

СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ NI И Co, НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ ДЕТОНАЦИИ НА СТАЛЬНЫЕ ПОДЛОЖКИ

Н. В. Прохоренкова, Д. Л. Алонцева

Восточно-Казахстанский государственный технический университет,
г. Усть-Каменогорск, Казахстан

В промышленности в настоящее время для нанесения покрытий применяется метод плазменно-детонационного нанесения покрытий из порошковых материалов. Зачастую такие покрытия имеют высокую пористость за счет неполного проплавления частиц порошка при нанесении [1, 2, 3]. Выбор малых фракций порошка ограничен опасностью полного испарения отдельных мелких частиц при нанесении покрытия. На практике используют повторную обработку покрытия плазменной струей или электронным пучком для дополнительного плавления материала покрытия [4,5], улучшения его однородности и адгезии к подложке. Для обоснованного выбора режимов обработки необходимо представление о строении покрытий, нанесенных методом плазменной детонации. В литературе представлено мало данных, особенно данных ПЭМ, о строении таких покрытий.

Данная работа посвящена исследованию структурно-фазового состояния и механических свойств порошковых покрытий на основе Ni и Co, нанесенных методом плазменной детонации на стальные подложки и модифицированных облучением.

В плазменно-детонационной установке «Импульс-6» (Сумский институт модификации поверхности, г. Сумы, Украина) на подложке из углеродистой стали обыкновенного качества Ст 3 (Fe – основа, C – 0.25 вес.%, Mn – 0,8 вес.%, Si – 0,37 вес.%, P < 0,045 вес.%) формировались защитные покрытия толщиной от 150 до 300 мкм из порошковых сплавов на основе Ni-Cr: ПГ-19Н-01 (Ni-осн.; Cr – 8...14 вес.%; В-2,3 вес.%; Si-1,2-3,2 вес.%; Fe-5 вес.%; C-0,5 вес.%) и ПГ-10Н-01 (Ni-осн.; Cr – 14...20 вес.%; В-3,3 вес.%; Si-4,8 вес.%; Fe до 7 вес.%; C-0,8 вес.%), ГОСТ 28377-89 и Co-Cr: АН-35 (Co-осн., Cr – 8...32 вес.%; Ni ≤ вес.3%; Si – 1,7...2,5 вес.%; Fe ≤ 3 вес.%; C – 1,3...1,7 вес.%; W- 4...5 вес.%), ГОСТ 21448-75. Для напыления применялся порошок с размером фракций от 56 до 100 мкм. В качестве материала подложки использовались

стальные образцы размером 20х30х20 мм³, поверхность которых предварительно подвергалась пескоструйной обработке. Порошковые покрытия осаждались в воздушной среде со следующими параметрами импульсно-плазменной обработки: расстояние от подложки до среза сопла установки 60 мм; скорость перемещения образца 360 мм/мин., расход порошка 21,6 г/мин., частота следования импульсов 4 Гц (частота детонации). Мощность плазменной струи 5 МВт, средний диаметр струи на образце 25 мм, длительность импульса 3 мкс. Эродирующий электрод Мо.

Основными методами исследования были просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия (АСМ), рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА), рентгенофлуоресцентный анализ, оптическая микроскопия (металлография) и механические испытания (микротвердость). Испытания на микротвердость проводили на приборе ПМТ 3. Металлографию исследовали на оптическом микроскопе Neophot 21. Осуществлена компьютерная обработка результатов испытаний с использованием стандартных программ статистической обработки и корреляционного анализа. Для изучения структурно-фазового состава образцов применяли рентгеновский дифрактометр XPertPRO. Исследования структуры поверхности и морфологии проводили на растровом микроскопе JSM-6390LV с энергодисперсионным спектральным анализатором INCA ENERGY, а так же на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515 с микроанализатором EDAX ECON IV. Для спектрального флуоресцентного анализа использовался спектрометр СРВ-1. Топографию поверхности исследовали на атомно-силовом микроскопе NT-206. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на JEM-2100. Для проведения коррозионных испытаний использовали потенциостат ПИ-50.1.1.

