

## ВОЗДЕЙСТВИЕ ДУПЛЕКСНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 3

**Н.В. Прохоренкова, Д.Л. Алонцева, А.Д. Погребняк\*, Д.Ерболатулы**

*Восточно-Казахстанский государственный университет*

*им. С. Аманжолова, г. Усть-Каменогорск, Казахстан*

*\* Сумский институт модификации поверхности, г. Сумы, Украина*

*С помощью XRD, рентгенофлуорисцентного анализом, измерения микротвердости и коррозионной стойкости были исследованы покрытия на основе ПГ-10Н-01 (на основе Ni и Cr) до и после обработки электронным пучком в режиме полного плавления покрытия и частично подложки. Обнаружено трехкратное увеличение твердости, а также повышение коррозионной стойкости в хлоруксусном электролите. Показано, что облучение электронами покрытия приводит к образованию  $Ni_2Si-FeCr$ -фаз.*

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее современных методов получения материалов с высокими свойствами поверхности являются комбинированные (дуплексные) методы обработки сплавов. Последнее время возрос интерес к применению высокоскоростных импульсных плазменных струй для нанесения покрытий из тугоплавких материалов, с помощью которых можно получить высокого качества покрытия с достаточно высокой эффективностью (производительностью). Импульсно-плазменная технология относится к ресурсосберегающим, что обусловлено низким расходом легирующих элементов и электрической энергии в сочетании с высокой производительностью. Технология позволяет обрабатывать (нагревать) только рабочие поверхности, что решает проблемы улучшения свойств без изменения структурного состояния материала всего изделия.

Целью данной работы является исследование влияния порошковых покрытий на основе Ni на подложке из малоуглеродистой стали, нанесенных плазменно-детонационным методом с последующим оплавлением поверхности и части подложки сильноточным электронным пучком на микроструктуру, фазовый состав и свойства стали. В частности, особый интерес представляет вопрос о том, как влияет нанесенное таким образом покрытие на коррозионную стойкость и микротвердость материала.

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

С помощью высокоскоростной импульсной плазменной струи было нанесено покрытие из порошков на основе Ni (ПГ - 10Н - 01) толщиной от 60 до 110 мкм. Затем покрытие и поверхность подложки из стали 3 были оплавлены электронным пучком в режиме плавления (обработка образцов проведена в г. Сумы в Сумском институте модификации поверхности). Такая обработка называется дуплексной, так как в ней используются два высокоэнергетических режима обработки поверхности. Подложка из стали 3 стандартного состава на основе Fe, основу состава порошкового напыления составляет Ni. Состав подложки и порошкового напыления, а также режимы высокоэнергетического воздействия приведены в таблице 1.

Основными методами исследования выбраны рентгеноструктурный фазовый анализ, рентгенофлуоресцентный спектральный анализ, оптическая микроскопия (металлография) и механические испытания. Все исследования осуществлялись в лабораториях ВКГУ им. С. Аманжолова. Измерения микротвердости проведены микротвердомером ПМТ-3 с алмазной пирамидкой и нагрузкой на индентор 0,5; 1 и 2 Н (проводили по 20 испытаний «на точку» со стороны покрытия и со стороны подложки), а так же исследовали изменение микротвердости по глубине покрытия на поперечных шлифах. Осуществлена компьютерная статистическая обработка результатов испытаний с использованием стандартных программ статистической обработки и корреляционного анализа.

*Таблица 1 - Состав исследуемых образцов*

		Состав подложки	Порошок для импульсного плазменного напыления
1-я обработка	Покрытие нанесено плазменной струей, потом проведено электронное облучение с плотностью мощности $2 \cdot 10^3$ Вт/см <sup>2</sup> и $v_{\text{перемещ}} = 15$ м/с	Сталь 3 (Fe-осн.; C-0,25–0,35%; Mn-0,5–0,8%; Si-0,17–0,37%; P<0,045%; S<0,045%)	Ni-осн.; Cr -14–20%; B-3,5%; Si-4,3%; Fe-7%; C-0,8%
2-я обработка	Покрытие нанесено плазменной струей: полное потребление компонентов смеси сгорания 2 м <sup>3</sup> /час, частота следования импульсов 4 Гц, скорость плазменной струи 8 км/с, температура плазменного потока $3 \times 10^4$ К, плотность мощности импульсной плазменной струи $6 \times 10^6$ Вт/см <sup>2</sup>		

