

УДК 621.793.722:669.01.3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗА, ОПЛАВЛЕННОГО ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕЙ

А. Д. ПОГРЕБНЯК^{а,б+}, С. Н. БРАТУШКА^а, А. Д. МИХАЛЕВ^а, Н. К. ЕРДЫБАЕВА^б,
О. В. КОЛИСНИЧЕНКО^г, О. П. КУЛЬМЕНТЬЕВА^а, Ю. Н. ТЮРИН^г

Представлены результаты исследований физико-химических и триботехнических свойств образцов Fe, оплавленных и легированных с помощью плазменной струи. Микротвердость оплавленных образцов возросла в 2,5 раза по сравнению с исходными, а их износ при трении по схеме цилиндр—плоскость оказался в ≈ 2 раза ниже, чем исходных. Приповерхностный слой железа легирован элементами, содержащимися в электроде: W, Co, Cu. Наряду с α -Fe в поверхностном слое образуются мелкодисперсные карбиды Fe_6W_6C , а также, возможно, W_6Co_6C . После испытаний на изнашивание на глубине 15 мкм от поверхности трения легированного Fe обнаружено до $\approx 1,2$ ат.%W.

Ключевые слова: триботехнические характеристики железа, микротвердость, высокоскоростная плазменная струя, оплавление, легирование, элементный состав.

Введение. В настоящее время широкое применение нашли плазменные технологии, включающие осаждение расплавленного в плазменной струе порошка на поверхность металлов и сплавов [1—4]. Для создания высокопрочных защитных покрытий для различных целей [2, 3], например, для защиты плит кристаллизаторов в металлургии от воздействия высокой температуры [4], для защиты деталей от коррозии в растворе серной кислоты [5] и др. [6] используются металлические, металлокерамические (на основе твердых сплавов WC—Co, Cr_3C_2 —Ni и др.), а также керамические порошки (Al_2O_3 , Cr_2O_3 и др.). Известно, что ионная имплантация, ионное перемешивание, ионно-ассистированное нанесение пленок и модифицирование поверхностных слоев с помощью мощных ионных пучков позволяют изменить коэффициент трения, увеличить коррозионную стойкость и износостойкость металлов [7—9].

Другим способом улучшения триботехнических характеристик металлов является использование только плазменной струи (без порошка) для плавления поверхностного слоя изделия и легирования его материалом расходного (эродирующего) электрода, например, WC—Co, Mo—Ta, NiCr и др. Таким образом можно получать высоколегированные композитные микрокристаллические слои как за счет быстрой закалки из расплавленного состояния, так и за счет насыщения из газовой среды N, C_2 , или за счет легирования (перемешивания в жидкой фазе с тугоплавкими металлами).

Для изучения процессов, происходящих в материале при динамическом воздействии высокоскоростной импульсной плазменной струи, необходимо проводить исследования на модельных материалах, например, Fe.

Цель работы — изучение физико-механических и триботехнических свойств Fe (0,08 ЖР) после воздействия высокоскоростной плазменной струи в режиме плавления в зависимости от числа импульсов, расстояния сопла от поверхности материала, а также от скорости и температуры плазменной струи.

Методика исследований. Исследовалось железо марки 0,08ЖР, слитки которого имели следующие исходные размеры: диаметр 80 мм, высота 29 мм. Из этих слитков с помощью электроискровой резки готовили образцы размером $25 \times 25 \times 0,8$ и $25 \times 25 \times 1$ мм, которые предварительно полировали и отжигали, а также исследовали на дефектность (оценивали плотность дислокаций). Химический состав образцов (мас.%): Fe — основа; S $\approx 0,008$; P $\approx 0,003$; $O_2 \approx 0,030$; Mn $\approx 0,006$; Si $\approx 0,030$; Cr $\approx 0,010$; Ni $\approx 0,030$; Cu $\approx 0,030$; Al $\approx 0,030$.

а Сумский институт модификации поверхности. Украина, 40030, г. Сумы, ул. Роменская, 87, корп. М.

б Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины. Украина, 03680, г. Киев, пр. акад. Вернадского, 36.

в Восточно-Казахстанский государственный технический университет. Казахстан, 070004, г. Усть-Каменогорск, ул. Набережная красных орлов, 69.

г Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины. Украина, 30650, г. Киев, ул. Боженко, 11.

+ Автор, с которым следует вести переписку.

