

УДК 621.793:621.891

ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ Ni—Cr—B—Si—Fe/WC—Co—Cr ДО И ПОСЛЕ ОПЛАВЛЕНИЯ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕЙ

А. Д. ПОГРЕБНЯК^{а,б+}, С. Н. БРАТУШКА^{а,б}, М. В. ИЛЯШЕНКО^{а,б}, Н. А. МАХМУДОВ^в,
О. В. КОЛИСНИЧЕНКО^г, Ю. Н. ТЮРИН^г, В. В. УГЛОВ^д, А. В. ПШИК^{а,б}, М. В. КАВЕРИН^{а,б}

Разработан новый тип покрытия, представляющий собой механическую смесь двух разных порошков составов Ni—Cr—B—Si—Fe (ПГ-19Н-01) и WC—Co (твердый сплав). После нанесения покрытий из этой смеси полученный приповерхностный слой был оплавлен плазменной струей с эродирующим электродом из W. В результате дополнительной обработки покрытия плазменной струей обнаружено формирование новых фаз и перераспределение элементов в слое глубиной 45—60 мкм, а также изменение процентного соотношения сформировавшихся при осаждении покрытия фаз WC, α -CoCr, Co, Ni и Cr₃Ni₂ + γ -(Fe, Ni). Обнаружено перераспределение элементов в верхнем слое покрытия в результате оплавления плазменной струей. В результате этих процессов происходит изменение физико-механических свойств (твердости, модуля упругости) покрытия, а скорость его изнашивания уменьшается в несколько раз. Обнаружено, что с увеличением нагрузки на пирамиду Берковича модуль упругости покрытия уменьшается от 240 (при глубине индентирования 50 нм) до 175 ГПа (при 150 нм). Модуль упругости подложки из меди растет от 25 до 42 ГПа, соответственно. Твердость покрытия, рассчитанная по кривым нагружение—разгружение, составляет от 15,3 ГПа до 10,6 ГПа (при увеличении нагрузки на индентор). Наименьший износ материала обнаружен у образцов с покрытием, оплавленным плазменной струей в три прохода.

Ключевые слова: плазменные покрытия, физико-химические свойства, упрочнение, оплавление, твердость, модуль упругости, скорость изнашивания.

Введение. Использование защитных покрытий для улучшения механических и физико-химических свойств металлов и сплавов является в настоящее время актуальным направлением материаловедения. Из работ [1—6] известно, что покрытия из ПГ-19Н-01, ПГ-10Н-01, ПГАН-33 (на основе Ni—Cr и других добавок, таких как Si, B, Fe, W, Mo) используются для защиты изделий из стали [7—10]. Это позволяет увеличить твердость, износостойкость и коррозионную стойкость после оплавления покрытия электронным пучком или плазменной струей (см., например, [10]). Ранее были проведены исследования [7—13] покрытий на основе Ni—Al, Al—Co, Al—Mg—Cu, Al₂O₃, Al₂O₃ + Cr₂O₃, WC—Co, Cr₃C₂—Ni и др., которые выполняют защитные функции для изделий из сталей и сплавов, что подтверждается авторами работы [14]. В качестве методов осаждения покрытий использовали детонацию, плазмо-детонацию, комбинацию методов, например, детонацию с последующим оплавлением поверхностного слоя [14—15].

В работах [16—18] показано, что сплавы на основе Ni—Cr (Mo, Fe, Cu и др.) обладают хорошими антикоррозийными свойствами, в частности, в растворах кислот HCl, H₂SO₄, HNO₃ + HF₄ и др. как при комнатных, так и при повышенных температурах. Никель обладает способностью растворять в большом количестве легирующие элементы, в том числе такие как Cr, Mo, Fe, Cr + Mo, Cu. В этих же работах (см. [16—18]) показано, что хром в никелевых сплавах, а молибден в никель-

а Сумский государственный университет. Украина, 40030, г. Сумы, ул. Римского-Корсакова, 2.

б Сумский институт модификации поверхности. Украина, 40030, г. Сумы, ул. Кирова, 160.

в Самаркандский филиал Ташкентского университета информатики. Узбекистан, г. Самарканд.

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

д Белорусский государственный университет. Беларусь, 220030, г. Минск, просп. Независимости, 4.

+ Автор, с которым следует вести переписку. e-mail: apogrebnyak@simp.sumy.ua.

молибденовых тормозят активное растворение их никелевой основы, причем хром обеспечивает ее пассивность, а молибден — затрудняет. Именно вследствие таких свойств Ni—Cr(Mo) сплавы устойчивы в кислотных средах, и именно поэтому их использование для защиты металлов от изнашивания и коррозии остается актуальным.

Цель работы — исследование структуры, и физико-механических и триботехнических свойств покрытий, полученных на основе смеси двух порошков Ni—Cr—B—Si—Fe/WC—Co, нанесенных с помощью высокоскоростной плазменной струи путем использования детонационной и плазменно-детонационной технологий.