Был проведён топографический анализ

СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ NI И CO, НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ ДЕТОНАЦИИ НА СТАЛЬНЫЕ

серии образцов покрытий после их нанесения методом плазменной детонации, один из снимков, полученных методом АСМ, представлен на рис. 1 Среднее арифметическое отклонение профиля Ra для образцов с покрытием ПГ-10Н-01 составляет величину 95

нм, для образцов с покрытием ПГ-19Н-01 - 122 нм, для покрытия АН-35- 100 нм.

Методами рентгеноструктурного анализа определены типы и параметры решеток фаз покрытий и подложки (таблица 1).

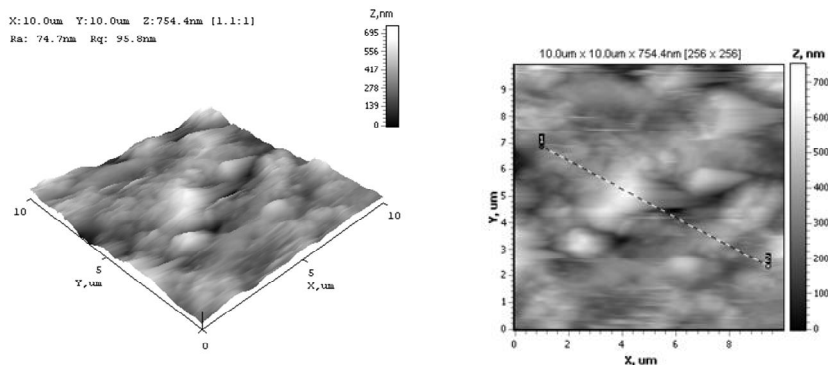


Рисунок 1 - Топографический анализ поверхности покрытия ПГ-10Н-01

Из данных эксперимента (таблица 1) очевидно различие по глубине в структурно-фазовом составе покрытий, нанесенных методом плазменной детонации. Для покрытий в целом характерно формирование γ -твердого раствора с ГЦК-решеткой на основе основной составляющей покрытия: Со или Ni, с выделением интерметаллидных фаз: $Co_{0.8}Cr_{0.2}$ или $CrNi_3$ соответственно. Для по-

крытий, нанесенных методом плазменной детонации, характерно уменьшение параметра решетки твердого раствора по глубине и появление фаз на основе Fe в контактом с подложкой слое (подложка представляет собой α -твердый раствор на основе Fe с ОЦК-решеткой, с малым содержанием оксидов кремния), а также наличие различных оксидов и фаз на основе Сг на поверхности.

Таблица 1 - Результаты рентгеноструктурного фазового анализа

Покрытие	Фазовый состав, тип и параметры решетки (Å) фаз	
	Поверхность покрытия	Обратная сторона покрытия со стороны подложки
ПГ-10Н-01	Твердый раствор на основе Ni - ГЦК, Fm-3m (225), $a = 3,59...3,60$ $CrNi_3$ - ГЦК, Fm-3m (225), $a = 3,5520$ $FeO Cr_2O_3$ – ГЦК, Fd-3m (227), $a = 8,3440$	Твердый раствор на основе Ni - ГЦК, Fm-3m (225), $a = 3,57...3,58$ $CrNi_3$ - ГЦК, Fm-3m (225), $a = 3,5520$ Fe Ni -Тетрагональная, P4/mmm (123), $a = 3,5330; c = 3,5820$
ПГ-19Н-01	Твердый раствор на основе Ni – ГЦК, Fm-3m (225), $a = 3,56...3,58$ $CrNi_3$ - ГЦК, Fm-3m (225), $a = 3,579$ $Cr_3 Ni_5 Si_2$ - Прimitives кубическая, P213 (198), $a = 6,1180$ NiO – ГЦК, Fm-3m (225), $a = 4.2$	Твердый раствор на основе Ni - ГЦК, Fm-3m (225), $a = 3,54...3,55$ $CrNi_3$ -ГЦК, Fm-3m (225), $a = 3,579$ $Fe_7 Ni_3$ - ОЦК, Im-3m (229), $a = 2,8610$
АН-35	Твердый раствор на основе Со, ГЦК, Fm-3m (225), $a = 3,55...3,54$ $Co_{0.8}Cr_{0.2}$ –Гексагональная, P63/mmc (194), $a = 2,52; c = 4,062$ $Fe Cr_2 O_4$ - ГЦК, Fm-3m (225), $a = 8,3780$ $Ni Cr_2 O_4$ -ГЦК, Fm-3m (225), $a = 8,2990$	Твердый раствор на основе Со, ГЦК, Fm-3m (225), $a = 3,52...3,53$ $Co_{0.8}Cr_{0.2}$ – Гексагональная, P63/mmc (194), $a = 2,52; c = 4,062$ $CoFe$ - Прimitives кубическая, Pm-3m (221), $a = 2,8570$
Ст.3 (подложка)	Fe- ОЦК, Im-3m (229), $a = 2,8662$ $Si O_2$ -Гексагональная, P3121 (152), $a = 4,6250; b = 4,6250; c = 5,2160$	