Для обработки исходных образцов использовалась детонационная пушка [10]. Параметры обработки образцов плазменной струей приведены в табл. 1. Материал расходоуемого электрода — WC-Co. Экспериментальное определение характеристик плазменной струи проводилось на плазмотроне с длиной межэлектродного зазора 200 мм. По результатам спектрального анализа плазменной струи определялась усредненная по времени температура струи. Температуру плазмы находили по относительной интенсивности линий железа.

Таблица 1. Параметры обработки образцов Fe плазменной струей

№ образца	Расстояние от среза сопла до образца, мм	Расстояние от торца электрода до среза сопла, мм	Способ обработки	Скорость перемещения/ количество импульсов
1	40	20	1 проход	360 мм/мин
2	40	20	3 прохода	360 мм/мин
3	40	20	Обработка в точку	15 импульсов
4	40	0	Дорожка из 6 точек по 10 импульсов	6 точек по 10 импульсов

Испытания на износостойкость проводили на машине трения СМТЦ-2 по схеме цилиндр—плоскость в среде технического вазелина. Объемный износ измеряли через каждые 500 оборотов цилиндра. Общее количество оборотов составило 10^4 . Измерялись длина и ширина канавки износа, образующейся при трении цилиндра по поверхности плоского образца.

Измерения микротвердости на поверхности и поперечном шлифе проводили на твердомере ПМТ-3 при различных нагрузках. Нанотвердость измеряли на установке с трехгранной пирамидой Берковича [11] и нанотвердомере Nano Indentor II (MTS System Corporation). Для нахождения твердости и модуля упругости при максимальной нагрузке на индентор применялась методика Оливера и Фарра [11].

Рентгено-фазовый анализ проводился на установке ДРОН-2, структура и морфология поверхности образцов исследовались на косом и поперечном шлифах на растровом электронном микроскопе с микроанализатором РЭММА-102М. Элементный анализ проводили методом резерфордовского обратного рассеяния с использованием пучка H^{+2} с энергией 1,6 МэВ на электростатическом генераторе ЭГ-5 ОИ-ЯИ. Угол между пучком ионов и мишенью составлял 90° , а между детектором и пучком ионов — $\approx 171^\circ$. Энергетическое разрешение полупроводникового детектора составляло 20 кэВ.

Формирование импульсно-плазменных струй. Для формирования мощных плазменных струй использовали нестационарные детонационные режимы горения газовых смесей. Энергетические параметры импульсной плазменной струи продуктов нестационарного детонационного горения определялись решением двумерной нестационарной задачи распространения детонационной волны в электрическом поле между двумя коаксиальными электродами [12, 13]. В результате численного решения упрощенной задачи, не учитывающей изменения температуры, скорости, давления и плотности продуктов сгорания по сечению струи, определяли средние значения этих параметров на оси электродов. Таким образом, были рассчитаны характеристики камеры сгорания импульсного плазмотрона. На рис. 1 показана схема импульсной плазменно-детонационной установки, состоящей из детонационной камеры 1, в которую подается смесь горючих газов и в которой инициируется их детонационное сгорание, центрального электрода-анода 2, конического электрода-катода 3, регулируемого межэлектродного зазора 4, расходоуемого электрода 5 и источника питания 6.

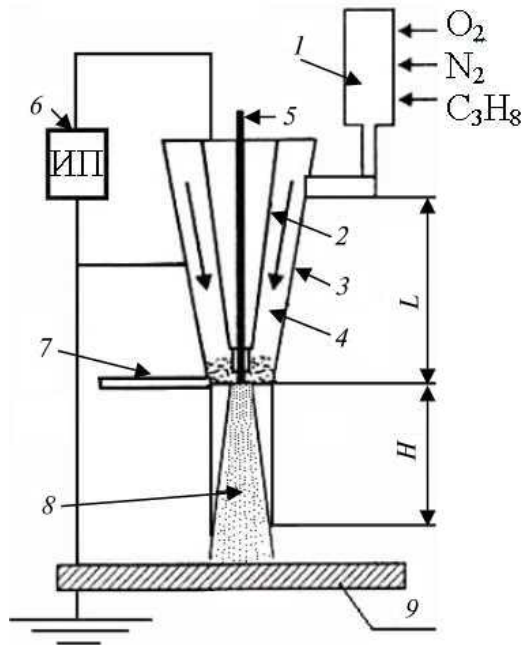


Рис. 1. Схема плазменно-детонационной установки: 1 — камера сгорания; 2 — центральный электрод-анод; 3 — конический электрод-катод; 4 — межэлектродный зазор; 5 — расходимый электрод; 6 — источник питания; 7 — трубопровод для введения порошка; 8 — плазменная струя; 9 — поверхность изделия-катода

— 6 км/с. Интегральные по времени спектры излучения показывают, что ее температура на выходе из плазматрона составляет $(15 \div 20) \cdot 10^3$ К.

