

УДК 539.21 : 539.26 : 548.73 : 543.422.8 : 543.732

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРЕХОДНОМ СЛОЕ

Я. С. Семенов, С. К. Попова*, М. П. Лебедев

Президиум Якутского научного центра СО РАН, 677980 Якутск

* Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, 677891 Якутск

E-mail: yansemenov@mail.ru

С использованием методов рентгеноспектрального, рентгеноструктурного анализов и с помощью оптического микроскопа изучены химический и фазовый состав, структура и морфология легирующих элементов переходного слоя, полученного газопламенным и плазменным напылением на стали марки Ст. Зсп. Показано, что структура, химический и фазовый состав переходного слоя существенно зависят от технологических параметров, методов обработки и химического состава покрытия.

Ключевые слова: химические связи, адгезия, хрупкий износ, переходный слой, снижение износа.

Введение. При работе восстановленных газопламенным или плазменным способом деталей при низких температурах имеет место износ сколом, обусловленный влиянием двух основных факторов [1]: слабой адгезии напыленного слоя с подложкой вследствие малого проплавления подложки; хрупкого разрушения сколом вследствие работы детали при температуре ниже критической температуры хладноломкости. Поэтому возникает необходимость повышения степени адгезии напыленного покрытия с подложкой и его хладостойкости, т. е. создания переходного слоя напыленное покрытие — подложка с высокой степенью адгезии и низкой температурой хладноломкости.

Для оценки фазового состава и распределения химических элементов в переходном слое напыленное покрытие — подложка проводятся исследования газопламенных и плазменных покрытий, адгезия которых существенно зависит от распределения легирующих элементов в переходном слое, образованном основным металлом и покрытием [2–5].

Поскольку для создания переходного слоя проводится оплавление различных видов, от которого зависит степень сцепления напыленного слоя с подложкой, необходимо определить фазовый состав и распределение легирующих элементов в переходном слое, прежде всего наличие химических элементов, снижающих критическую температуру хладноломкости. Эти данные можно получить с использованием методов рентгеноспектрального, рентгеноструктурного анализов и с помощью оптического микроскопа.

Целью настоящей работы является исследование фазового состава и распределения химических элементов в переходном слое напыленное покрытие — подложка для оптимизации технологических параметров оплавления.

Методика получения переходного слоя. Для получения образцов напыленных покрытий и их последующей обработки использовались порошки Ni–Cr–B–Si (ПГСП-4), Fe–C–Cr–V (ХВС), Ni–Al и порошок из нержавеющей стали марки X18H9T.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-08-96016 Дальний Восток).

В качестве подложки использовались образцы из стали марки Ст. 3сп в форме пластины размерами $50 \times 35 \times 10$ мм, предварительно разделенные пропилами на шесть частей, для того чтобы не повредить покрытия при последующей механической обработке. Исходные порошки обладали дисперсностью $60 \div 100$ мкм.

Для оплавления применялся CO_2 -лазер ЛОК-ЗМ, генерирующий излучение с длиной волны 10,6 мкм в непрерывном режиме в воздушной среде. Полные потери мощности лазерного луча при отражении от поверхности составляют приблизительно 17 %. Мощность лазерного излучения измерялась непосредственно на выходе из лазерной установки. Оплавление поверхности осуществлялось по винтовой линии с постоянным шагом, обеспечивающим непрерывность обработки поверхности, которая проводилась при четырех режимах мощности: 1,0; 1,2; 1,5; 1,9 кВт.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Анализ результатов экспериментов, проведенный с использованием методов стереометрической металлографии, показывает, что по мере увеличения удельной энергии лазерного излучения при оплавлении коэффициент перемешивания в переходном слое увеличивается. Кроме того, при изменении коэффициента перемешивания при оплавлении концентрация упрочняющих фаз исследуемых составов меняется на 20–35 % (рис. 1).

Упрочняющие фазы имеют различную морфологию и могут быть как округлой, так и овальной формы. В некоторых случаях они образуют сплошную сетчатую структуру по границам кристаллитов, формируя своего рода упрочняющий каркас, что характерно для легированных слоев, получаемых с использованием шликерных покрытий.