Рентгеноструктурный анализ проводился на приборе ДРОН – 3 с использованием кобальтового излучения Co– K $\alpha$ . Далее проводили расшифровку рентгенограмм по известным методикам [1], с использованием данных картотеки ASTM. Для спектрального флуоресцентного анализа использовался спектрометр СРВ-1. Контроль качества полированной поверхности шлифа проводили на металлографическом микроскопе МИМ 7. Для выявления микроструктуры полированную поверхность образца подвергали травлению в хлоруксусном электролите. Фотосъемка производилась на оптическом микроскопе Neophot 21 при помощи цифрового фотоаппарата. Размер зерен и объемную долю фаз определяли методом произвольных секущих согласно рекомендациям работы [2]. В каждом измерении охватывали не менее 20 структурных единиц. Степень вытянутости зерен (коэффициент неравноосности) рассчитывали как отношение средних диаметров в продольном и поперечном направлениях.

Для описания поведения материала в агрессивной среде, выявления его склонности к коррозии и определения скорости коррозии использовали результаты потенциостатических исследований. В данном случае скорость коррозии определялась изменением толщины образца в мм/год. Эксперимент по снятию поляризационных кривых выполнялся с использованием потенциостата ПИ 50.1.1. Площадь образцов для облегчения расчетов была выбрана равной площади вспомогательного электрода – 1 см<sup>2</sup>. При проведении испытания была использована трехэлектродная электролитическая ячейка емкостью 120 мл. Для имитации морской воды в ячейку наливали раствор NaCl (3%). Контроль потенциостатирования осуществлялся при помощи хлорсеребряного электрода сравнения.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В результате рентгеноструктурных исследований получены следующие данные: в покрытии можно выделить несколько составляющих: Ni, Ni<sub>2</sub>Si, FeCr. Подложка имеет ОЦК–решетку с параметром 2,8664 Å,  $\alpha$ -модификация железа. Напыление имеет в основном структуру ГЦК,  $\gamma$ - фаза на основе Ni с параметром решетки 3,5238 Å.

Покрытие неоднородно по толщине у всех образцов. Его толщина колеблется от 40 до 180 мкм. Микроструктура покрытия также неоднородна. Металлографически покрытие более мелкозернисто, чем подложка. Зерна подложки и покрытия сравнительно равноосны, не наблюдается текстура. Средние размеры зерен подложки составляют 11 мкм и покрытия 3 мкм. Следует отметить особенность стали 3, проявляющуюся в образовании областей прерывистого распада или перлитного превращения (рисунок 1).



Рисунок 1 - x2000(образец1)

Морфология превращения пока не выявлена, так же как ее причины, только определена объемная доля преобразовавшейся фазы в образце, составляющая 30%. Аналогичное превращение наблюдается локально в материале подложки всех образцов. Причина превращения предположительно связана с резким и кратковременным нагреванием материала подложки в процессе высокоэнергетической обработки.

Адгезия покрытия с подложкой удовлетворительная. Наблюдаемая многофазность является фактором, определяющим склонность исследуемого материала к межкристаллитной коррозии. Эта склонность проявляется в ржавлении образцов при контакте с водой и с хлоруксусным электролитом, сопровождающемся отслаиванием материала покрытия. Очевидно из данных эксперимента, что склонность порошкового покрытия к межкристаллитной коррозии можно уменьшить путем оплавления поверхности при электронном облучении.

По данным рентгеноспектрального флуоресцентного анализа элементного состава поверхности, массовая доля Fe после нанесения напыления возрастает, учитывая его количество в составе порошка с 5% до 8,8% или даже до 48 %, что свидетельствует о диффундировании Fe на поверхность напыления из подложки (рисунок 2).