Скоростная фотосъемка показала, что плазменная струя имеет сложную пространственно-временную структуру, что обусловлено изменением разрядного тока, турбулентностью вытекающего потока и эрозией электродов. Свечение струи делится на две фазы. Первая, стабильная фаза отличается большой яркостью и продолжается $\approx 40\%$ времени существования струи ($\approx 0,4$ мс). Вторая фаза характеризуется пространственно-временной нестабильностью, имеет более сложный характер, и в ней преобладают эрозионные струи, обусловленные процессами на электродах. В любой момент времени эти струи занимают случайное положение в пространстве, но в пределах плазменного факела. Одновременно может существовать несколько струй такого типа.

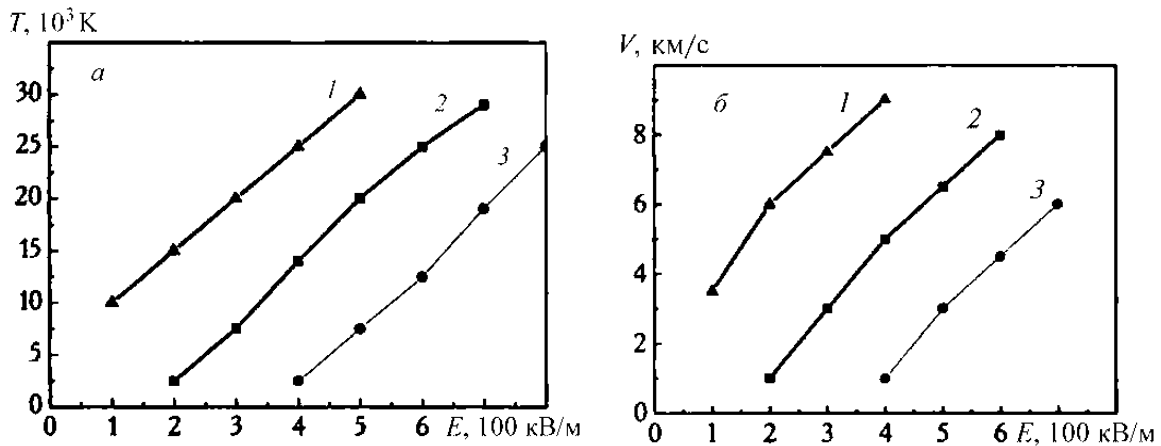


Рис. 2. Зависимость температуры (а) и скорости (б) плазмы от напряженности электрического поля при различной длине межэлектродного зазора: 1 — $l = 300$ мм; 2 — 200 ; 3 — $l = 100$ мм

Для оценки скорости плазменной струи длину волны периодической структуры l_w можно записать в виде:

При инициировании детонации ионизированные продукты сгорания поступают из детонационной камеры 1 в межэлектродный зазор 4 и замыкают электрическую цепь. При этом образуется электропроводный газовый след продуктов сгорания, который под влиянием газодинамических и электромагнитных сил ускоряется. По оси центрального электрода 2 закреплен металлический расходимый стержень 5, конец которого при нагреве испаряется и обеспечивает ввод в плазменную струю легирующих элементов. При выбросе плазменной струи 8 из плазматрона она замыкает электрическую цепь между электродом (анодом) и поверхностью изделия (катодом) 9. В результате прохождения по этой струе электрического тока плазма нагревается за счет джоулева тепла:

$$Q = \sigma E^2,$$

(1)

где Q — удельная тепловая мощность тока; σ — проводимость; E — напряженность электрического поля.

На рис. 2 представлены энергетические характеристики плазменной струи на выходе плазматрона. Зависимости T и V от напряженности электрического поля и длины межэлектродного зазора близки к линейным. При длине межэлектродного зазора $l = 200$ мм и напряженности электрического поля $E = 400 \div 500$ кВ/м температура плазменной струи может достигать $20 \cdot 10^3$ К, а скорость

$$l_w = 1,3d_c \sqrt{M^2 - 1}, \quad (2)$$

где d_c — диаметр сопла плазмотрона; $M = V/c_0$ — число Маха; V — скорость течения плазменной струи; c_0 — скорость звука в газе.