Следует отметить целый цикл работ, авторы которых использовали плазменную обработку для упрочнения [21—22] и, более того, для перемешивания в жидкой или твердой фазе пленок, нанесенных до оплавления [23—25]. К сожалению, данные технологии применялись только для научных исследований и в технологических процессах не задействованы.

Методы нанесения и анализа свойств покрытий. В качестве подложек были приготовлены пять серий образцов из стали 3 и технической меди (99,98 Cu) по семь образцов в каждой серии.

Для нанесения покрытий использовали механическую смесь двух порошковых материалов: ПГ-19Н-01 (Ni, Cr — 8—14 об.%; В ≈ 2 об.%; Si ≈ 2,5—3,0 об.%; Fe > 5 об.%) и WC—Co с размерами частиц 28—63 для ПГ-19Н-01 и 42—65 мкм для WC—Co. Содержание порошков ПГ-19Н-01 и WC—Co в исходной смеси составляло 70 и 30%, соответственно. Нанесение покрытия проводили на плазмотроне “Impulse-6” со следующими параметрами: расход порошка ≈ 23 г/мин, частота следования импульсов 4 Гц, емкость конденсаторных батарей 800 мкФ. Расстояние до образца составляло 55 мм, а скорость перемещения образцов — 380 мм/мин. Повторное оплавление поверхностного слоя покрытий осуществляли плазменной струей без порошка при расстоянии от среза сопла до образца 45 мм. Скорость перемещения образца составляла 300 мм/мин. В качестве материала электрода использовали вольфрам. В качестве материала эродирующего электрода применяли WC. Толщина покрытия составляла не менее 150 мкм.

Для анализа были использованы следующие методы: резерфордское обратное рассеяние ионов He⁺ (2,035 МэВ) и ионов с энергией 2,012 МэВ, растровая электронная микроскопия с микроанализом (Selmilc, Украина). В качестве эталона для анализа легких элементов был взят образец графита. Для фазового анализа применяли метод дифракции рентгеновских лучей, реализованный на дифрактометре ДРОН-3 (Россия), а также метод скользящих рентгеновских лучей под углом 0,5°. Для измерения твердости использовали прибор Nanoindentor-II с трехгранной пирамидкой Берковича (MTS Systems Corp., США). В процессе испытаний с высокой точностью регистрировали зависимость перемещения вершины индентора Берковича от нагрузки. Точность измерения глубины отпечатка составляла ≈ 0,04 нм, точность измерения нагрузки на индентор — ±75 нН. Прибор выполняет около трех замеров нагрузки и перемещения в секунду. При каждом испытании индентор нагружали (разгружали) три раза, каждый раз до более высокой нагрузки, которая не превышала 5 мН при глубине 150 нм. Твердость определяли по глубине отпечатка под нагрузкой после испытаний, модуль упругости — из анализа кривой разгрузки [19]. Параметры шероховатости поверхности покрытий R_a и R_z измеряли при помощи профилометра TR 220.

Для анализа состава покрытия и измерения твердости из обработанных образцов были приготовлены поперечные шлифы. Испытания на износостойкость проводили на приборе СМТС-2 (Украина) по схеме плоскость—цилиндр при нагрузке 1 Н и скорости скольжения 4 мм/с в среде технического вазелина. Контртело изготавливали из сплава WC—8% Co. Объемный износ измеряли взвешиванием образцов через каждые 500 циклов (оборотов цилиндра). Общее число циклов при испытаниях не превышало 10⁴ [13, 15].

Результаты эксперимента и их обсуждение. На рис. 1 приведены фрагменты дифрактограмм, полученных для образцов с покрытием из Ni—Cr—B—Si—Fe/WC—Co после нанесения покрытия (а) и после оплавления его плазменной струей (б). Как видно из сравнения дифрактограмм, в случае оплавления покрытия в нем появляется фаза γ-(Fe, Ni) и меняется соотношение интенсивностей других фаз (WC, α-CoCr, Ni, Co, Cr₃Ni₂).

