

6. Kobayashi S., Oh S. I., Altan T. Metal forming and the finite element method. Oxford, 1989.
7. Doraivelu S. M., Gegel H. L., Malas J. C. et al. // Inter. J. Mech. Sci. 1984. Vol. 26, № 9–10. P. 527–535.
8. Ильющин А. А. Пластичность. Основы общей математической теории. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
9. Власов А. В., Шестаков Н. А., Субич В. Н. и др. Программный комплекс Composit. Свид. о гос. рег. программы для ЭВМ № 2011615526. 2011.
10. Полухин П. И., Гун Г. Я., Галкин А. М. Сопrotивление пластической деформации металлов и сплавов: Справочник. М.: Металлургия, 1976.

УДК 621.785 : 669.1.08.29

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ TiB_2-Al , ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

© 2014 г. **Д. А. Романов, О. В. Олесюк, Е. А. Будовских,
В. Е. Громов, Т. С. Самейщева, П. С. Ярцев**

Сибирский государственный индустриальный университет (СибГИУ), г. Новокузнецк
Новосибирский государственный технический университет (НГТУ)

Статья поступила в редакцию 24.01.13 г., доработана 12.12.13 г., подписана в печать 15.12.13 г.

Д. А. Романов – канд. техн. наук, доцент кафедры физики СибГИУ (654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42). Тел.: (3843) 78–43–91. E-mail: romanov_da@physics.sibsiu.ru.
О. В. Олесюк – канд. техн. наук, доцент той же кафедры.
Е. А. Будовских – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: budovskih_ea@physics.sibsiu.ru.
В. Е. Громов – докт. физ.-мат. наук, проф., заведующий той же кафедрой. E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru.
Т. С. Самейщева – лаборант кафедры материаловедения в машиностроении НГТУ (630073, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20). Тел.: (383) 346-06-12. E-mail: bataev@adm.nstu.ru.
П. С. Ярцев – лаборант той же кафедры.

Методами оптической интерферометрии, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа изучены рельеф поверхности, особенности структуры и фазового состава покрытий системы TiB_2-Al , полученных электровзрывным напылением. Установлено, что после обработки параметр шероховатости поверхности $R_a = 2,0$ мкм. Фазовый состав сформированных слоев включает Al, TiB_2 и $TiBO_3$. Покрытия имеют когезионно-адгезионную связь с материалом контактной поверхности.

Ключевые слова: электровзрывное напыление, износостойкие покрытия, диборид титана, шероховатость, микроструктура, фазовый состав.

By means of optical interferometry, scanning electron microscopy and X-ray phase analysis was examined surface topography, peculiarities of structure and phase composition of coatings in the system TiB_2-Al , obtained by electroexplosive sputtering. There was established that after treatment parameter of surface irregularity $R_a = 2 \mu m$. Phase composition of formed layers includes Al, TiB_2 and $TiBO_3$. Coatings have cohesive-adhesive bind with material of contact surface.

Key words: electroexplosive sputtering, wear-resisting coatings, titanium diboride, irregularity, microstructure, phase composition.

Алюминий и его сплавы обладают низкими твердостью и износостойкостью, что ограничивает область их практического использования. В ряде работ для устранения этих недостатков применялось лазерное плакирование поверхности таких материалов для формирования композиционных слоев, упрочненных частицами TiB_2 [1–3]. Выбор последних в качестве армирующих частиц обусловлен тем, что соединение TiB_2 имеет высокие значения твердости, модуля упругости, хорошо смачивается расплавом алюминия и при этом в нем не растворяется. Авторами [4] было осуществлено электровзрывное карбоборирование

силумина, что привело к снижению коэффициента трения в 5–6 раз и увеличению микротвердости поверхностного слоя толщиной около 100 мкм до 5,5 раза по отношению к исходному материалу. Причинами упрочнения являлись измельчение зеренной структуры алюминия и пластин кремния вплоть до субмикрометровых размеров и образование наноразмерных частиц интерметаллидов и боридов.

Схема формирования упрочненных слоев на поверхности металлов и сплавов при электровзрывном легировании (ЭВЛ) включает в себя следующие процессы.