Из (2) можно определить скорость течения плазменной струи:

$$V = c_0 \sqrt{\left(\frac{l_w}{1,3d_c}\right)^2 + 1}. \quad (3)$$

Скорость звука в газе определяется как:

$$c_0 = \sqrt{\frac{\xi RT}{\mu}}, \quad (4)$$

где ξ — показатель адиабаты; R — универсальная газовая постоянная; T — температура струи; μ — молярная масса газа.

Так как газовая смесь состоит из пропана (ацетилена), азота, кислорода и воздуха, примем $\xi = 1,4$; $R = 8,31$ Дж/(моль·К); $T = 15 \cdot 10^3$ К; $\mu = 0,027$ кг/моль. Длина периодической структуры, согласно данным скоростной фотосъемки, равна $l_{w1} = 0,07$ м и $l_{w2} = 0,09$ м для первой и второй фаз струи, соответственно. Тогда, с учетом (4) из (3) следует, что скорость течения плазменной струи $V_1 = 5600$ м/с и $V_2 = 6900$ м/с. Таким образом, рассчитанные по экспериментальным данным скорости плазменных струй хорошо согласуются с теоретическими оценками.

При взаимодействии плазменной струи с поверхностью изделия по струе пойдет электрический ток от центрального электрода в плазмотроне к поверхности изделия. Плотность электрического тока в плазменной струе составляет $J = (1 \div 7) \cdot 10^3$ А/см², температура может достигать $3 \cdot 10^4$ К. Тепловой поток, падающий на поверхность изделия, зависит от плотности электрического тока и изменяется в диапазоне $(0,1 \div 5,0) \cdot 10^6$ Вт/см². Оценку тепловых потоков проводили на основе анализа нестационарного уравнения теплопроводности по геометрическим характеристикам закаленных слоев сталей мартенситного класса [4].

Управление временем воздействия плазменного импульса и его энергетическими характеристиками осуществлялось изменением емкости C конденсаторов, напряжения $U_{зар}$ на обкладках конденсаторной батареи, индуктивности L в цепи разряда, расстояния до поверхности H и размера активного пятна взаимодействия плазменной струи с поверхностью изделия. Определяли изменения во времени электрического тока в межэлектродном зазоре, а также тока между центральным электродом и поверхностью изделия. Эксперименты проводили при $C = 1000$ мкФ, $U_{зар} = 3500$ В, $H = 70$ мм, $L = 3 \cdot 10^{-5}$ Гн. Результаты измерений показывают, что ударно-сжатый слой, образующийся при падении плазменной струи на поверхность изделия, имеет гораздо более высокое электрическое сопротивление, чем разрядный промежуток между коаксиальными электродами. Было установлено, что пробой этого слоя происходит только через 1,2 мс, и за это время успевает пройти перезарядка конденсаторов. Расходуемый электрод 5 (рис. 1) в течение первых 0,2 мс является катодом, а затем на 0,4 ÷ 0,6 мс становится анодом. Экспериментальные данные свидетельствуют, что в результате взаимодействия плазменной струи с поверхностью изделия последняя в первый момент испытывает упруго-деформационное воздействие ударной волны и импульсной струи плазмы, а затем, при пробое ударно-сжатого слоя, подвергается воздействию электрического тока, амплитудное значение которого достигает 5 кА. В результате возникает импульсное магнитное поле напряженностью до 2000 Э. В дальнейшем, в течение 3 ÷ 5 мс на поверхность продолжают натекать продукты сгорания и эрозии электродов.

Результаты исследований и их обсуждение. Обработка энергетических спектров обратного рассеяния, полученных на образцах Fe, оплавленных плазменной струей в различных режимах, показала, что в середине пятна W почти не регистрируется ($\leq 0,03 \div 0,07$ ат.%), однако обнаружено высокое содержание Co ($\approx 16 \div 32$ ат.%) (табл. 2). На периферии (вблизи границы воздействия плазменной струи) наблюдается высокое содержание W (до 8,5 ат.%) (табл. 3). Исследования образцов, проведенные с помощью рентгенофазового анализа, показали, что наряду с α -Fe в поверхностном слое образуется сложный карбид Fe_6W_6C , объемная доля которого составляет не менее 12%. Этот карбид, так же, как и закалка из жидкого состояния, приводит к формированию упрочненного приповерхностного слоя Fe.