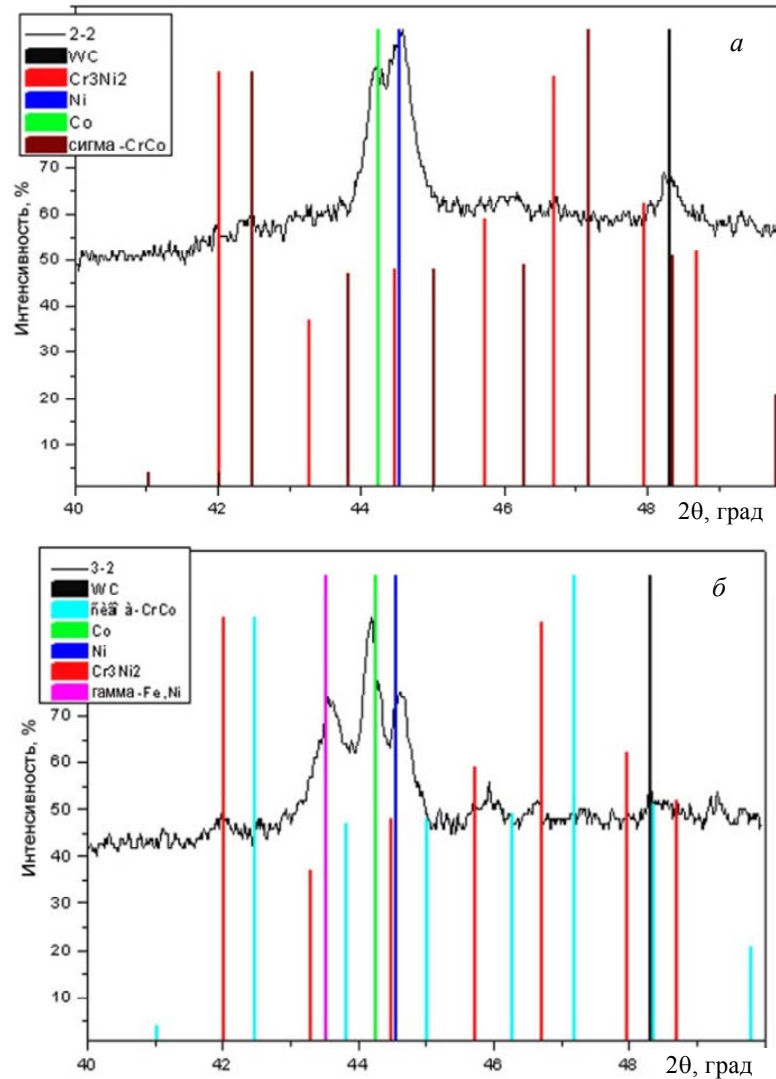


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм, полученных на образце с покрытием состава Ni—Cr—B—Si—Fe/WC—Co до (а) и после (б) его оплавления плазменной струей

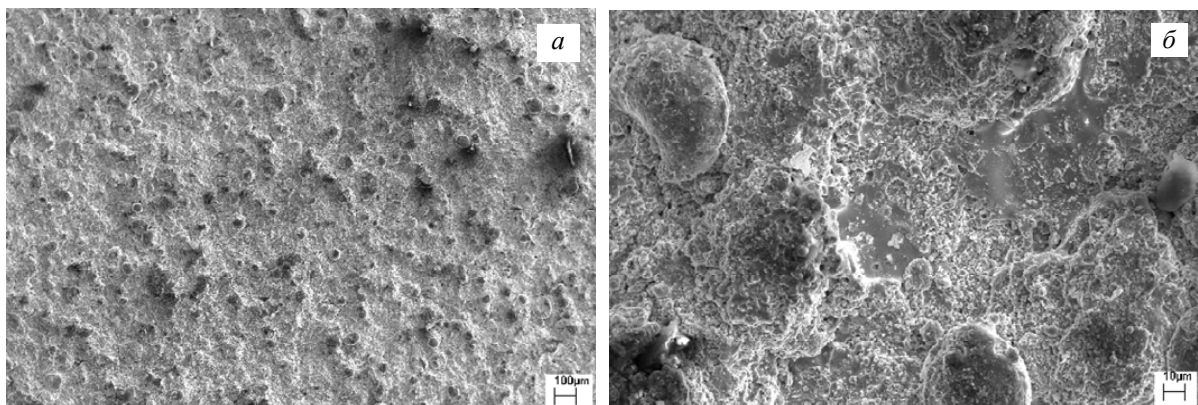


Рис. 2. РЭМ-изображения участка покрытия Ni—Cr—B—Si—Fe/WC—Co, нанесенного на полочку из стали 3 детонационным способом, полученные при увеличении $\times 100$ (а) и $\times 1000$ (б)

На рис. 2 приведены РЭМ-изображения поверхности покрытия (без дополнительного оплавления плазменной струей). На поверхности наблюдается типичный рельеф: высокая шероховатость обусловлена присутствием частиц порошка, деформированных за счет динамического удара и оплавления в плазменной струе. Параметры шероховатости поверхности покрытия R_a и R_z после

