

04;05;10;11

Структура и свойства покрытий из никелевого сплава после плавления электронным пучком

© А.Д. Погребняк, В.В. Василюк, Д.Л. Алонцева, Ю.А. Кравченко,
Ш.М. Рузимов, Ю.Н. Тюрин

Сумский институт модификации поверхности, Сумы, Украина
Восточно-Казахстанский государственный университет,
Усть-Каменогорск, Казахстан
Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан
Институт электросварки О.Е. Патона НАНУ, Киев, Украина

Поступило в Редакцию 26 июня 2003 г.

С помощью XRD, SEM с микроанализом (с дисперсией по энергии EDS) и тестов на измерение твердости, износа при трении и испытаний на стойкость к коррозии и силы адгезии, были исследованы образцы стали 3 с нанесенным на них покрытием из порошка ПГ-10Н-01 и ПГАН-33 (на основе никеля) высокоскоростной импульсной плазменной струей с последующим оплавлением покрытия и подложки электронным пучком. Обнаружено увеличение стойкости к износу при трении почти на порядок, значительный рост микротвердости в три раза по отношению к подложке и повышение коррозионной стойкости в кислотных средах. Показано, что существенное изменение служебных характеристик связано с изменением фазового состава, появлением мелкозернистой структуры, перераспределением элементов в покрытии и подложке и уменьшением пористости.

Развитие техники, а также создание новых машин и агрегатов для работы на сверхвысоких скоростях при высоких температурах и давлениях ужесточают требования к конструкционным материалам. Одним из наиболее современных методов получения таких материалов являются комбинированные (дуплексные, триплексные) методы обработки сплавов [1–3]. Известно, что сплавы на основе Ni по-прежнему считаются перспективными материалами [4]. В последнее время нашли широкое применение высокоскоростные импульсные плазменные струи для нанесения покрытий из тугоплавких материалов: керамики, металлокерамики [5–9], что дает возможность получать достаточно хорошего

качества покрытия и развивать при этом высокую производительность [7–10]. Однако имеются нерешенные проблемы, такие как наличие пористости в покрытии от 0.5 до 1.5%, окисление верхней и межфазной поверхности. Для решения этих вопросов используют, например, обработку высокоточными электронными и ионными пучками, потоками плазмы, которые позволяют оплавливать верхний слой покрытия, залечивать поры и изменить элементный состав, т.е. усилить процессы массопереноса. Таким образом, целью данной работы было нанесение покрытий из порошков ПГ-10Н-01 (основа Ni, В — 2.8–3.4%, С — 0.6–1%, Si — 4.0–4.5%, Cr — 19–20%, Fe — 4.0–4.5%) и ПГАН-33 (Cr ~ 24%, Mo ~ 4%, Si ~ 2%, W = 1%, B ~ 1.5%, остальное Ni, в этом порошке нет Fe) с помощью высокоскоростной импульсной струи и с последующей обработкой электронным пучком в режиме полного плавления, а также исследование структуры и свойств этого покрытия.

Использовали образцы из стали 3 размером $100 \times 20 \times 3.4$ mm, на поверхность этих образцов с двух сторон после пескоструйной обработки наносили покрытие толщиной около 45–50 μm (за один проход) на установке „Импульс 5“ с параметрами: частота 4 Hz, длительность импульса 3 ms. В качестве эродирующего (испаряющегося) электрода использовали сплав Mo и Ta (два режима обработки). Плотность мощности за один импульс достигала $(5.8–6) \cdot 10^6$ W/cm². После этого покрытие обрабатывали электронным пучком на установке У-212 (институт электросварки им. Е.О. Патона): напряжение 30 kV, плотность тока до 30 mA/cm², амплитуда осцилляции пучка 15 и 30 mm, в режиме плавления, причем плотность энергии подбирали таким образом, чтобы полностью проплавить покрытие и часть подложки. После этого образцы разрезались на отдельные части для различных испытаний.