Таблица 2. Концентрация элементов по глубине образца Fe в центральной области воздействия плазменной струи (обработка в три прохода)

Глубина, нм	Концентрация элементов, ат.%						
	W	Cu	Co	Cr	Al	O	C
31,1	0,03	3,29	16,63	2,87	7,42	6,98	23,01
54,7	0,04	3,98	24,27	4,09	9,31	7,90	27,66
84,1	0,06	5,54	32,96	5,68	12,13	9,85	33,78
11133,0	0,07	5,33	32,27	5,81	12,58	9,57	34,39

Таблица 3. Концентрация элементов по глубине образца Fe вблизи границы оплавления (обработка 10 импульсами)

Глубина, нм	Концентрация элементов, ат.%					
	W	Sn	Cu	Fe	O	C
29,5	7,98	3,27	3,16	48,99	24,72	11,87
53,7	8,54	3,56	3,25	61,18	15,87	7,60
87,0	8,50	3,85	3,30	70,28	9,51	4,56
12458,7	8,49	3,96	3,35	76,60	5,17	2,44

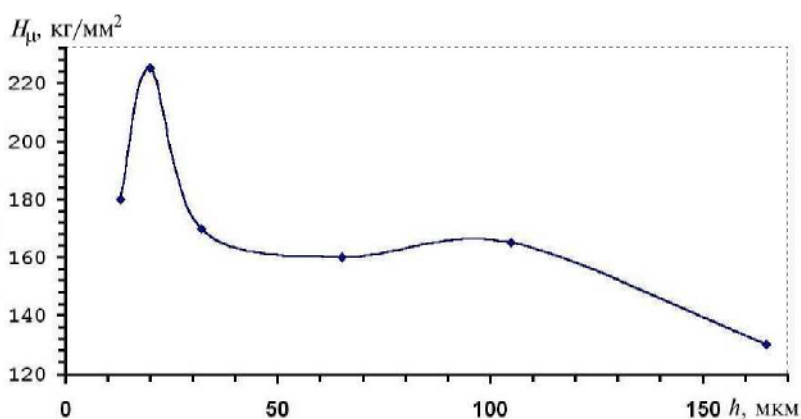


Рис. 3. Зависимость микротвердости от глубины оплавленного (модифицированного) слоя Fe (10 импульсов)

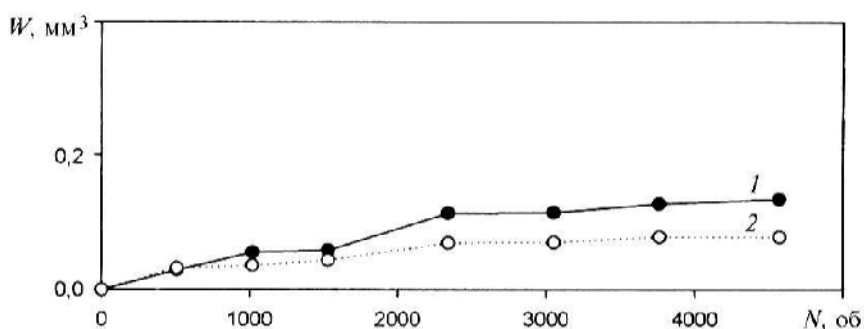


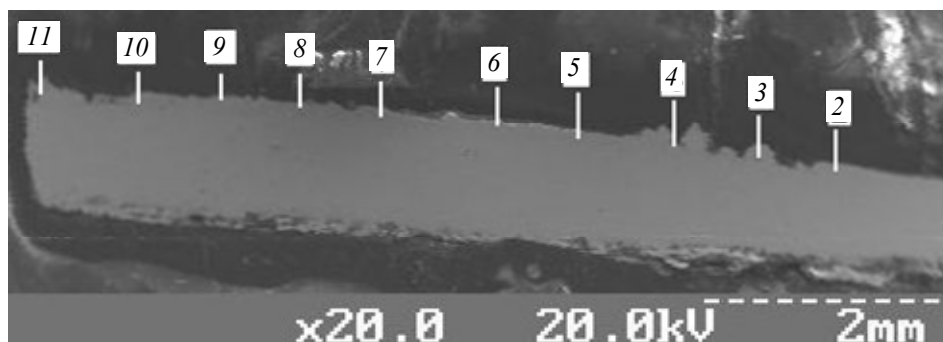
Рис. 4. Зависимость объемного износа образца Fe от числа оборотов цилиндра: 1 — исходное состояние; 2 — после оплавления плазменной струей (3 импульса)

На рис. 3 представлена зависимость микротвердости H_{μ} по глубине h упрочненного слоя Fe. Максимальный прирост твердости наблюдается на глубине $h = 15 \div 20$ мкм и достигает 2,5 раз. Глубина упрочненного слоя составляет $\approx 150 \div 160$ мкм. При изменении числа импульсов до 10 происходит более глубокое перемешивание материала электрода, что позволяет увеличить толщину упрочненного слоя до нескольких сотен микрометров при разбросе значений микротвердости от 1,95 до 2,04 ГПа. В исходном состоянии микротвердость Fe составляла $\approx 0,920 \pm 0,025$ ГПа.