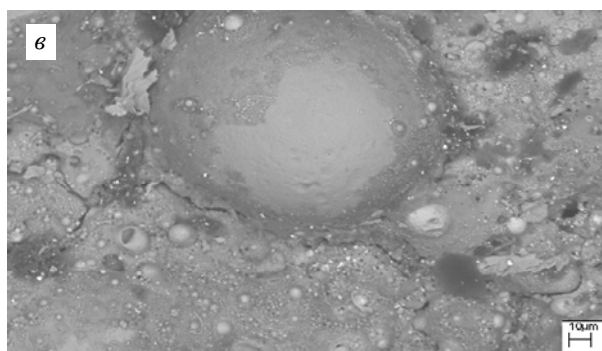
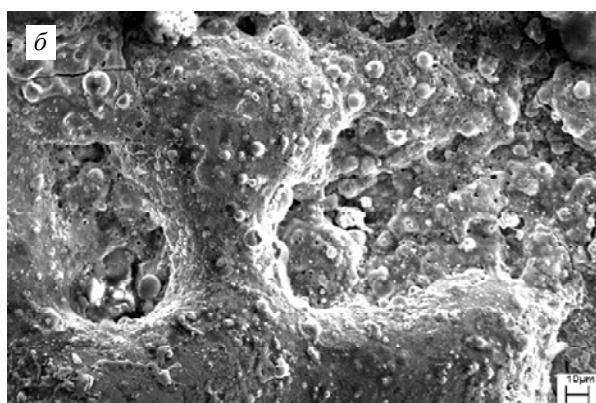
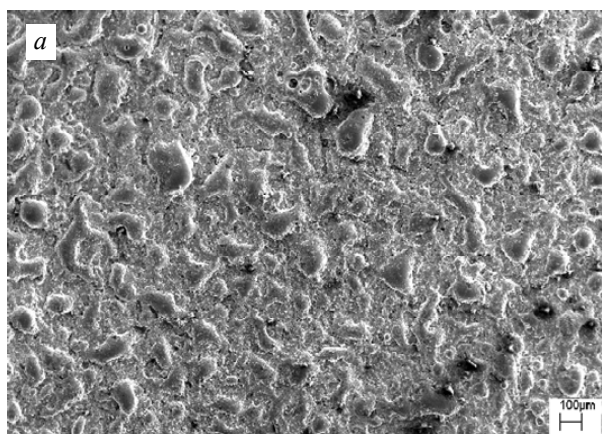


Рис. 3. РЭМ-изображения участка покрытия Ni—Cr—B—Si—Fe/WC—Co, нанесенного на сталь 3 детонационным способом, полученные после оплавления плазменно-детонационной струей на глубину 40–60 мкм при увеличении $\times 100$ (а) и $\times 1000$ (б) и в элементном контрасте (в)

микроанализа участков поверхности, отмеченных точками на рис. 4. Видно что, наибольшая концентрация элементов (Ni $\approx 76\%^*$; Cr $\approx 13\%$; W $\approx 3,56\%$; Si $\approx 2,6\%$; Fe $\approx 3\%$; Co $\approx 0,9\%$) наблюдается вблизи поверхности (точка 1 на рис 4; рис. 5, а). В области точки 2 концентрация элементов меняется (рис. 5, б): уменьшается содержание никеля ($\approx 58,6\%$), содержание Cr увеличивается до 19,98%, Co — до $\approx 3,21\%$, а содержание W увеличивается до 9,71%; при этом Si $\approx 2,31\%$; Fe $\approx 4\%$; C $\approx 1,1\%$.

Вблизи межфазной границы покрытие—подложка (точка 3 на рис 4; рис. 5, в) концентрация элементов, входящих в состав порошков, также меняется: Ni $\approx 25\%$; Cr $\approx 8,77\%$; W $\approx 7,06\%$; Co $\approx 1,85\%$; Fe $\approx 1,55\%$; Al $\approx 1,42\%$; Si $\approx 0,84\%$. В то же время, концентрация Cu составляет уже

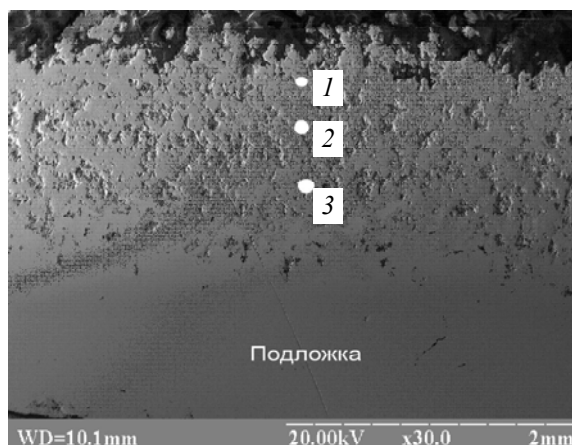


Рис. 4. Изображение участка шлифа, сделанного под углом 15° для медного образца с покрытием Ni—Cr—B—Si—Fe/WC—Co, нанесенным на него детонационным способом. Точками показаны участки проведения микроанализа

осаждения составляли, соответственно, 29 и 32 мкм, а в результате повторного оплавления они уменьшились до 18 и 19 мкм, соответственно. По-видимому, выступы рельефа до оплавления — это частицы твердого сплава, т. е. температура их плавления значительно выше температуры плавления ПГ-19Н-01. В результате дополнительного воздействия плазменной струей частиц порошка на поверхности не обнаружено. Частицы порошка или области, выступающие над поверхностью, расплавляются, и шероховатость поверхности уменьшается на $\approx 30\%$. При этом происходит перераспределение элементов в покрытии (рис. 3, а, б).

Микроструктура поперечного среза покрытий представлена на рис. 4. Видно, что граница покрытия с подложкой имеет “волнистый” характер и не содержит пустот или раковин, что свидетельствует о хорошей адгезии покрытия к подложке.

На рис. 5 представлены результаты микроанализа

* Здесь и далее, если не оговорено иное, мас. %

≈ 50%, а в подложке — около 100%. В силу того, что подложка из меди более пластична по сравнению с покрытием, адгезия между ней и покрытием очень высока.