1. Формирование импульсной многофазной плазменной струи из продуктов электрического взрыва проводников и порошковых навесок различных веществ, размещаемых на проводнике в области взрыва (рис. 1). Так, в работе [4] при карбоборировании силумина материалом взрываемого проводника являлась углеродная лента, на которой размещалась навеска порошка аморфного бора. При создании струи она увлекается продуктами взрыва и переносится на облучаемую поверхность.

2. Оплавление поверхностных слоев упрочняемого материала и легирование расплава компонентами струи.

3. Последующая самозакалка расплава при отводе тепла в объем материала подложки и кристаллизация с образованием новых фаз.

Одной из важных особенностей ЭВЛ является то, что оплавление и легирование поверхностных слоев продуктами электрического взрыва проводника и порошковых навесок происходят в условиях высокого (до 150 атм) давления плазменной струи на поверхность. Вследствие этого развиваются различные механизмы конвективного теплопереноса и достигается высокая степень легирования – вплоть до границы оплавления.

Одним из перспективных направлений развития методов электровзрывной модификации поверхности металлов и сплавов является разработка технологий электровзрывного напыления (ЭВН), которое заключается в нанесении покрытий из продуктов электрического взрыва проводников и порошковых навесок, размеща-

емых в области взрыва, и осуществляется при менее сильном термосиловом воздействии на облучаемую поверхность, чем при ЭВЛ. [5]. Способ позволяет напылять покрытия с микрокристаллической и наноразмерной структурами, обладающие высокой адгезией с подложкой и улучшенными физико-механическими свойствами. Электровзрывное напыление с оплавлением на глубину порядка нескольких микрометров поверхности подложки и перемешиванием наносимых материалов с ее материалом дает возможность получать композиционные покрытия с наполненной структурой, когда в матрице материала подложки расположены включения вторых фаз.

Цель настоящей работы заключалась в электровзрывном напылении композиционных покрытий системы TiB₂-Al с наполненной структурой, изучении их структуры и фазового состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электровзрывное напыление покрытий проводили на модернизированной электровзрывной установке ЭВУ 60/10М [6] (рис. 2). Она включает в себя следующие основные элементы: емкостный накопитель энергии; импульсный плазменный ускоритель, состоящий из коаксиально-торцевой системы электродов с размещенным на них проводником; разрядную камеру, локализирующую продукты взрыва и переходящую в сопло, по которому они истекают в вакуумную технологическую камеру с остаточным давлением 100 Па. Электровзрыв происходит в результате пропускания через проводник тока большой плотности при разряде накопителя; при этом продукты взрыва ускоряются под действием электро- и газодинамических сил.

Обработке подвергали образцы технического алюминия марки АДоч с размерами 20 × 30 × 2 мм. Режим термосилового воздействия на облучаемую поверхность задавали выбором зарядного напряжения емкостного накопителя энергии установки, по которому рассчитывали поглощаемую облучаемой поверхностью плотность мощности [7] (в настоящей работе она составляла 3,5 ГВт/м²). Для нанесения покрытий использовали композиционный электрически

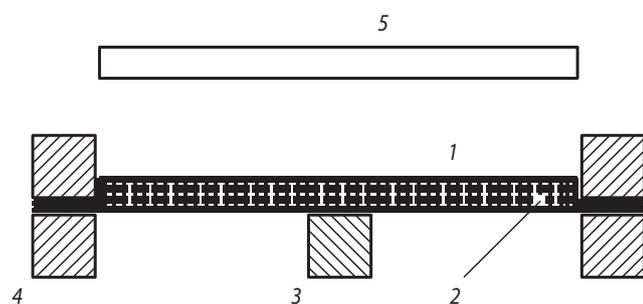


Рис. 1. Композиционный электрически взрываемый проводник для электровзрывных процессов напыления покрытий и легирования поверхности металлов и сплавов

1 – оболочка (фольга), 2 – сердечник (порошковая навеска напыляемого материала), 3 – коаксиальный центральный электрод, 4 – коаксиальный наружный электрод, 5 – облучаемый образец