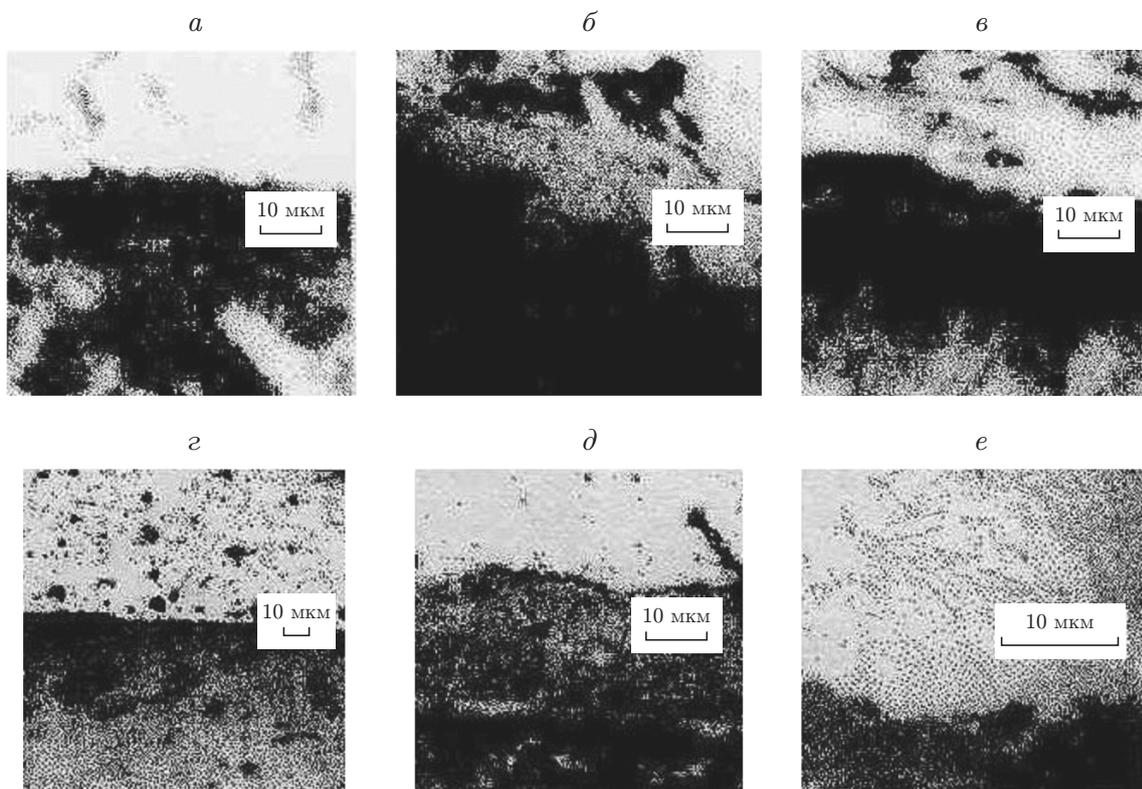


Рис. 1. Микроструктура материала в зоне оплавления:

a–в — напыленный слой различной толщины (*a* — $H = 0,2$ мм; *б* — $H = 0,5$ мм; *в* — $H = 1,0$ мм); *г–е* — оплавленный слой (*г* — нетравленный шлиф; *д* — диффузионный слой в подложке; *е* — диффузионный слой в напыленном покрытии)

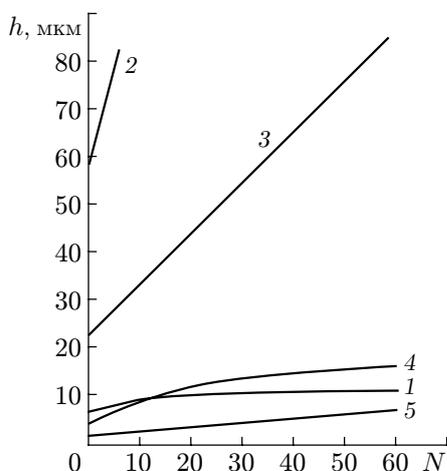


Рис. 2. Зависимость износа покрытий от количества циклов испытаний:

1 — ПГСР-4 с оплавлением; 2 — ХВС без оплавления; 3 — X18H9T без оплавления; 4 — ХВС с оплавлением; 5 — X18H9T с оплавлением

Для того чтобы определить влияние структуры переходного слоя, проводились испытания образцов с различной обработкой напыленного покрытия на контактную износостойкость по схеме “диск по диску” с проскальзыванием и нагружением при температуре окружающего воздуха $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Перед началом испытаний на установке СМЦ-2 проводилась доработка образцов до исчезновения следов шлифования. В качестве контртела использовался ролик из инструментальной стали марки У8А ГОСТ-1435-74 (твёрдость по Роквеллу 65 HRC). Через каждые 10^5 циклов испытаний (приблизительно 5,5 ч) с помощью микроскопа УИМ-23 измерялся износ покрытий (с точностью до ± 2 мкм). Разрушения сколом по переходному слою не наблюдалось.