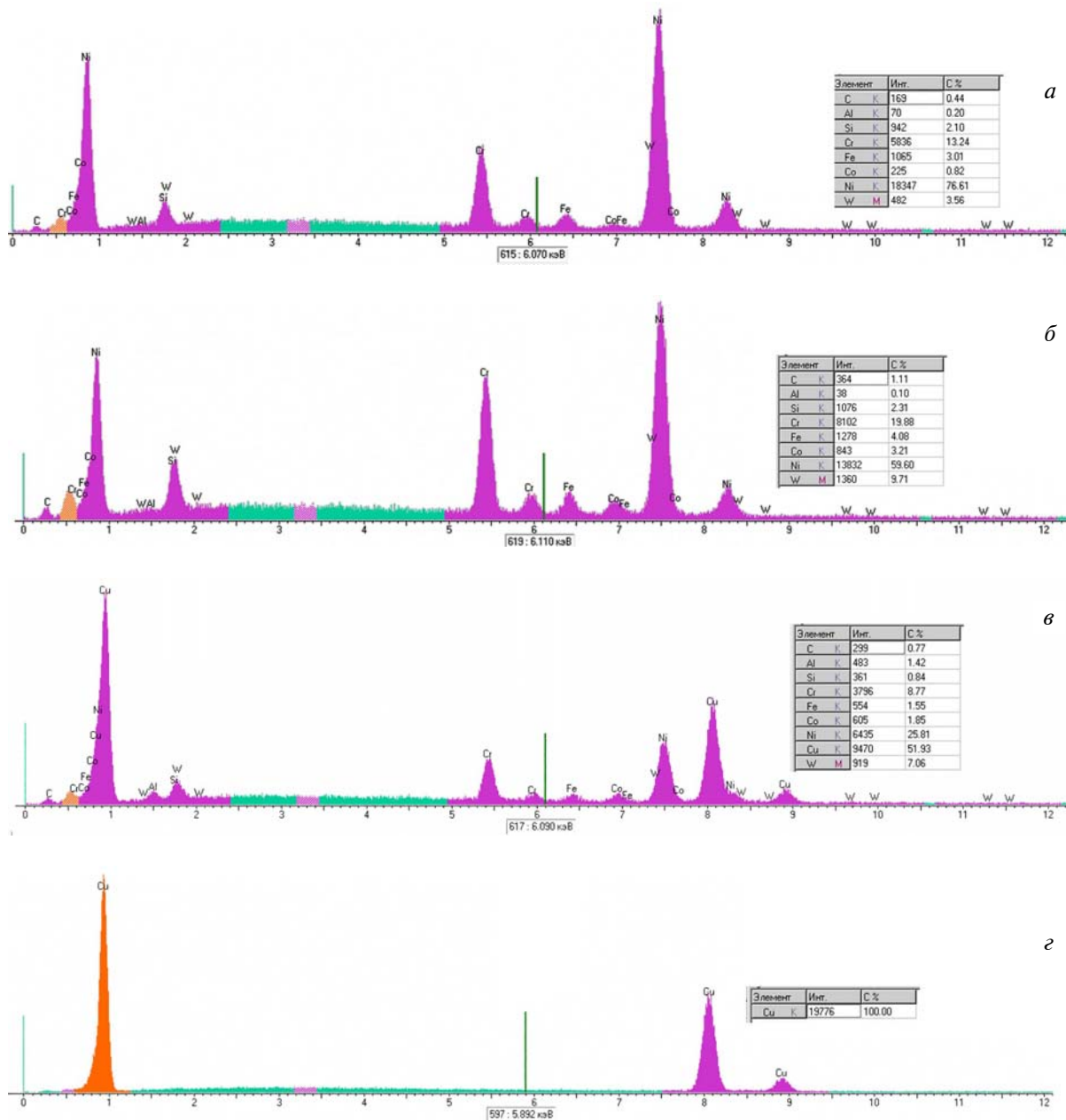


Рис. 5. Рентгеновские энергодисперсионные спектры, полученные на шлифе, показанном на рис. 4: а–в — точки 1–3, соответственно; г — медная подложка

На рис. 6 показано распределение элементов по глубине покрытия (поперечный шлиф). Как видно из приведенных профилей, в состав покрытия входят С, W, Co, Cr, Ni и O. В покрытии обнаружена достаточно большая концентрация кислорода, что свидетельствует о высокой окисляемости порошка в исходном состоянии.

На рис. 7 представлены результаты элементного анализа по глубине (косой шлиф) с разных участков покрытия Ni—Cr—B—Si—Fe/WC—Co—Cr, полученные методом резерфордского обратного рассеяния. Видно, что в приповерхностном слое покрытия происходит перераспределение примеси WC и Co от 34 до 20 ат. % при увеличении концентрации Fe и Cu.