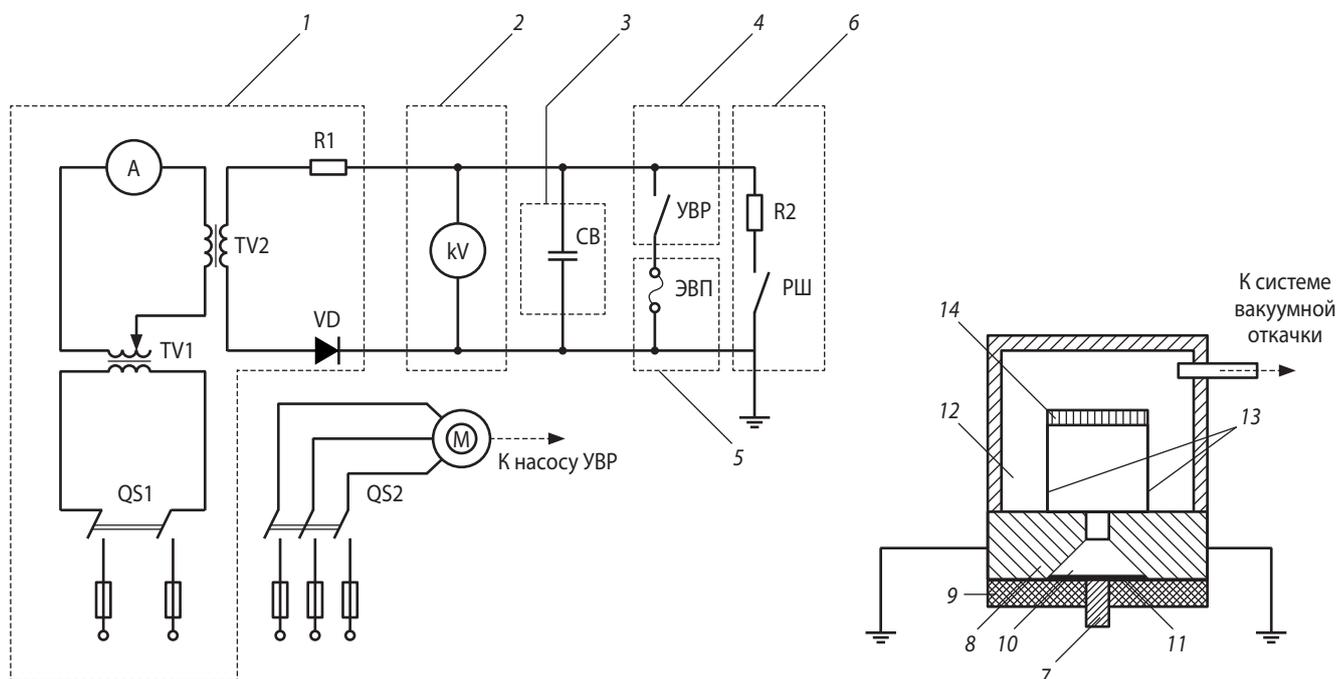


Рис. 2. Электрическая схема электровзрывной установки ЭВУ 60/10 и конструктивное устройство импульсного плазменного ускорителя

1 – источник питания, 2 – киловольтметр, 3 – конденсаторная батарея, 4 – управляемый разрядник, 5 – импульсный плазменный ускоритель, 6 – разрядный контур, 7 – коаксиальный центральный электрод, 8 – коаксиальный наружный электрод, 9 – изолятор, 10 – разрядная камера, 11 – проводник, 12 – вакуумная технологическая камера, 13 – держатели образцов, 14 – облучаемый образец

TV1 – регулируемый трансформатор напряжения; TV2 – высоковольтный трансформатор напряжения; VD – однополупериодный диодный выпрямитель; UVP – управляемый вакуумный разрядник; QS1 и QS2 – автоматические выключатели; ПШ – разрядная штанга;

R1, R2 – резисторы; CB – конденсаторная батарея; М – электродвигатель

взрывааемый проводник (КЭВП) [8] (см. рис. 1), представляющий собой двухслойную алюминиевую фольгу с заключенной в ней навеской порошка диборида титана. Массы фольги и порошковой навески КЭВП составляли 100 и 50, 100 и 100, 100 и 150 мг в режимах 1, 2 и 3 соответственно.