Методами электронной дифракционной микроскопии тонких фольг установлено, что покрытие ПГ-19Н-01 до оплавления состоит из нанозерен различной ориентации и из областей, в которых выделяются пластины другой фазы. Параметр ГЦК-решетки выделяющейся фазы очень близок к параметру матрицы, положение рефлексов фазы Ni_3Cr фактически совпадает с кольцевыми рефлексами Ni-матрицы покрытия. Объемная доля Ni_3Cr -фазы в материале покрытия, определенная по ПЭМ-изображениям, составляет величину порядка 20 %.

Методами ПЭМ установлено формиро-

вание ультрамелкозернистой (нано) структуры в покрытии АН-35 (рисунк 2). Покрытие в основном поликристаллическое, есть участки, где видна структура из равноосных частиц размерами 50 нм. Матрицу покрытия составляет твердый раствор на основе Со с ГЦК-решеткой и с выделяющимися в виде пластин частицами другой фазы. Определенные по микроэлектроннограммам межплоскостные расстояния позволяют идентифицировать выделяющуюся в виде пластин фазу как $\text{Co}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$. Объемная доля фазы, определенная по ПЭМ-изображениям составляет 15%.

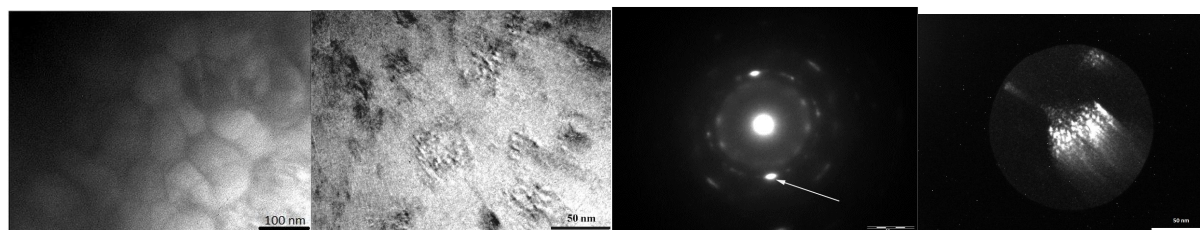


Рисунок 2. ПЭМ-изображения микроструктуры покрытия АН-35 и микроэлектроннограмма, стрелкой указан рефлекс, в котором проводили съемку в темном поле.

Результаты рентгеноструктурного анализа согласуются с анализом микротвердости покрытий по глубине, с существованием переходного слоя от покрытия к подложке (диффузная зона). Микротвердость данного

слоя повышена по сравнению с подложкой, его ширина составляет примерно 50 мкм. Результаты измерения микротвердости на поперечных шлифах покрытий приведены на рисунке 3.