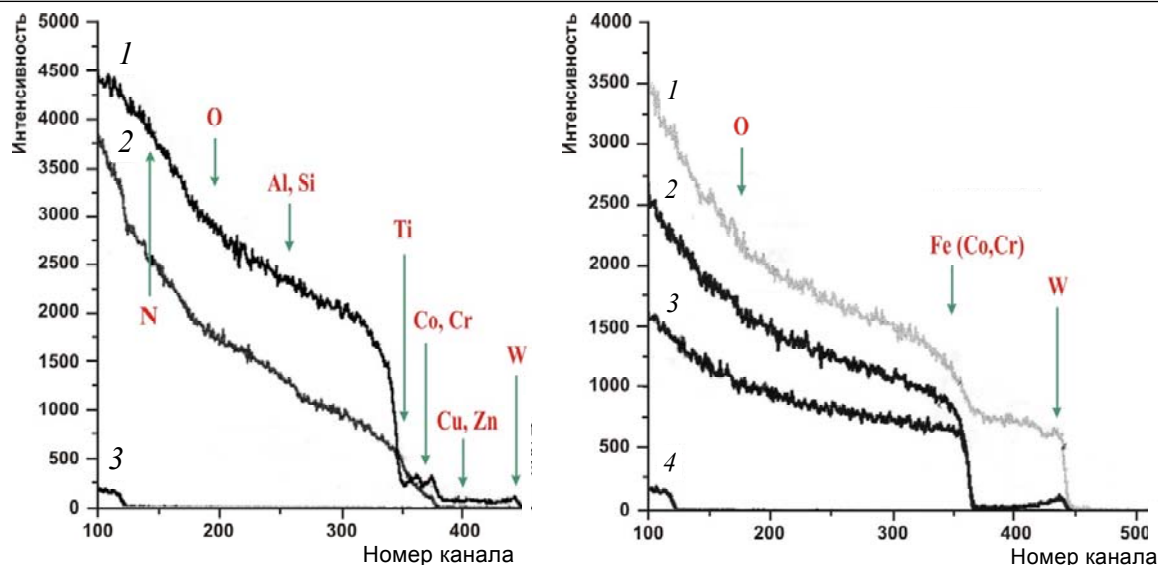


Рис. 6. Энергетические спектры обратного рассеяния ионов ${}^4\text{He}^+$ с энергией 2,21 МэВ, полученные на образцах с покрытием Ni—Cr—B—Si—Fe/WC—Co—Cr после осаждения (1) и оплавления плазменной струей в один проход (2). Для сравнения приведен эталон для С (3)

Рис. 7. Энергетические спектры обратного рассеяния ионов ${}^4\text{He}^+$ с энергией 2,21 МэВ, полученные на образцах с покрытием Ni—Cr—B—Si—Fe/WC—Co—Cr после осаждения (1), оплавления плазменной струей в три прохода (2) и оплавления плазменной струей с более высокой энергией в один проход (3). Для сравнения приведен эталон для С (4)

На рис. 8 приведены зависимости твердости и модуля упругости подложки и покрытия от глубины вдавливания индентора. Наблюдается уменьшение модуля упругости покрытия при увеличении d , а модуль упругости подложки возрастает с 20 до 42 ГПа. Твердость подложки с увеличением нагрузки на индентор возрастает, а твердость покрытия снижается.

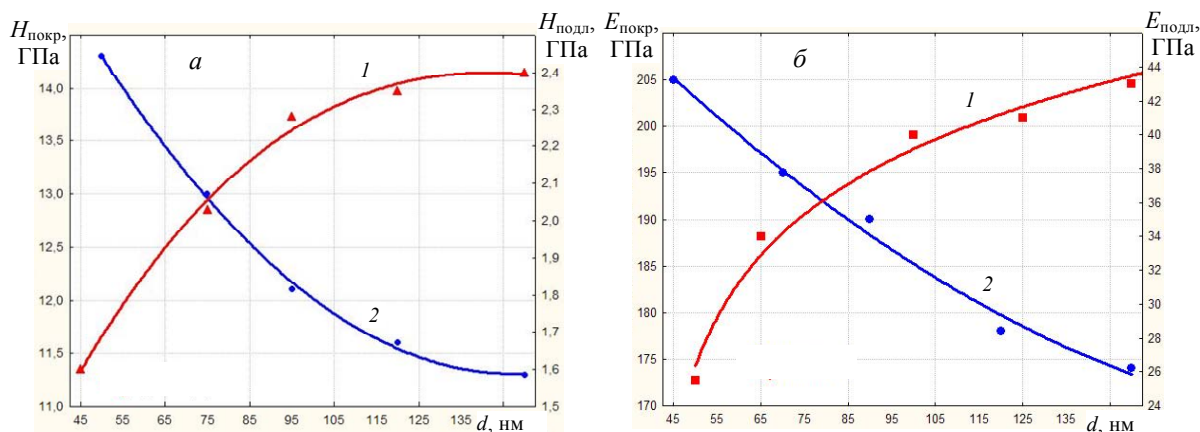


Рис. 8. Зависимости твердости (а) и модуля упругости (б) подложки из технической меди (1) и покрытий Ni—Cr—B—Si—Fe/WC—Co—Cr на ней (2). Покрытия оплавлены плазменной струей в три прохода при режимах, аналогичных режимам для образцов, спектры которых показаны на рис. 7

Рис. 9 показывает зависимость износа покрытий от числа оборотов при трении цилиндра по плоскости. Наименьший износ материала наблюдается для комбинированного покрытия из Ni—Cr—B—Si—Fe/WC—Co—Cr, оплавленного плазменной струей. Это объясняется, по-видимому, чередованием участков карбидов типа W_2C с двумя фазами (менее твердыми), а также перераспределением элементов в покрытии.