Исследования топографии поверхности покрытий и их структуру на поперечных шлифах проводили с использованием оптического интерферометра NewView™ («Zygo Corporation», USA) и растрового электронного микроскопа EVO507300 («Carl Zeiss», Германия). Рентгенофазовый анализ поверхности покрытий выполняли с помощью дифрактометра ARL X'TRA («Fisher Scientific», Швейцария) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Массы взрывааемых фольг и порошковых навесок определяли с помощью аналитических весов AUX 120 («Shimadzu Europa GmbH», Германия).

Согласно данным оптической интерферометрии параметр шероховатости R_a покрытий для

базовой поверхности составил 2,0 мкм. По результатам сканирующей электронной микроскопии формирующаяся на поверхности образцов структура характеризуется низким уровнем шероховатости, и можно выделить ряд особенностей поверхностного рельефа (рис. 3): напылы, обусловленные радиальным течением металла от центра пятна напыления к периферии, и микрократеры, микротрещины, наслоения, образовавшиеся в результате напыления конденсированных частиц продуктов взрыва фольги и порошка TiB_2 , которые в силу своей инертности отстают от плазменного компонента струи и достигают облучаемой поверхности, находясь в тылу струи [4, 6].

С помощью рентгенофазового анализа покрытий, напыленных в различных режимах, было установлено (рис. 4), что они состоят из Al, TiB_2 и TiBO_3 . Наличие последней фазы скорее всего связано с окислением частиц диборида титана вследствие присутствия кислорода воздуха в технологической камере. Сопостав-

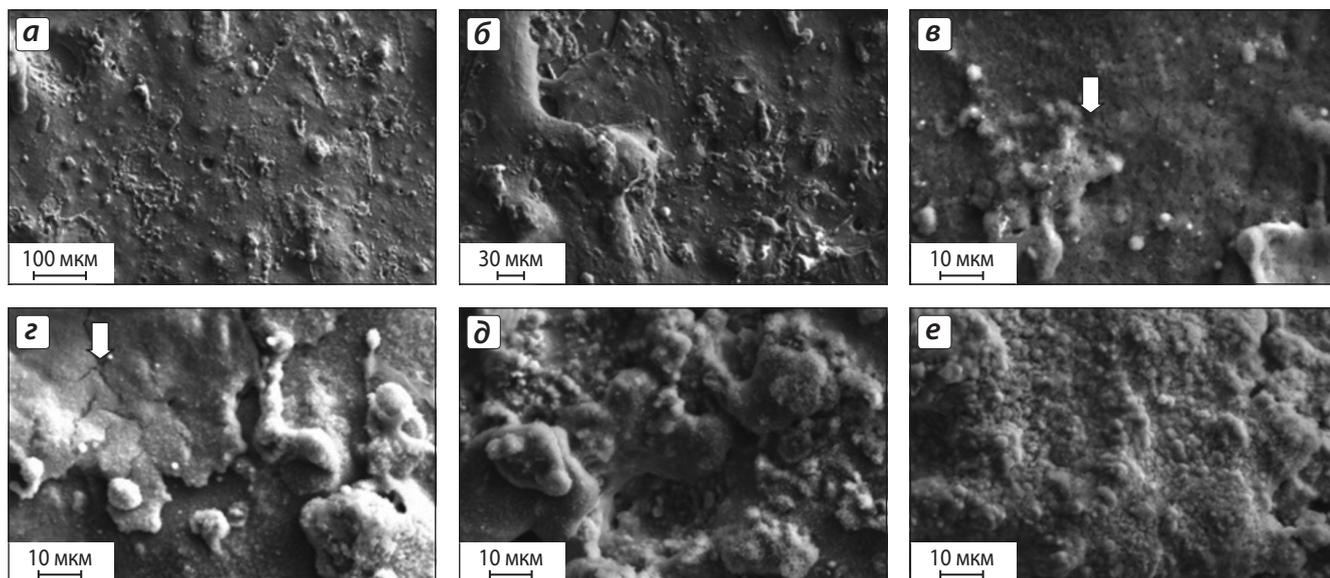


Рис. 3. Морфология поверхности технического чистого алюминия после электродвзрывного напыления композиционного покрытия системы TiB_2-Al
а – общий вид, **б** – напыльвы, **в** – микропоры и микрократеры, **г** – микротрещины, **д** – наслоения, **е** – объемы, сформированные высокодисперсными частицами диборида титана округлой формы