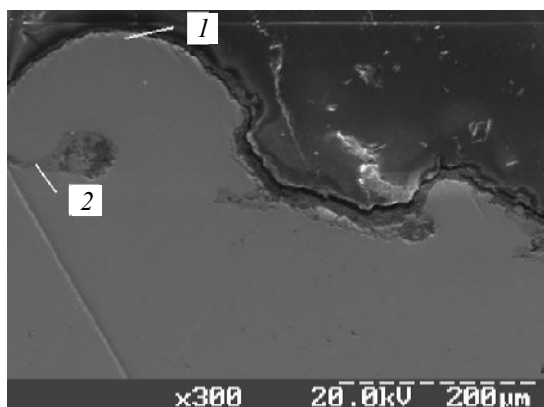
На рис. 4 представлены зависимости объемного износа образца Fe от числа оборотов цилиндра. Оплавление поверхностного слоя и его легирование приводят к снижению износа материала как минимум в 2 раза при глубине изношенного слоя $\approx 12 \div 15$ мкм.

На рис. 5, а представлено изображение поперечного шлифа образца Fe, оплавленного плазменной струей. В середине образца, где имеется выступ, поверхность (с учетом угла наклона косо шлифа образца) оплавлена на глубину $75 \div 90$ мкм. На рис. 5, б, в с другим увеличением приведено изображение отдельных участков поперечного шлифа в оплавленной области. Для этих участков был проведен микроанализ, который показал, что на поверхности наряду с Fe в небольших концентрациях присутствуют Co, W, Mo и Cr. В разных точках модифицированного слоя Fe (рис. 5) основными элементами в оплавленном слое являются: W — $3,1 \div 4,2$ ат.% (концентрация Cr и Mo в отдельных точках составляет не-

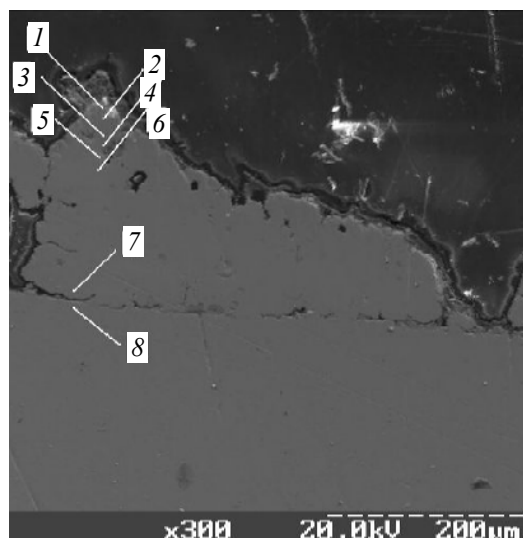
сколько процентов — это неконтролируемая примесь, захваченная плазменной струей со стенок ствола плазмотрона и камеры), $Co \approx 0,4$ ат.%, а также Fe — основа. Кислород, азот и углерод не обнаружены.



a



б



в

Рис. 5. Изображение поперечного шлифа оплавленного слоя Fe (10 импульсов) с различным увеличением:
 а — 2 мм; б — 200 мкм; в — 200 мкм
 (другой участок шлифа)

На рис. 6 представлено изображение поверхности Fe, оплавленного плазменной струей, после испытаний на изнашивание. При большом увеличении (рис. 6, в) видно, что после изнашивания на поверхности обнаруживаются ямки диаметром $2 \div 8$ мкм.

Измерения нанотвердости показали, что после оплавления плазменной струей числом импульсов ≥ 10 на отдельных участках поперечного (косого) шлифа в оплавленной области регистрируется высокая твердость ($\approx 7,9$ ГПа). Эти небольшие области ($0,7 \div 5,0$ мкм) содержат карбиды вольфрама и/или сложный карбид Fe_6W_6C , а также, судя по элементному составу поверхностного слоя, возможно, в очень малых количествах оксикарбид вольфрама.