В экспериментах были использованы растровый электронный микроскоп (SEM) РЭММА 102 (Selmi, Sumy, Ukraine) с использованием Si (Li)-детектора. Качественный и количественный микроанализ поверхностного слоя выполнялся на рентгеновском волновом спектрометре WDS-2. Использовался также рентгеновский дифрактометр ДРОН-2 в кобальтовом излучении для XRD анализа. Для измерения микротвердости использовали установку ПМТ-3 с алмазной пирамидкой Виккерса при нагрузке на индентор 20, 50 и 100 g. Измерение микротвердости проводили по косому шлифу в покрытии, переходном слое и в подложке. Для износа использовали машину трения, в качестве контртела

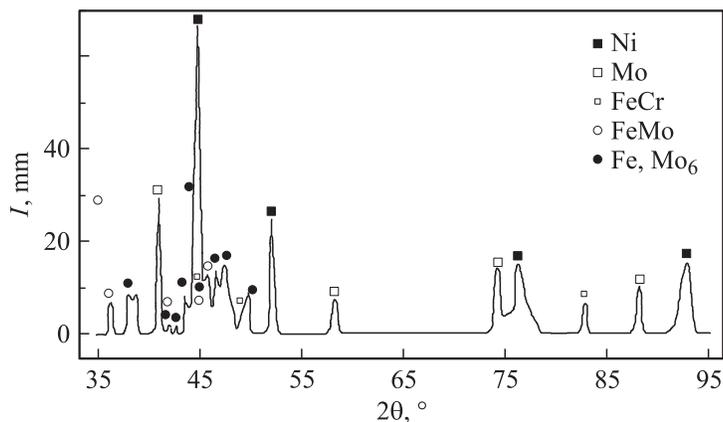


Рис. 1. Фрагменты рентгенограммы, измеренной для сплава на основе Ni после двойной обработки.

использовался палец диаметром 5 mm из закаленной стали ShH-15, а коррозионное испытание проводили в растворе 0.5 M серной кислоты при температуре 200–400°C [8].

На рис. 1 приведен фрагмент рентгенограммы покрытия, полученного после двойной обработки. Из анализа этой рентгенограммы было обнаружено, что покрытие состоит из многофазного соединения: имеется фаза FeCr (массовая доля около 15%), на поверхности имеются интерметаллидные соединения Fe_7Mo_6 и FeMo (12 и 4% от общего состава порошка), основным элементом является Ni (65%). Но решетка этого компонента сильно растянута, согласно расчетам, ее параметр равен 3.55 Å. Имеются также оксиды: Ni_2O_3 (9%) и, возможно, NiO (около 4%). Кроме того, после оплавления электронным пучком в состав поверхности входит Cr (65%), α -Fe (около 6%) и его окисел Fe_2O_3 (около 9%). Следует отметить, что Mo в исходном порошке не было, он внедрился в решетку покрытия из электрода, который был из Mo-сплава.

На рис. 2 представлено изображение поверхности покрытия после двойной обработки, в районе „тройной точки“. Как мы видим, шероховатость уменьшилась по всей облученной части образца, однако есть участки с очень большой шероховатостью, образованной за счет

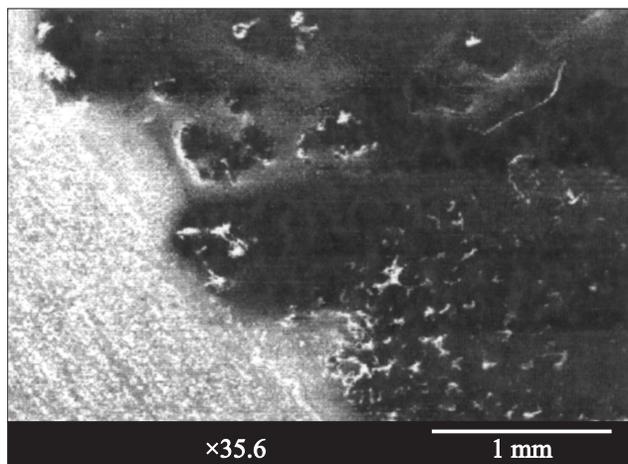


Рис. 2. Снимок, полученный с помощью SEM в районе „тройной точки“, косой шлиф, поверхность после нанесения покрытия и поверхность покрытия, оплавленная электронным пучком.