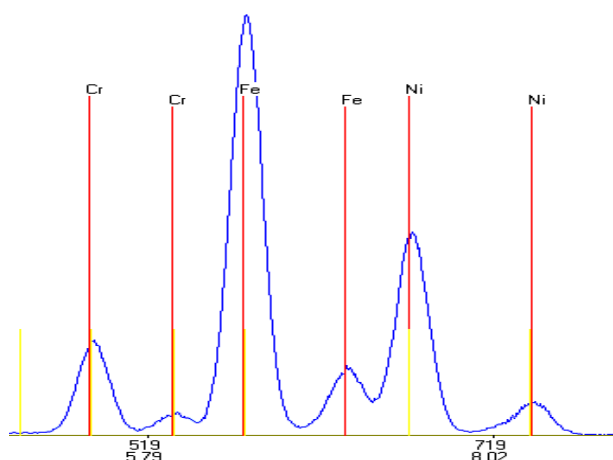


Рисунок 2 – Образец 1

Резкое увеличение доли железа на поверхности покрытия после обработки поверхности электронным пучком происходит, вероятно, за счет полного проплавления порошка и оплавления поверхности. За счет турбулентного движения жидкости в момент расплавления участка поверхности подложки и покрытия происходит перемешивание их компонентов. Увеличение доли железа в поверхности покрытия характерно для всех без исключения образцов. Необходимо отметить, что на рентгенограмме поверхности после оплавления электронным пучком не обнаруживаются пики железа, они присутствуют только в виде соединений с никелем и хромом. Это наблюдается потому, что в результате оплавления электронным пучком происходят химические реакции соединения материала подложки с элементами покрытия.

Для всех исследуемых образцов при различных методиках обработки их поверхности результатом является существенное увеличение микротвердости напыленного слоя, в 2-4 раза выше, чем у подложки (таблица 2). Как установлено металлографически и по данным рентгеноструктурного анализа, напыленный слой структурно и фазово неоднороден, косвенным подтверждением чего служит высокая дисперсия микротвердости напыленного слоя. После оплавления поверхности дисперсия микротвердости на поверхности покрытия уменьшается, т.е. покрытие становится более однородным.

Таблица 2 - Результаты механических испытаний

Ном. обработки	Микротвердость напыленного слоя (ср. арифм.), МПа	Микротвердость подложки, МПа	Дисперсия микротвердости напыления, МПа	Дисперсия микротвердости подложки, МПа
1	2338	1679	160	33
2	7040		430	

В результате эксперимента выявлено, что адгезию покрытия с подложкой можно улучшить путем оплавления поверхности при электронном облучении. Микротвердость резко убывает с расстоянием от поверхности покрытия (в среднем в 2 раза на каждые 50 мкм). Таким образом, микротвердость на поверхности после высокоэнергетического воздействия возрастает в среднем в 3 раза, причем в процессе высокоэнергетического воздействия происходят процессы диффузии металла подложки в покрытие, что подтверждается результатами рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов, так же как и предположение о фазовой неоднородности покрытия, основанное на возрастании дисперсии микротвердости напыленного слоя.

Проанализировав экспериментально полученные поляризационные кривые подложки и напыленного слоя, можно сделать вывод об актуальности применения плазменного напыления для защиты от коррозии. Для нахождения тока коррозии  $i_{\text{кр}}$  определяли потенциал коррозии  $\varphi_{\text{кр}}$  (разность потенциалов между исследуемым электродом и электродом сравнения, возникающую вследствие протекания коррозионного процесса), найденный прямым измерением при помощи высокоомного вольтметра. Оценку  $i_{\text{кр}}$  проводили по потенциостатической кривой, построенной в координатах потенциал – плотность тока. Потенциал коррозии для стали 3 составил

$\varphi_{\text{кр}} = -0,38$  В; для напыленного слоя  $\varphi_{\text{кр}} = -0,49$  В). Соответственно  $i_{\text{кр}}(\text{ст})=3,7$  мм/год,  $i_{\text{кр}}(\text{нап})=2,2$  мм/год. Скорость коррозии существенно выше у подложки, что указывает на преимущества дуплексной обработки поверхности.