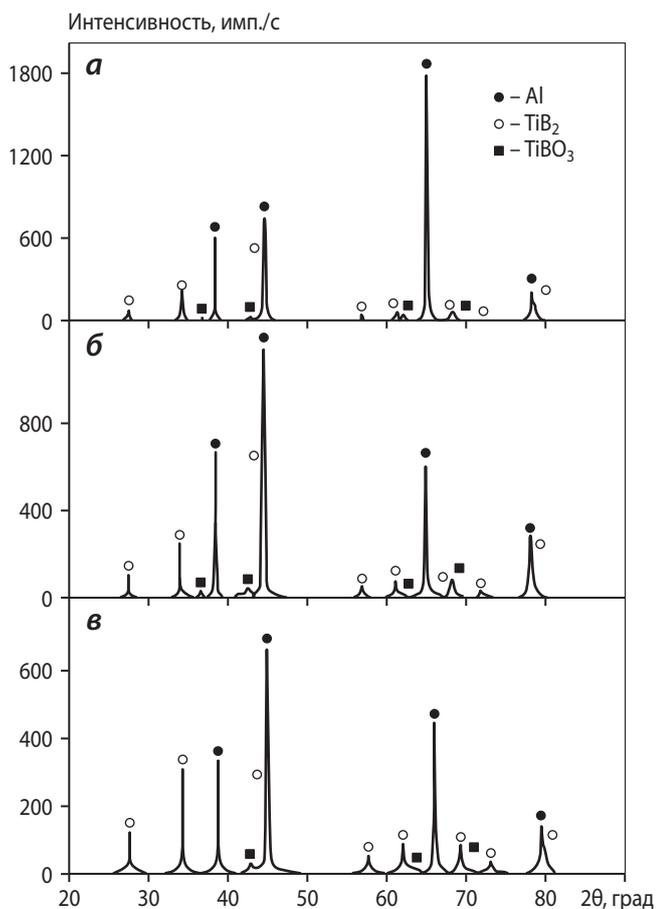


Рис. 4. Участки рентгенограмм покрытий системы TiB_2-Al , напыленных в различных режимах
а – режим 1, **б** – 2, **в** – 3

для интенсивность пиков, можно констатировать, что содержания упрочняющих включений (TiB_2 , $TiBO_3$) и алюминиевой матрицы составляют примерно 25 и 75, 50 и 50, 75 и 25 % для режимов 1, 2 и 3 соответственно. Отсутствие в покрытии алюминидов титана свидетельствует о том, что растворения частиц TiB_2 в алюминии не происходило.

Покрытия толщиной около 100 мкм сравнительно однородны по глубине и характеризуются отсутствием пор (рис. 5). В их структуре выделяются две зоны. Первая – состоит из алюминиевой матрицы с расположенными в ней упрочняющими включениями частиц TiB_2 . В зависимости от режима напыления соотношение объемов матрицы

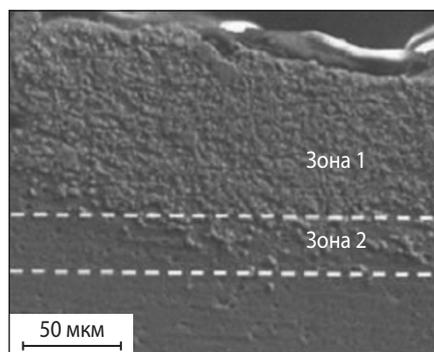


Рис. 5. Характерное изображение структуры покрытия системы TiB_2-Al (прямой шлиф)