Заключение. Исследованы структура, элементный состав и износ покрытия из Ni—Cr—B—Si—Fe/WC—Co, нанесенного на подложку из стали 3 и меди. В нанесенном детонационным способом покрытии обнаружены следующие фазы: WC, $\alpha\text{-CrCo}$, Co, Ni, Cr_3Ni_2 , а после оплавления покры-

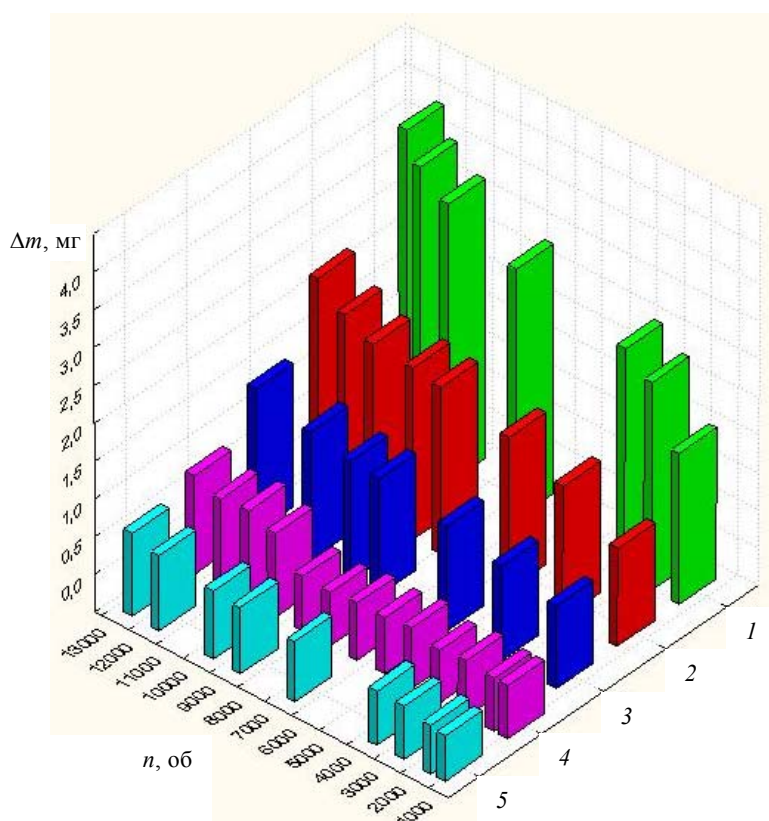


Рис. 9. Гистограммы износа подложки из стали 3 (1) и покрытий WC—Co—Cr (2), Ni—Cr—B—Si—Fe (3), Ni—Cr—B—Si—Fe/WC—Co—Cr (4) и Ni—Cr—B—Si—Fe/WC—Co—Cr, оплавленного плазменной струей (5)

тия плазменной струей на глубину 40—60 мкм формируется дополнительная фаза γ -(Fe, Ni). Твердость покрытия из комбинации порошков ПГ-19Н-01 и WC—Co в соотношении 70 и 30% составляет 15,3 ГПа. Таким образом, покрытия, полученные из смеси порошков ПГ-19Н-01 (Ni—Cr—B—Si—Fe) и WC—Co с помощью детонационной технологии, имеют более чем в два раза высокую твердость, чем покрытия из ПГ-19Н-01. При этом износ покрытия, полученного по разработанной технологии, уменьшается в 3,7 раза по сравнению с оплавленным покрытием из ПГ-19Н-01.

Работа была частично финансирована по проекту К-1198 МНТЦ и программе “Наносистемы, наноматериалы и нанотехнологии” НАН Украины. Авторы признательны Ю. В. Шестакову и О. П. Кульментьевой за содействие в проведении экспериментов, а также С. Н. Дубу за помощь в измерении твердости и модуля упругости.

Обозначения

2θ — угол дифракции; $H_{\text{покр}}$ — твердость покрытия; $H_{\text{подл}}$ — твердость подложки; d — глубина вдавливания индентора; $E_{\text{покр}}$ — модуль упругости покрытия; $E_{\text{подл}}$ — модуль упругости подложки; Δm — массовый износ покрытия; n — число оборотов при трибоиспытаниях.