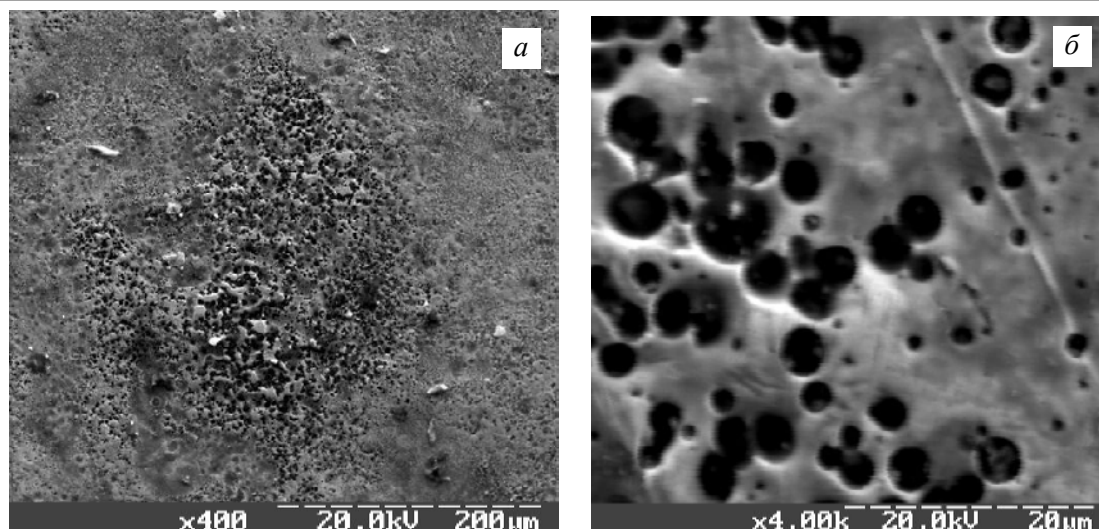


Рис. 6. Изображение поверхности оплавленного образца Fe после изнашивания с различным увеличением: *a* — 200 мкм; *б* — 20 мкм

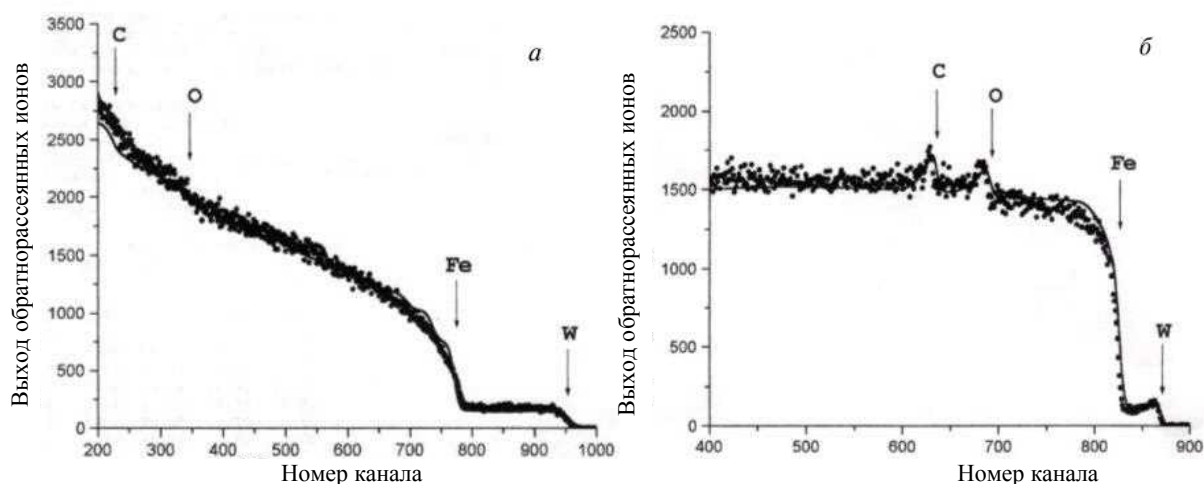


Рис. 7. Энергетические спектры резерфордского обратного рассеяния ионов: *a* — гелий; *б* — протоны (образец железа, оплавленный плазменной струей в три прохода после изнашивания)

На рис. 7 представлены спектры обратного рассеяния ионов, полученные с образца Fe, оплавленного плазменной струей, после изнашивания. Зарегистрирована высокая ($\approx 1,2$ ат.%) концентрация W, т. е. в результате плавления и легирования W, а также в момент обработки плазменной струей и при последующем трении, происходит массоперенос W на глубину ≈ 70 мкм.

Закключение. Показано, что воздействие плазменной струи на Fe приводит к оплавлению его поверхностного слоя на глубину $40\div 60$ мкм. Происходит легирование этого слоя элементами эродирующего электрода (W, Co) с образованием мелкодисперсных карбидов в тонком приповерхностном слое за счет насыщения C, O из атмосферы воздуха. Эти факторы приводят к увеличению микротвердости по сравнению с исходным состоянием и снижению износа железа.

