHROME STEELS SPRAY PARTICLES ON THEIR PHASE COMPOSITION

A.N. Grigorchik, V.A. Kukareko, A.V. Sosnovsky

Joint Institute of Mechanical Engineering National Academy of Sciences of Belarus  
Minsk, Republic of Belarus

*A comparative study of the structural-phase state and durometric properties of thermal spray coatings from martensitic steels 40Cr13 and 95Cr18 obtained by spraying molten particles on a metal substrate and sprayed into the water of molten particles from these steels. It was shown that the formed coatings of martensitic steels 40Cr13 and 95Cr18 contain an anomalously high amount of metastable austenite phase – 12 and 65 vol.%, respectively. At the same time, the molten particles of steels 40Cr13 and 95Cr18 sprayed into water contain a reduced amount of  $\gamma$ -phase, 3–6 and 8–10 vol.%, respectively. It was concluded that the*

*increased content of the austenite phase in thermal spray coatings from high-chromium martensitic steels is associated with the occurrence of bainite transformation in them during cooling of particles deposited on the metal substrate.*

**Keywords:** hypersonic metallization, thermal spray coating, metastable austenite, isothermal aging, superfast cooling

**E-mail:** v\_kukareko@mail.ru

### **Введение**

Метод высокоскоростной металлизации позволяет эффективно формировать экономичные газотермические покрытия из проволочных сталей на изношенных поверхностях деталей [1, 2]. К настоящему времени опубликовано большое количество работ, описывающих структурно-фазовое состояние и трибомеханические свойства газотермических покрытий, напыленных с использованием проволочных материалов. В частности, известно [3–5], что высокоскоростная металлизация проволок из высокохромистых сталей мартенситного класса приводит к формированию газотермических покрытий с аномально высоким содержанием аустенитной фазы. Так по данным работ [3, 4], газотермическое покрытие из мартенситной стали 95X18 может содержать до 70 об. % аустенитной фазы, а покрытие из стали 40X13 до 25 об. %. Авторы работы [3] формирование повышенного количества метастабильной аустенитной фазы в газотермическом покрытии из мартенситной стали 95X18 связывают с изотермической выдержкой покрытия при напылении в области бейнитного превращения, приводящего к перераспределению углерода между  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фазами. В результате этого, содержание углерода в аустенитной фазе частиц напыленного покрытия существенно возрастает относительно его номинального значения и, как следствие, температура начала мартенситного превращения ( $M_n$ ) смещается в область более низких значений, приводя к стабилизации  $\gamma$ -фазы [3]. Вместе с тем, в работе [6] показано, что сверхбыстрое охлаждение дисперсных металлических порошков Fe-30,2 % Ni (размером  $\approx 40$  мкм) также приводит к сохранению повышенного количества аустенитной фазы. Таким образом, явление стабилизации аустенитной фазы в газотермических покрытиях можно связывать с различными механизмами, а именно: выдержкой в области бейнитного превращения, либо со сверхбыстрым охлаждением распыляемых расплавленных капель металла. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование влияния режима охлаждения расплавленных частиц высокохромистых сталей на их фазовый состав и твердость.

### **Материалы и методики исследований**

В качестве объектов исследований были выбраны газотермические покрытия из мартенситных сталей 40X13 и 95X18, напыленные на металлические подложки (пластины из стали 40, толщиной 5 мм) с использованием установки АДМ-10, разработанной в Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси [2]. В качестве горючего газа для формирования распыляющего факела использовали пропан. Кроме этого, для сравнения структурно-фазового состояния и дюротрических свойств покрытий и исходных материалов проводилась закалка монолитной проволочной стали 95X18 в масло с температуры 1100 °С, а также распыление стальных частиц 40X13 и 95X18 в воду.

Металлографические исследования газотермического покрытия и исходных материалов проводились на оптическом микроскопе АЛЬТАМИ МЕТ 1МТ.