Поверхность покрытия после импульсно-плазменного напыления имеет высокую шероховатость. При съемке на оптическом микроскопе нельзя сделать выводов о форме и размерах частичек порошкового покрытия (если такие имеются), для такого анализа необходима съемка поверхности порошкового покрытия на РЭМ. Шероховатость поверхности также уменьшается после обработки поверхности электронным пучком. В целом можно сделать выводы о том, что поверхность стали 3 после дуплексной обработки пригодна для различных конструкций с подходящими свойствами, такими, как повышенная твердость покрытия и увеличение коррозионной стойкости покрытия по сравнению с подложкой. Но влияние этого вида обработки поверхности на физико-химические свойства материала требует дальнейших исследований для окончательного установления свойств данной поверхности и изменений в подложке при обработке (растровая микроскопия поверхности, углубленное исследование коррозионной стойкости, исследование морфологии фазовых превращений в подложке при дуплексной обработке поверхности).

## ВЫВОДЫ

По проделанной работе можно сделать следующие выводы:

1 Выявлена микроструктура образцов после травления. Средний размер зерен напыленного слоя составляет 3 мкм, а подложки 11 мкм зерна примерно равносны. Объемная доля перлитных зерен составляет 30%. Адгезия образцов, покрытых плазменной струей, плохая, образцы сразу же покрываются ржавчиной при попадании в водную среду.

2 По результатам механических испытаний, микротвердость после напыления существенно увеличивается, в среднем возрастая в 2 - 5 раз. При этом дисперсия микротвердости возрастает со стороны напыленного слоя, что косвенно свидетельствует о фазовой неоднородности покрытия. Микротвердость резко убывает с расстоянием от поверхности покрытия (в среднем в 2 раза на каждые 50 мкм).

3 Предположение о фазовой неоднородности подтверждается и данными рентгеноструктурного фазового анализа. Как видно из анализа рентгенограмм, напыленный слой многофазен, здесь присутствует в больших количествах Fe, образуются соединения  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , FeCr. Предполагаем, что именно эта многофазность влияет на коррозионную стойкость исследуемых образцов, а Fe проникает на поверхность из подложки за счет нагревания при обработке поверхности электронным пучком (термодиффузия и частично за счет перемешивания при оплавлении).

4 Потенциалы коррозии в морской воде подложки и напыления достаточно высокие:  $\varphi_{\text{e}i \delta\delta} = -0,38$  В для подложки и  $\varphi_{\text{e}i \delta\delta} = -0,49$  В для покрытия, но покрытие проявляет склонность к межкристаллитной коррозии за счет своей многофазности, если оно нанесено исключительно плазменной струей. Дополнительное электронное облучение улучшает свойства покрытия. 5. Скорость коррозии существенно выше у подложки, что указывает на преимущества дуплексной обработки поверхности. Соответственно  $i_{\text{e}i \delta\delta}(\text{ст})=3,7$  мм/год,  $i_{\text{e}i \delta\delta}(\text{нап})=2,2$  мм/год.

В заключение следует отметить, что дуплексная технология получения покрытий позволяет получать заданную структуру материала с улучшенными механическими и физико-химическими свойствами, которые заметно выше, чем у покрытий, полученных просто плазменно-детонационным способом (лучше адгезия покрытия, меньше шероховатость, более однородная и мелкозернистая микроструктура, меньше склонность к коррозии).

## SUMMARY

*This work demonstrated that additional electron beam melting of a coating on Ni base (PG-10N-01) resulted in formation of Ni<sub>2</sub>Si, FeCr and Ni phases. This treatment increased the coating by a factor of 2.5 and corrosion resistance in seawater. Also we found mass-transfer of Fe from the substrate to the coating.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. - 631 с.
2. Новиков И.И., Розин К.Н. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. – М.: Металлургия, 1990. - 357 с.

*Поступила в редакцию 10 ноября 2005 г.*