Следует отметить, что лазерное проплавление, а также введение химических элементов Ni, Cr, V приводят к значительному уменьшению износа и образованию переходного слоя с высокой степенью адгезии, препятствующей разрушению сколом. На рис. 2 в качестве примера приведена зависимость износа покрытий от количества циклов испытаний $N = n \cdot 10^5$.

Химический состав покрытий. Химический состав покрытий исследовался методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа “КАМЕБАКС” с помощью Si(Li)-твёрдотельного детектора при энергии первичного электронного пучка 10 кэВ, силе тока 1 нА, площади сканирования 50×50 мкм и времени 100 с.

Для количественного анализа использовались образцы нитрида бора BN и титана Ti. Анализ распределения элементов на границе покрытие Ni–Cr–Si–B — подложка осуществлялся на поперечных шлифах. Морфология поверхности покрытий исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в режиме РЭМ-детектор вторичных электронов.

Структура и фазовый состав покрытий. Структура и фазовый состав покрытий Ni–Cr–Si–B определялись с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,154178$ нм) с графитовым монохроматором в диапазоне углов сканирования $30\text{--}90^{\circ}$ при шаге сканирования $0,05^{\circ}$.

Анализ полученных покрытий сплава Ni–Cr–Si–B проводился на образцах размерами $50 \times 35 \times 10$ мм, предварительно разрезанных по плоской стороне на шесть частей.

Покрытия получены при следующих режимах: напряжение $U = 180$ В, сила тока $J = 210$ А, расстояние до поверхности напыления 100 мм, расход плазмообразующего азота составляет 45 л, расход транспортирующего газа — 70 л, размер частиц порошка — 80–100 мкм, расход порошка — 30 мл/мин, расход газа на защиту — 90 л. Толщина получаемого покрытия $H = 0,2; 0,5; 1,0$ мм.

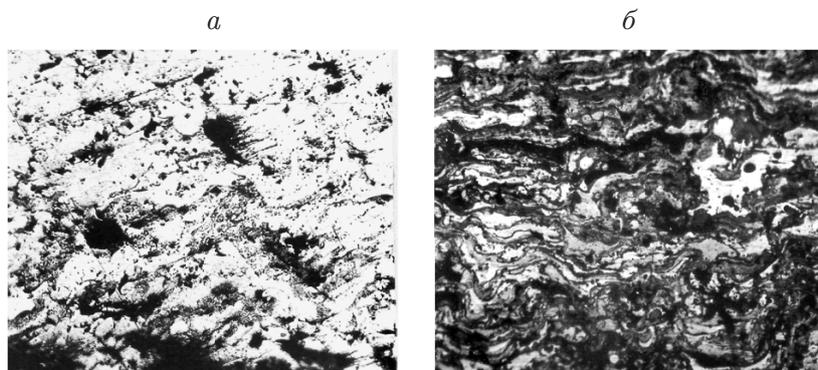


Рис. 3. Структура покрытий после газопламенного (*a*) и плазменного (*б*) напылений

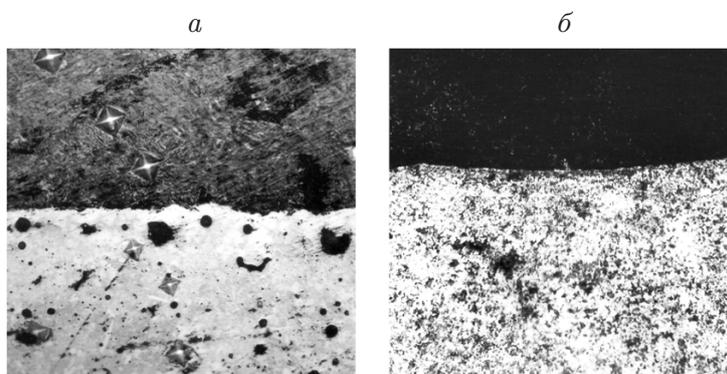


Рис. 4. Микроструктура покрытий, оплавленных газовой горелкой (*a*) и плазмой (*б*)

При одних и тех же условиях формирования покрытий (количество проходов, тепловой вклад) покрытия практически не различались: слоистые, достаточно плотные, на шлифах встречаются нерасплавленные исходные частицы сферической формы с различной структурой.