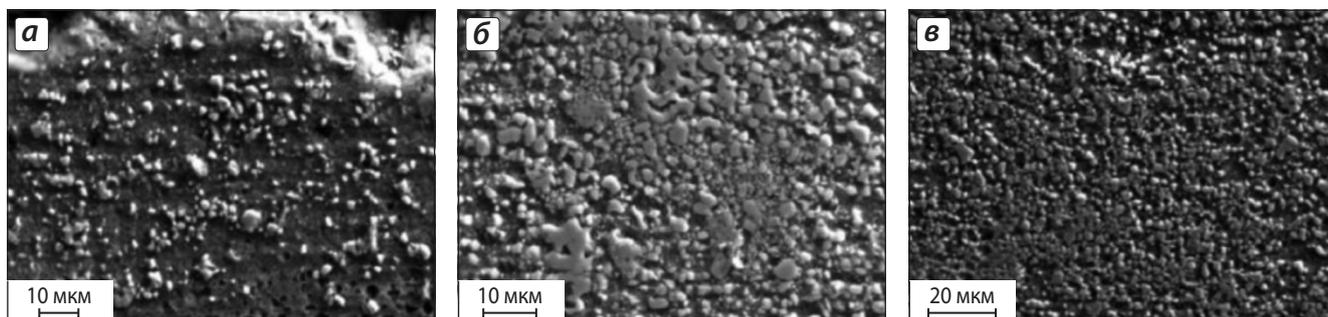


Рис. 6. Композиционная наполненная структура покрытий системы TiB_2-Al , напыленных в различных режимах (прямые шлифы) **а** – режим 1, **б** – 2, **в** – 3

и включений составляет примерно 1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1 для режимов 1, 2 и 3 соответственно (рис. 6).

Вторая зона является промежуточной между покрытием и алюминиевой подложкой. Ее характерная особенность заключается в том, что частицы порошка TiB_2 проникают в алюминий без нарушения его сплошности. Исходя из представлений физической мезомеханики, развитых, в частности, в работе [9], это может быть объяснено следующим образом [10].

При распространении в подложке фронта высокоэнергетического термосилового воздействия плазменной струи материал за фронтом испытывает упругое расширение в плоскости воздействия, а перед ним – нет. На границе раздела покрытия с подложкой имеет место «шахматное» распределение растягивающих и сжимающих нормальных и касательных напряжений. В клетках растягивающих нормальных напряжений возникают избыточный объем и ближний порядок смещений, которые обуславливают появление атом-вакансионного взаимодействия, вызванного вакансиями, наведенными ближним порядком смещений. Вследствие этого избыточные объемы в клетках с растягивающими нормальными напряжениями не «размазаны» однородно по всей клетке «шахматной доски», а концентрируются около кластеров ближнего порядка смещений. В поле касательных напряжений частица покрытия может проникать в объем несжимаемого материала подложки, находящегося в твердом состоянии, а вслед за ней развивается встречный атом-вакансионный поток вихревого вязкого пластического течения. Он заполняет пустоту, которая формируется за проникающей частицей. Поэтому она проникает в объем материала основы без нарушения сплошности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электровзрывное напыление позволяет формировать беспористые однородные по глубине композиционные покрытия системы TiB_2-Al толщиной 100 мкм. Параметр шероховатости их поверхности составляет $R_a = 2,0$ мкм). Морфология поверхности характеризуется наличием напылов, микропор, микрократеров, микротрещин, наслоений, сформированных высокодисперсными частицами TiB_2 округлой формы и каплями продуктов взрыва алюминиевой фольги. Размеры включений диборида титана в алюминиевой матрице изменяются в пределах от 0,5 до 2,5 мкм. На границе покрытия с подложкой при напылении происходит формирование зоны проникновения частиц диборида титана в подложку без нарушения ее сплошности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-12009 офи_м и госзаданий Минобрнауки № 2708ГЗ и № 3.1496.2014/К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jiang Xu, Yide Kan, Wenjin Lui // Surface. Rev. Let. 2005. Vol. 12, № 4. P. 561.
2. Popoola P.A. I., Pityana S.L., Fedotova T., Popoola O. M. // Mater. Sci. Poland. 2011. Vol. 29, № 2. P. 92.
3. Anandkumar R., Almeida A., Vilar R. // Surface. Coat. Technol. 2011. Vol. 205, № 13–14. P. 3824.
4. Иванов Ю. Ф., Ласковнев А. П., Черенда Н. Н. и др. // Перспектив. материалы. Спец. вып. № 13. Новые материалы и технологии / Под общ. ред. К. А. Солнцева. 2011. Т. 1. С. 336.
5. Романов Д. А., Будовских Е. А., Громов В. Е. Электро-взрывное напыление электроэрозионно-стойких по-