Исследование фазового состояния, проводилось на дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматизированном кобальтовом ( $CoK\alpha$ ) излучении при напряжении 30 кВ

и анодном токе 15 мА. Расшифровка рентгенограмм осуществлялась при помощи программного обеспечения Crystallographica Search-Match с картотекой PDF-2.

Измерения микротвердости и твердости по Виккерсу проводились на твердомере DuraScan 20 при нагрузке на индентор  $P = 25$  г и 10 кг, соответственно.

### Результаты и их обсуждение

В результате напыления проволоочной стали 95X18 формируется газотермическое покрытие, состоящее из металлических и оксидных прослоек. Характерная микроструктура газотермического покрытия из стали 95X18 представлена на рис. 1.



Рис. 1. Характерная микроструктура газотермического покрытия из стали 95X18

Газотермическое покрытие из стали 95X18, напыленное на металлическую подложку методом высокоскоростной металлизации с использованием пропана в качестве горючего газа содержит  $\approx 65$  об. %  $\gamma$ -Fe,  $\approx 15$  об. %  $\alpha$ -Fe и оксиды FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (рис. 2, а). Твердость напыленного покрытия из стали 95X18 составляет  $\approx 350$  HV 10. В фазовом составе напыленного на металлическую подложку газотермического покрытия из стали 40X13 регистрируется  $\approx 12$  об. %  $\gamma$ -Fe,  $\approx 65$  об. %  $\alpha$ -Fe и оксиды FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (рис. 2, б). Твердость газотермического покрытия из стали 40X13 – 600 HV 10. Здесь необходимо отметить, что в закаленной в масле с температуры 1100 °С проволоочной стали 95X18 содержится не более  $\approx 8$  об. %  $\gamma$ -фазы (рис. 3), а микротвердость стали составляет  $\approx 800$  HV 0,025. Для закаленной монолитной стали 40X13 характерно содержание  $\gamma$ -фазы до  $\approx 5$  об. %.

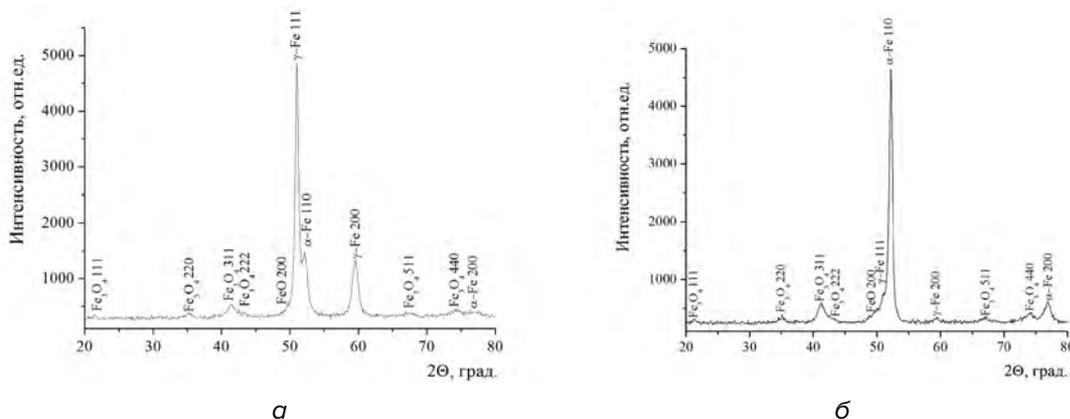


Рис. 2. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм ( $\text{CoK}_{\alpha}$ ) от поверхностных слоев газотермических покрытий:

а – покрытие из стали 95X18; б – покрытие из стали 40X13

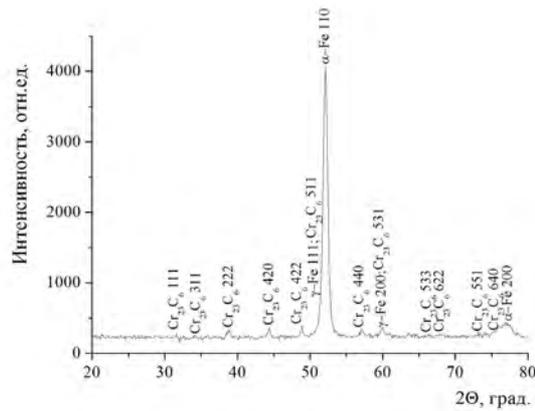


Рис. 3. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм ( $\text{CoK}_\alpha$ ) от поверхностных слоев закаленной проволоки из стали 95X18

В фазовом составе распыленных в воду расплавленных частиц стали 95X18 содержится  $\approx 8\text{--}10$  об. % аустенитной фазы (рис. 4, а). При этом микротвердость распыленных в воду частиц стали 95X18 составляет 750–850 HV 0,025. Распыленные частицы из стали 40X13, прошедшие охлаждение в воде, содержат  $\approx 3\text{--}6$  об. % аустенита (рис. 4, б) и имеют микротвердость 550–650 HV 0,025.

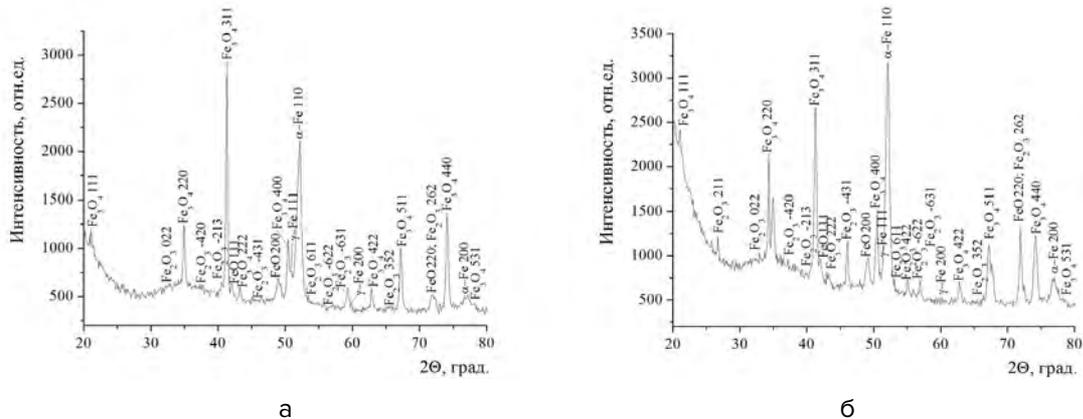


Рис. 4. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм ( $\text{CoK}_\alpha$ ) от поверхностных слоев частиц, распыленных в воду:  
а – частицы стали 95X18; б – частицы из стали 40X13

Таким образом, из данных рентгеноструктурного анализа и результатов измерения микротвердости распыленных в воду частиц можно видеть, что ускоренное охлаждение расплавленных стальных капель приводит к образованию в них преимущественно мартенситной структуры, а содержание аустенита в них соответствует содержанию аустенита в закаленных сталях. В тоже время, газотермические покрытия из мартенситных сталей 95X18 и 40X13, напыленные на металлическую подложку, содержат повышенное количество метастабильного аустенита (рис. 2). Для объяснения указанного явления необходимо рассмотреть особенности формирования газотермических покрытий при напылении. В частности, при напылении покрытия происходит циклическое охлаждение и нагрев напыляемых слоев покрытий. Так, первый слой расплавленных частиц, попадая на холодную стальную подложку, вначале охлаждается достаточно быстро, однако последующие напыляемые слои, приводят к разогреву