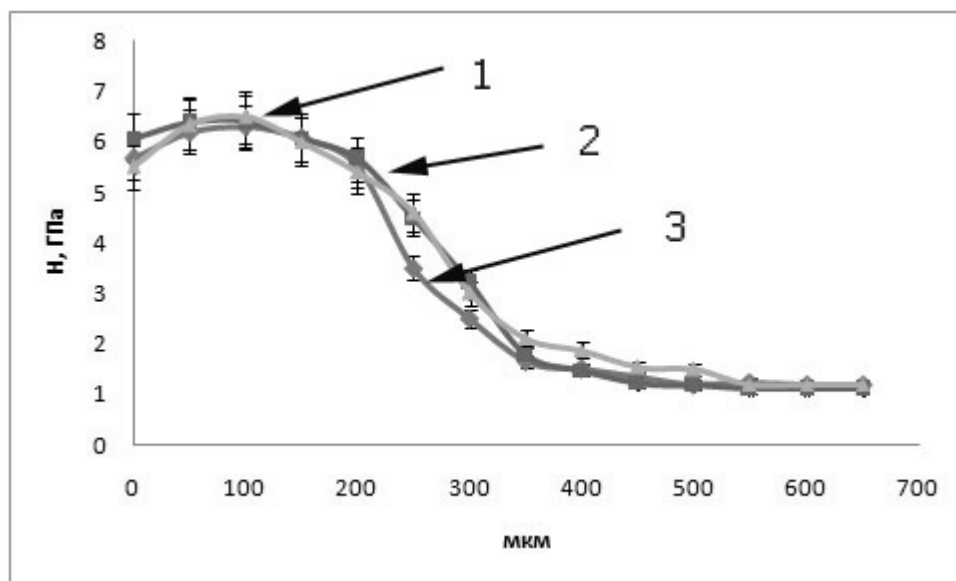


Рисунок 3 - Зависимость микротвердости покрытий от расстояния до поверхности (1 – АН-35, 2- ПГ-10Н-01, 3- ПГ-19Н-01)

СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ NI И CO, НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ ДЕТОНАЦИИ НА СТАЛЬНЫЕ

Был проведён анализ размеров структурных составляющих покрытий размеров зерен подложки и покрытия, эти измерения сопоставлены с данными анализа микро-твердости по глубине покрытия. Анализ хода кривых Холла-Петча указывает, что есть определенная величина зерна $d_{кр} < 1$ мкм при которой происходит изменение коэффициента k .

После облучения шероховатость покрытий резко уменьшается, фазовый состав покрытий меняется. Среднее арифметическое отклонение профиля Ra оплавленных образцов ПГ-10Н-01 составляет 18,3 нм, для серии образцов с покрытием ПГ-19Н-01-31 нм, для АН-35 $Ra=53$ нм.

В целом оплавление покрытий приводит к увеличению в них объемной доли твердого раствора и интерметаллидных фаз. Все покрытия на основе Ni-Cr содержат Cr Ni_3 -фазу с ГЦК - решеткой до и после облучения это устойчивая к воздействию разных типов облучения фаза. Средний размер зерна покрытий после облучения составляет величину порядка 1 мкм.

По данным рентгеновского флуоресцентного анализа обнаружено появление в никелевой матрице облученных плазмой в импульсном режиме покрытий ПГ-19Н-01 и АН-35 железа из подложки. Массовая доля Fe на поверхности после нанесения напыления может возрастать в отдельных случаях до 17 мас. %.

Таким образом выявлены общие закономерности структурно-фазовых превращений в модифицированных покрытиях: увеличение объемной доли упрочняющих дисперсных интерметаллидных фаз, гомогенизация микроструктуры покрытия (формирование мелкозернистой однородной микроструктуры, увеличение объемной доли твердого раство-

ра). Обнаружено увеличение переходного от покрытия к подложке упрочненного слоя до толщины порядка 150 мкм в модифицированных облучением покрытиях (увеличение диффузной зоны). Для покрытий, облученных импульсной плазменной струей обнаружено явление проникновения железа из подложки в покрытие и дополнительное легирование покрытий Mo с эродирующего электрода, для покрытий после электронного непрерывного облучения такие явления не наблюдается.

На основе анализа результатов исследования рекомендованы конкретные режимы обработки данных покрытий, приводящие к формированию в них структур с микронными зёрнами, обладающих хорошими механическими свойствами при эксплуатации в диапазоне комнатных температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., Русаков В.С., Туркбаев Т.Э. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов.- Москва: МГУ, 2005.-639с
2. Погребняк А.Д., Береснев В.М., Азаренков Н.А. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных материалов. – Харьков: ХНУ, 2007. – 560 с.
3. Погребняк, А.Д., Кылышканов М.К., Алонцева Д.Л. Структура и свойства поверхностей материалов и композитных покрытий до и после воздействия концентрированными потоками энергии. - Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2008. - 296 с.
4. Pogrebnjak A.D., Alontseva D.L. et al. Vacuum 81 (2007), p. 1243-1251
5. Alontseva D. Przegląd Elektrotechniczny (Electrical Review), R.86, NR 7, 2010., p. 42-44