- крытий: формирование структуры, фазового состава и свойств электроэрозионно-стойких покрытий методом электровзрывного напыления. Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publ. GmbH & Co. KG, 2012.
6. Жмакин Ю. Д., Романов Д. А., Будовских Е. А. и др. // Пром. энергетика. 2011. № 6. С. 22.
 7. Багаутдинов А. Я., Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов. Новокузнецк: СибГИУ, 2007.
 8. Пат. 2011137788 (РФ). Композиционный электрически взрываемый проводник для электровзрывного напыления покрытий и электровзрывного легирования поверхности металлов и сплавов / Д. А. Романов, Е. А. Будовских, В. Е. Громов. 2013.
 9. Панин В. Е., Панин А. В., Моисеенко Д. Д. и др. // Докл. АН. 2006. Т. 409, № 5. С. 1.
 10. Будовских Е. А., Громов В. Е., Романов Д. А. // Докл. АН. 2013. Т. 449, № 1. С. 25.

УДК 539.61 + 667.64.001.4.006.35414

О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДОВ ТЕРМОСТАРЕНИЯ И ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ВНУТРЕННИХ ПОКРЫТИЙ НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫХ ТРУБ

© 2014 г. **А. П. Амосов, П. Е. Юдин**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)
ООО «Научно-производственный центр «Самара»

Статья поступила в редакцию 09.10.13 г., доработана 12.11.13 г., подписана в печать 27.11.13 г.

А. П. Амосов – докт. физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, гл. корп.). E-mail: mvm@samgtu.ru, egundor@yandex.ru.

П. Е. Юдин – ген. директор ООО «НПЦ «Самара» (443022, г. Самара, Гаражный пр-д, 3, литера Б). E-mail: office@npcsamara.ru.

Рассмотрено влияние циклического изменения температуры (от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$) и продолжительного (1000 ч) теплового воздействия ($+60\text{ }^{\circ}\text{C}$) на адгезионную прочность и стойкость к прямому удару лакокрасочных покрытий. Выведены основные закономерности и сделаны практически значимые выводы о нецелесообразности применения данных испытаний для оценки качества внутренних антикоррозионных покрытий нефтегазопроводных труб.

Ключевые слова: термостарение, термоциклирование, лакокрасочные покрытия, адгезионная прочность, стойкость к прямому удару, эпоксидные покрытия, эпоксидно-новолачные покрытия, полиуретановое покрытие.

There was considered influence of cyclical variation of temperature (from $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$) and duration (1000 h) of thermal impact ($+60\text{ }^{\circ}\text{C}$) on adhesive strength and resistance to direct stroke of paint coating. There were concluded the main regularities and made practically meaningful conclusion on uselessness of application of testing data for assessment of inner corrosion-resistant coatings of oil and gas pipes.

Key words: thermal ageing, thermal cycling, paint coatings, adhesive strength, resistance to direct stroke, epoxy coatings, epoxy novolac coatings, polyurethane coatings.

ВВЕДЕНИЕ

Надежность нефтяных трубопроводов с внутренними антикоррозионными полимерными покрытиями (ВАКПП) существенно зависит от их состояния. Известно, что под влиянием условий эксплуатации (таких, как температура, воздействие кислот или щелочей, механический износ и др.) изменяются защитные свойства лакокрасочных покрытий (ЛКП). Существует ряд нормативных документов [1–3], в которых приводятся различные методы контроля качества внутренних антикоррозионных покрытий. Од-

нако единой методики оценки потребительских свойств на сегодняшний день не существует, в связи с чем необходима выработка определенных и непротиворечивых критериев, характеризующих свойства и качество покрытий [4]. Под воздействием температур в ЛКП проходят сложные процессы, вызывающие изменение их состава, структуры, физико-химических и механических показателей и др. [5]. В нашей предыдущей работе [6] исследовано влияние гидротермальных воздействий, т. е. температуры в жидких средах (3%-ном водном растворе NaCl и сырой нефти), на ударную и адгезионную прочность