первого слоя и его дальнейшему замедленному охлаждению. При этом, последующие слои покрытия охлаждаются на разогретой подложке. Известно [7], что газотермическое напыление углеродистой стали приводит к разогреву материала подложки до 250–300 °С и сохранению температуры на указанном уровне до конца процесса металлизации. Температура начала мартенситного превращения для высокохромистой стали с содержанием углерода  $C \geq 0,4$  мас. % составляет  $M_n \leq 250$  °С [8]. Таким образом, условия формирования газотермических покрытий при напылении приводят к его выдержке при температурах 250–300 °С, превышающих температуру  $M_n$  для высокохромистых сталей, и последующему замедленному охлаждению в интервале мартенситного превращения, т.е. при напылении покрытия фактически реализуются условия ступенчатой закалки с изотермической выдержкой в области повышенных температур (температур бейнитного превращения), приводящей к увеличению содержания аустенита в покрытии [6, 9, 10]. При этом, замедленное охлаждение или выдержка сплава в области бейнитного превращения способствуют перераспределению углерода между  $\alpha$  и  $\gamma$  фазами и повышению концентрации углерода в аустенитной фазе [10]. В свою очередь повышение содержания углерода в аустените приводит к понижению температуры начала мартенситного превращения, что способствует стабилизации аустенитной фазы.

Таким образом, можно сделать вывод, что стабилизация аустенитной фазы в газотермических покрытиях из высокохромистых мартенситных сталей обусловлена их изотермической выдержкой в области промежуточного бейнитного превращения в процессе металлизации и не связана с ускоренным охлаждением расплавленных капель стали в процессе кристаллизации.

### Заключение

Исследовано структурно-фазовое состояние и дюрометрические свойства газотермических покрытий из мартенситных сталей 40X13 и 95X18, а также частиц из этих сталей, распыленных методом высокоскоростной металлизации в воду. Показано, что газотермические покрытия из сталей 40X13 и 95X18 содержат аномально высокое количество аустенитной фазы – 12 и 65 об. %, а их твердость составляет 600 и 350 HV 10, соответственно. Установлено, что распыление расплавленных частиц сталей 40X13 и 95X18 в воду приводит к глубокому мартенситному превращению в них. В частности, частицы сталей 40X13 и 95X18 после распыления в воду содержат 3–6 и 8–10 об. % аустенитной фазы, а микротвердость распыленных частиц составляет 550–650 и 750–850 HV 0,025, соответственно. На основании полученных данных сделан вывод, что стабилизация аустенитной фазы в газотермических покрытиях из высокохромистых сталей мартенситного класса обусловлена их изотермической выдержкой в области промежуточного бейнитного превращения в процессе металлизации.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Белоцерковский, М.А. Активированное газопламенное и электродуговое напыление покрытий проволочными материалами / М.А. Белоцерковский, А.С. Прядко // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2006. – №12 – С. 17–23.
2. Белоцерковский, М.А. Технологии активированного газопламенного напыления антифрикционных покрытий. – Минск.: УП «Технопринт», 2004. – 200 с.
3. О природе формирования метастабильной аустенитной структуры при газотермическом напылении высокохромистой стали мартенситного класса 95X18 / В.А. Кукареко [и др.] // Упрочняющие технологии и покрытия. – М., 2017. – Т.13. – №7(151). – С. 318–322.
4. Закономерности формирования структурно-фазового состояния газотермического покрытия из стали мартенситного класса 95X18 / А. Н. Григорчик [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. научных трудов. В 3 кн. Кн. 2. Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки/ редкол.: А.В.Белый (гл. ред.) [и др.]. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2017. – С. 54–62.

5. Кукареко, В.А. Износостойкость подвергнутого ионному азотированию газотермического покрытия из мартенситной стали 40X13 / В.А. Кукареко, М.А. Белоцерковский, А.Н. Григорчик // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «ПОЛИКОМТРИБ-2017» ; редкол.: В.Н. Адериха [и др.] – Гомель, 27–30 июня, 2017. – С. 130.
6. Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов: учебник для вузов / И.И. Новиков. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: «Металлургия», 1986. – 480 с.
7. Хасуи, А. Наплавка и напыление / А. Хасуи, О. Моригаки; под ред. В. С. Степина, Н. Г. Шестеркина. – М.: Машиностроение, 1985. – 240 с.
8. Попов, А.А. Изотермические и термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита / А.А. Попов, Л.Е. Попова. – М.: Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы.– 1961.– 431 с.
9. Гуляев, А.П. Металловедение. Учебник для вузов / А.П. Гуляев. – 6-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
10. Садовский, В.Д. Остаточный аустенит в закаленной стали / В.Д. Садовский, Е.А. Фокина – М.: Наука. – 1986. – 113 с.