расплава. Есть участки с нерастворенными полностью частичками порошка (скорее всего, это участки из тугоплавких элементов и их карбидов). Анализ структуры шлифа покрытия после двойной обработки показал, что средний размер зерен уменьшается от сотен микрометров до единиц микрон (сотен нанометров) вблизи поверхности как минимум глубиной в 9–15 микрон (в зависимости от плотности энергии электронного пучка). На рис. 2, *b* представлен общий вид морфологии поверхности из ПГ-10Н-01, оплавленного электронным пучком (при полном проплавлении покрытия и частичном оплавлении подложки). Следует отметить, что обработка электронным пучком влечет за собой формирование волнистого рельефа. На поверхности в некоторых областях наблюдаются мелкие впадины (рис. 3, *a*), которые являются центрами скопления мелких включений. На поверхности покрытия обнаружены неравномерно распределенные темные области, основным компонентом которых является железо.

На изображениях точками помечены места, с каких участков проводился микроанализ. На рис. 4 представлены спектры элементного

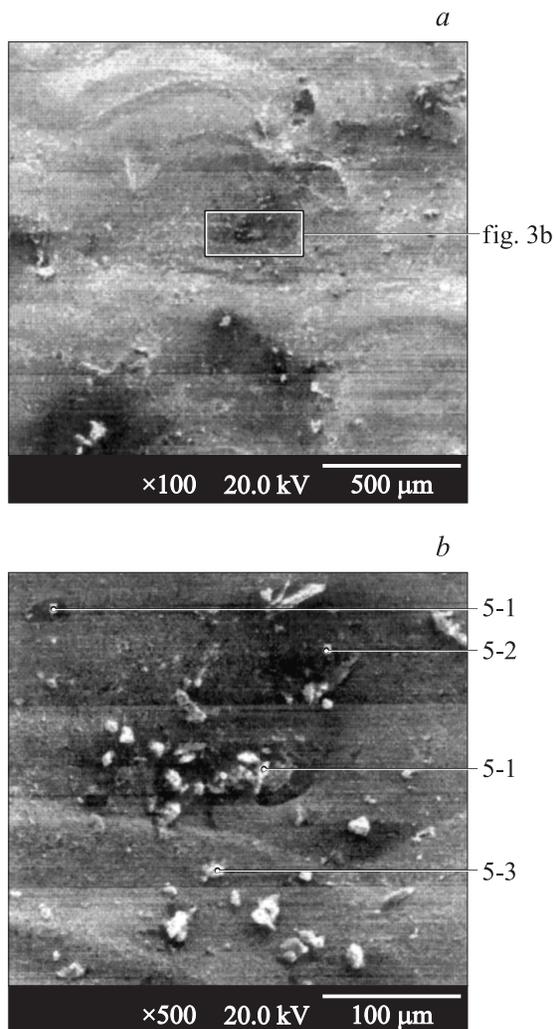


Рис. 3. Структура поверхности покрытия из ПГ-10Н-01 после обработки электронным пучком в режиме полного плавления покрытия и частичного оплавления подложки: *a* — общий вид поверхности, *b* — рельеф поверхности впадины покрытия. Точками показаны места микроанализа (приведенные в табл. 1), одна точка с рис. 3, *a* и четыре точки с рис. 3, *b*.