Работа финансировалась по проекту ISTC K-1189.

Авторы признательны сотрудникам Сумского института модификации поверхности Ю. А. Кравченко, В. С. Кшнякину, А. П. Павленко, С. Н. Дуб, а также А. П. Кобзеву (Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Московская обл.).

Обозначения

Q — удельная тепловая мощность тока; σ — проводимость; E — напряженность электрического поля; H — расстояние от эродирующего электрода до поверхности изделия; M — число Маха; R — универсальная газовая постоянная; T — температура струи; μ — молярная масса газа; d_c — диаметр сопла плазмотрона; V — скорость течения плазменной струи; c_0 — скорость звука в газе; l_w — длина волны периодической структуры; l — длина межэлектродного зазора; ξ — показатель адиабаты; J — плотность

электрического тока в плазменной струе; C — емкость конденсатора; $U_{\text{зар}}$ — напряжение на обкладках конденсаторной батареи; L — индуктивность в цепи разряда; h — глубина упрочненного слоя; W — объемный износ; N — число оборотов.

Литература

1. Погребняк А. Д., Кульментьева О. П., Кшнякин В. С. и др. Физико-химическое состояние покрытия из нержавеющей стали 316L, нанесенного на подложку из малоуглеродистой стали SS400 // Физика металлов и металловедение. — 2004 (47), № 5, 44—2
2. Погребняк А. Д., Тюрин Ю. Н. Модификация свойств материалов и осаждение покрытий с помощью плазменных струй // Успехи физических наук. — 2005 (165), № 5, 514—543
3. Кадыржанов К. К., Комаров Ф. Ф., Погребняк А. Д. и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. — М.: Изд-во МГУ. — 2005
4. Misaelides P., Noli F., Tyurin Yu. N. et al. Application of ion beam analysis to the characterization of protective coating prepared by plasma detonation techniques on steel samples // Nucl. Instrum. & Meth. — 2005 (240), 371—375
5. Misaelides P., Hadridimitrou A., Noli F. et al. Preparation, characterization and corrosion behavior of protective coating on stainless steel deposited by plasma detonation // Surf. Coat. Technol. — 2004 (180—181), 290—296
6. Погребняк А. Д., Василюк В. В., Кравченко Ю. Н. и др. Дуплексная обработка никелевых сплавов, нанесенных на подложку из стали // Трение и износ. — 2004 (25), № 4, 71—78
7. Погребняк А. Д., Рузимов Ш. М., Кульментьева О. П. и др. Характеристики и свойства покрытий на основе Ni-Cr и Co-Cr после обработки концентрированными потоками энергии // Физическая инженерия поверхности. — 2005 (3), №3—4, 157—184
8. Tyurin Yu. N., Pogrebnyak A. D. Advances in the development of detonation technologies and equipment for coating deposition // Surf. Coat. Technol. — 1999 (111), 269—275
9. Тюрин Ю. Н. Совершенствование оборудования и технологий детонационного нанесения покрытий // Автоматическая сварка. — 1999 (5), 13—18
10. Бай Ши-и. Теория струй. — М.: Физматгиз. — 1960
11. Oliver W. C., Pharr G. M. An important technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Matter. Res. — 1992 (7), 1564—1583
12. Султанов М. А. Ударносжатая плазма в мощных импульсных разрядах. — Душанбе: Дониш. — 1981
13. Лебедев А. Д., Урюков Б. А. Импульсные ускорители плазмы высокого давления. — Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР. — 1990

Поступила в редакцию 01.12.06.

Pogrebnyak A. D., Bratushka S. N., Mikhailov A. D., Erdybaeva N. K., Kolishnichenko O. V., Kul'ment'eva O. P., and Tyurin Yu. N. **Physical and Chemical Properties of Fe by pulse plasma jet melted.**

Result of studies, which were performed using iron samples (0.08 zhf) treated by a pulsed plasma jet. A hard alloy WC-Co, which additionally doped the sample surface at the moment of melting of a surface iron layer, was used as an eroding electrode. In the surface layer we found $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ carbides of small dimension ranges and $\alpha\text{-Fe}$, Co and $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$. W concentration in the surface (micro- and nanocrystal) layer reached 8.5 at.%. Co concentration changed from 16 to 32 at.%. We also found that friction wear resistance increased be a factor of three, nano- and microhardness was minimum 2.0 GPa to 7.9 GPa.