#### REFERENCES

1. Belotserkovskiy M.A., Pryadko A.S. Aktivirovannoye gazoplamennoye i elektrodugovoye napyleniye pokrytiy provolochnymi materialami [Activated gas-flame and arc-arc spraying of coatings with wire materials] / Uprochnyayushchiye tekhnologii i pokrytiya [Reinforcing technologies and coatings. 2006, №12, pp. 17–23.
2. Belotserkovskiy M.A. Tekhnologii aktivirovannogo gazoplamnogo napyleniya antifriktsionnykh pokrytiy [Technologies of activated flame spraying of antifriction coatings]. Minsk.: UP "Tekhnoprint", 2004, 200 p. (in Russian)
3. Kukareko V.A., Grigorichik A.N., Belotserkovskiy M.A., Sosnovskiy A.V. O prirode formirovaniya metastabil'noy austenitnoy struktury pri gazotermicheskom napylenii vysokokhromistoy stali martensitnogo klassa 95KH18 // Uprochnyayushchiye tekhnologii i pokrytiya [Strengthening technologies and coatings]. Moscow, 2017, T.13, №7(151), pp. 318–322. (in Russian)
4. Kukareko V. A., Grigorichik A. N., Belotserkovsky M. A., Sosnovsky A. V. Zakonomernosti formirovaniya strukturo-fazovogo sostoyaniya gazotermicheskogo pokrytiya iz stali martensitnogo klassa 95H18 [The regularities of structure formation of thermal sprayed coating of martensitic 95Cr18 steel] / Sovremennyye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov [Advanced Methods and Technologies of Materials Development and Processing]. Collection of scientific papers, Minsk, FTI NAN Belarusi [PTI NAS Belarus], A.V. Byeli (ed.), 2017, vol. 2, pp. 54–62. (in Russian)
5. Kukareko V.A., Belotserkovskiy M.A., Grigorichik A.N. Iznosostoykost' podvergnutogo ionnomu azotirovaniyu gazotermicheskogo pokrytiya iz martensitnoy stali 40KH13 [Wear resistance of an ion-nitrided gas-thermal coating of martensitic steel 40X13]. Abstracts of the international scientific and technical conference "POLIKOM-TRIB-2017" ; edit: V.N. Aderikha [et al.], Gomel', 27–30.06.2017, p. 130. (in Russian)
6. Novikov I.I. Teoriya termicheskoy obrabotki metallov [Theory of Heat Treatment of Metals]: A Textbook for Universities. Moscow, Metallurgiya, 1986, 480 p. (in Russian)
7. Khasui A., Morigaki O. Naplavka i napyleniye [Surfacing and Sputtering] / edit. V. S. Stepina, N. G. Shesterkina, Moscow, Mashinostroyeniye, 1985, 240 p. (in Russian)
8. Popov A.A., Popova L.Ye. Izotermicheskiye i termokineticskiye diagrammy raspada pereokhlazhdennogo austenita [Isothermal and thermokinetic diagrams of decay of supercooled austenite]. Moscow, Gosudarstvennoye nauchno-tekhnicheskoye izdatel'stvo mashinostroyitel'noy literatury, 1961, 431 p. (in Russian)
9. Gulyayev, A.P. Metallovedeniye [Metal science]. Textbook for high schools. Moscow, Metallurgiya, 1986. 544 p. (in Russian)
10. Sadovskiy V.D., Fokina Ye.A. Ostatochnyy austenit v zakalenny stali [Residual austenite in hardened steel]. Moscow, Nauka, 1986, 113 p. (in Russian)

*Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 17.05.18*