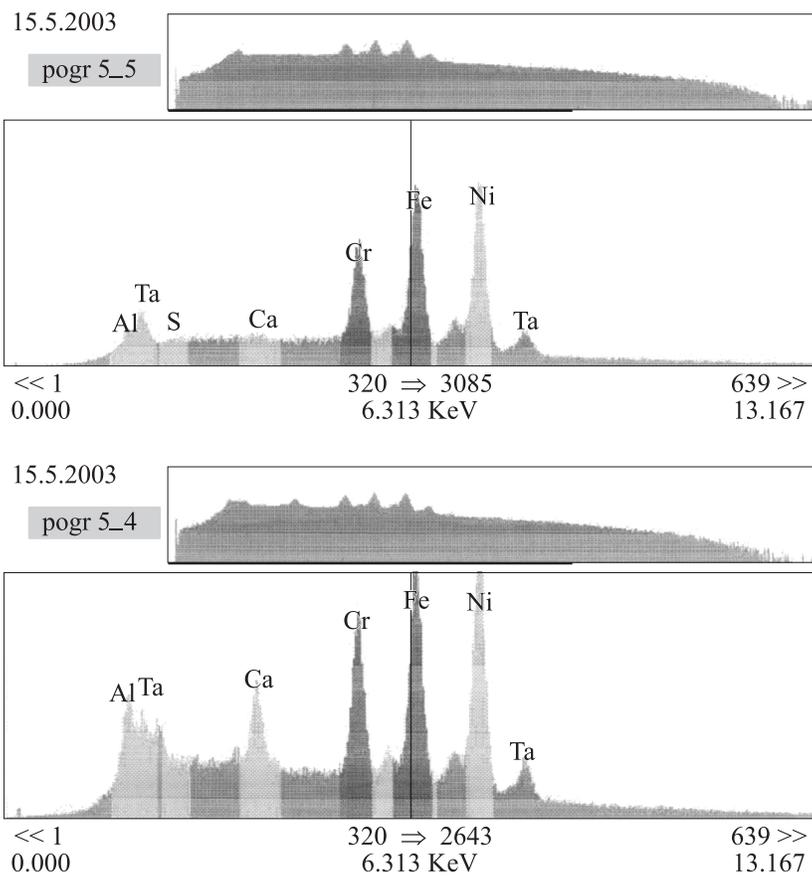


Рис. 4. Спектры элементного состава сплава на основе Ni после двойной обработки из трех разных точек, отмеченных на изображении (рис. 3, *a, b*). Верхняя часть спектра — интегральная характеристика участка поверхности покрытия, оплавленного электронным пучком, ниже приведен локальный элементный анализ в точке.

состава с трех разных по оттенку и форме точек. Как мы видим из этих спектров, в составе покрытия имеется высокая концентрация Ni до 40%, Fe, Cr, Si и немного Al и Ta (для второго режима).

Таблица 1. Элементный состав поверхностных слоев никелевого сплава после двойной обработки в разных точках поверхности (режим 1, электрод из молибденового сплава)

	Al	Si	K	Ca	Cr	Fe	Ti	Ni	Mo
Obr4_1	0.000	4.510	0.000	0.000	13.551	3.924	0.000	77.807	0.207
Obr4_2	0.000	7.337	0.000	0.000	13.611	3.792	0.000	75.259	0.000
Obr4_3	0.000	14.073	0.903	2.918	8.043	45.557	0.000	22.929	5.577
Obr4_4	0.000	2.827	0.016	0.085	17.968	2.818	0.000	76.286	0.000
Obr4_5	24.076	5.576	0	0.292	6.852	32.925	1.257	21.644	7.377
Obr4_6	0.000	3.273	0.039	0.059	16.117	3.788	0.000	76.700	0.023
Obr4_7	0.458	6.153	0.089	0.102	16.538	4.998	0.000	70.905	0.758
Obr4_8	0.000	0.677	0.000	0.080	0.692	21.206	0.000	9.015	68.331
Obr4_9	0.429	4.551	0.142	0.175	14.151	10.319	0.000	60.884	9.349

Таблица 2. Элементный состав поверхностных слоев никелевого сплава после двойной обработки в разных точках поверхности (режим 2, электрод из Ta)