Литература

1. Misaelides P., Hatzidimitou A., Noli F. et al. Preparation, Characterization, and Corrosion Behavior of Protective Coatings on Stainless Steel Deposited by Plasma Detonation // Surf. and Coat. Tech. — 2004 (180—181), 290—296
2. Погребняк А. Д., Василюк В. В., Алонцева Д. Л. и др. Эффект облучения электронным пучком на структуру и свойства никелевого сплава, нанесенного плазменной струей // ЖТФ. — 2004 (30), № 2, 164—167

3. **Погребняк А. Д., Кульментьева О. П., Кшнякин В. С. и др.** Физико-химическое состояние покрытия из стали 316L, нанесенного на подложку из малоуглеродистой стали SS-400 // Физика металлов и металловедение. — 2004 (24), № 5, 44—52
4. **Погребняк А. Д., Василюк В. В., Кравченко Ю. Н. и др.** Дуплексная обработка никелевого сплава, нанесенного на подложку из стали 3 // Трение и износ. — 2004 (25), № 1, 71—78
5. **Погребняк А. Д., Базыль Е. А., Свириденко Н. В.** Эффект облучения электронными и ионными пучками на физико-механические свойства титановых сплавов // Успехи физики металлов. — 2004 (5), 257—281
6. **Погребняк А. Д., Кравченко Ю. Н., Василюк В. В. и др.** Структура и свойства порошкового покрытия на основе Ni—Cr после плавления концентрированными потоками энергии // Физика и химия обработки материалов. — 2005, № 11, 35—41
7. **Погребняк А. Д., Ильяшенко М. В., Кульментьева О. П. и др.** Структура и свойства твердого сплава, нанесенного на твердую подложку с помощью импульсно-плазменных технологий // ЖТФ. — 2001 (71), вып. 7, 111—118
8. **Pogrebnyak A. D., Bratushka S. N., Boyko V. I. et al.** A Review of Mixing Processes in Ta/Fe and Mo/Fe Systems Treated by High Current Electron Beams // Nucl. Instrum. and Meth. — 1998 (B145), 373—390
9. **Pogrebnyak A. D., Gritsenko V. P., Pogrebnyak N. A. et al.** Electron-Beam-Induced Modification of Stoichiometry and Acceleration of Titanium Diffusion in Al₂O₃/Al/C Structures // Tech. Phys. — 2006 (32), no. 5, 1060—1063
10. **Pogrebnyak A. D., Rusimov Sh. M., Alontseva D. L. et al.** Structure and Properties of Coatings on Ni Base Deposited Using a Plasma Jet before and after Electron Beam Irradiation // Vacuum. — 2007 (81), issue 10, 1243—1251
11. **Погребняк А. Д., Тюрин Ю. Н.** Модификация свойств материалов и осаждение покрытий с помощью плазменных струй // УФН. — 2005, № 5, 514—543
12. **Погребняк А. Д., Кульментьева О. П., Русаков В. С. и др.** Характеристики и свойства защитных покрытий на основе Ni—Cr и Co—Cr после обработки концентрированными потоками энергии // Физическая инженерия поверхности. — 2005 (3), вып. 3—4, 137—184
13. **Кадыржанов К. К., Комаров Ф. Ф., Погребняк А. Д. и др.** Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. — М.: Изд-во МГУ. — 2005
14. **Новиков И. И., Розин К. Н.** Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. — М.: Металлургия. — 1990
15. **Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д.** Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев. — Харьков: Изд-во ХНУ. — 2007
16. **Свиштунова Т. В.** Коррозионно-стойкие сплавы для сред особо высокой агрессивности // Металловедение и термическая обработка металлов. — 2005, № 8, 36—42
17. **Friend W. Z.** Corrosion of Nickel and Alloys. — New-York: Wiley. — 1980 (14)
18. **Шиemiев А. П., Свиштунова Г. В.** Коррозионно-стойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы: Справочник. — М.: Интернет инжиниринг. — 2000
19. **Дуб С. Н., Новиков Н. В.** Испытание твердых тел на твердость // Сверхтвердые материалы. — 2004, № 6, 16—33
20. **Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д. и др.** Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: Учебное пособие. — Харьков: Изд-во ХНУ. — 2009
21. **Анищик В. М., Углов В. В., Злоцкий С. В.** Градиентные покрытия Ti—Cr—N: структура и механические свойства // Перспективные материалы. — 2004, № 2, 60—64
22. **Углов В. В., Черенда Н. Н., Анищик В. М. и др.** Структура и состав покрытий, сформированных при обработке материалов компрессионными плазменными потоками // Физика и химия обработки материалов. — 2005, № 4, 28—32
23. **Грибков В. А., Григорьев Ф. И., Калинин Б. А., Якушин В. Л.** Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. — М.: Изд. дом “Круглый год”. — 2001

24. **Калин Б. А., Якушин В. Л., Польский В. И.** Создание градиентного структурно-фазового состояния в металлических материалах при обработке потоками импульсной плазмы // Матер. науч.-практич. конф. “Новые градиентные и слоистые композиты”. — М. — 2006, 81—83
25. **Якушин В. Л., Калин Б.А. и др.** Влияние обработки потоками высокотемпературной импульсивной плазмы на коррозионную стойкость сталей в различных агрессивных средах // Инженерная физика. — 2007, № 4, 49—57

Поступила в редакцию 01.07.10.