	Al	Si	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Ta
Pogr5_1	0.980	0.000	0.132	0.202	0.822	15.042	94.601	0.822	1.677
Pogr5_2	0.325	0.000	0.139	0.020	17.779	0.000	38.655	37.122	5.961
Pogr5_3	4.097	19.371	0.331	1.820	7.932	0.000	47.504	18.943	0.000
Pogr5_4	8.266	0.000	0.000	3.876	15.763	0.000	28.459	36.134	7.502
Pogr5_5	1.980	0.000	0.211	0.365	15.042	0.000	28.459	40.415	9.107

В табл. 1, 2 приведены концентрации этих элементов в 9 и в 5 разных точках соответственно. Сразу хотим отметить, что в исходном состоянии в порошке совершенно другая концентрация этих элементов, а Ta появляется вследствие испарения (эродирования) внутреннего электрода. Измерение микротвердости по поверхности образцов до и после нанесения покрытия и последующей двойной обработки показали, что исходные значения микротвердости подложки около 150 kg/mm², после плазменно-детонационного осаждения микротвердость покрытия

составляла 750–800 kg/mm², после двойной обработки (последующего оплавления электронным пучком) около 500 kg/mm². Следует отметить, что уменьшение твердости связано с обогащением покрытия Fe (в отдельных местах до 94% за счет электронно-лучевого перемешивания в жидкой фазе), а часть элементов из покрытия проникает в глубь подложки на глубину до 35–40 μm, что обеспечивает высокое значение адгезии (покрытия к подложке). Увеличение стойкости к износу при трении можно связать с тем, что в поверхностном слое после двойной обработки формируются окислы (Fe₂O₃; Ni₂O₃; NiO и т.д.), наряду с тем, что сильно меняется структура слоя.

Таким образом, в сообщении показано, что нанесение покрытия из порошка ПГ-10Н-01 и ПГАН-33 на основе Ni и последующая обработка электронным пучком приводят к перемешиванию покрытия и подложки, формированию новых фаз (FeCr, Fe₇Mo₆, FeMo, Ni, Ni₂O₃), уменьшению размера зерна и залечиванию пор, что в конечном итоге приводит к резкому улучшению служебных характеристик, таких как твердость, износ при трении, коррозионная стойкость и адгезия.

Работа была частично финансирована проектом 2М/0145–2001 Министерства образования и науки Украины, National Research Institute for Materials, Tsukuba, Ibaraki, Japan.

Авторы признательны А.А. Бондареву, О.П. Кульментьевой, О.В. Колесниченко, В.С. Кшнякину за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] *Pogrebnyak A.D., Shumakova N.I.* // Surf. and Coat. Tech. 1999. V. 122. P. 163–167.
- [2] *Pogrebnyak A.D., Bratushka S.N., Boyko V.I.* et al. // Nucl. Instr. and Meth. 1998. V. 145. P. 373–390.
- [3] *Pogrebnyak A.D., Kobzev A.P., Critsentko B.P.* et al. // J. of Appl. Phys. 2000. V. 87. N 5. P. 2142–2148.
- [4] *Погребняк А.Д., Кульментьева О.П., Кшнякин В.С.* и др. // Поверхность. 2003. Т. 6. С. 36–44.
- [5] *Kuroda S.* Proced. of the 10th Inter. Thermal Spray Conference. 25–29 May, 1999. France. P. 539.
- [6] *Зверев А.И., Шаривкер С.Ю., Астахов Е.А.* Детонационное нанесение покрытий. Л.: Судостроение, 1979. 178 с.

- [7] Погребняк А.Д., Турин Ю.Н., Иванов Ю.Ф. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 21. С. 53–60.
- [8] Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Кшнякин В.С. и др. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 7. С. 111–118.
- [9] Turin Yu.N., Pogrebniak A.D. // Surf. and Coat. Tech. 1999. V. 111. P. 269–275.
- [10] Misaelides P., Pogrebniak A.D., Hatzidimitrioun A. et al. Proceeding E-MRS. 2003. Strasbourg, 10–13 June. (Will be publish).