В исходном состоянии порошок представляет собой смесь легкоплавкой эвтектики на основе никеля, твердого раствора бора, кремния и хрома в никеле с карбидными включениями.

При газопламенном оплавлении покрытие толщиной 0,2 мм является пористым, слоистым и вследствие этого имеет слабое сцепление с подложкой (рис. 3, *a*). Покрытие, нанесенное плазменным напылением, обладает хорошей сцепляемостью вследствие лучшего смешивания с подложкой, практически не имеет пор, отслоений (рис. 3, *б*).

Более интересные с практической точки зрения покрытия толщиной 0,5 ÷ 0,6 мм требуют дополнительной обработки. С помощью газопламенной горелки с пропан-бутановым пламенем проводилось оплавление напыленного покрытия, предварительно подогретого до температуры 300 ÷ 400 °С (без перегрева).

Микроструктура оплавленных покрытий показана на рис. 4. Видно, что покрытия имеют плотную мелкозернистую структуру, слоистость отсутствует. Карбиды и бориды имеют вид пластин и зерен различной формы и размеров. Ширина диффузионной зоны L незначительна (см. рис. 4). Металлографический анализ показывает, что последующая обработка позволяет значительно улучшить как структуру, так и прочность сцепления покрытия с подложкой.

Фазовый состав покрытий

Материал покрытия	Режим обработки	Межплоскостное расстояние (d , Å)	Сила тока	Фаза
Ni–Cr–B–Si	Напыление	2,018	Сильная	Ni
		1,362	Слабая	Cr ₇ C ₃
		1,491	Слабая	CrB
		1,728	Слабая	Cr ₇ C ₃
		1,656	Слабая	Ni ₂ Si
		1,978	Средняя	Ni ₂ Si
Ni–Cr–B–Si	Лазерное оплавление (режим 1)	3,272	Слабая	Fe ₂ B
		2,710	Средняя	Fe ₂ B
		2,291	Средняя	Fe ₂ B
		2,193	Сильная	Fe ₂ B
		2,009	Сильная	α-Fe
		1,792	Средняя	Cr ₂₃ C ₆
Ni–Cr–B–Si	Лазерное оплавление (режим 2)	1,316	Слабая	Fe ₂ B
		1,454	Слабая	Cr ₇ C ₃
		1,416	Слабая	Cr ₃ C ₂
		1,366	Слабая	Cr ₇ C ₃
		1,789	Слабая	Cr ₃ C ₂
		1,812	Слабая	Cr ₇ C ₃
		1,954	Средняя	Cr ₃ C ₂
2,002	Средняя	α-Fe		
Ni–Cr–B–Si	Лазерное оплавление (режим 3)	2,473	Средняя	Cr ₃ C ₂
		2,823	Сильная	α-Fe
		1,861	Слабая	Cr ₃ C ₂
		1,791	Средняя	Cr ₂₃ C ₆
Ni–Al	Напыление	2,007	Сильная	Ni
		1,794	Средняя	Ni ₃ Al
Ni–Al	Лазерное оплавление (режим 1)	1,434	Слабая	α-Fe
		2,002	Сильная	α-Fe
		2,210	Средняя	α-Fe

Рентгеноструктурный анализ. Для оценки влияния газопламенного оплавления на фазовый состав проведен рентгеноструктурный анализ, который показывает, что напыленное покрытие состоит из твердого раствора на основе Ni с упрочняющими фазами CrB и Cr₇C₃. В оплавленных образцах соединения кремния не обнаружены. После оплавления появляется упрочняющая фаза Fe₂B, что свидетельствует о выносе Fe из подложки (см. таблицу).

Рентгеноспектральный анализ. Рентгеноспектральный анализ позволяет оценить химический состав сформировавшегося покрытия, а также распределение в нем легирующих элементов. Изучение химического состава напыленных покрытий показывает, что химические элементы, в частности хром, кремний, распределены неравномерно (рис. 5). После оплавления характер кривых зависимостей $w(L)$ для хрома и кремния аналогичен характеру кривых для неоплавленного слоя до диффузионной зоны, несмотря на то что структура покрытий существенно меняется. Ширина диффузионной зоны увеличивается в четыре раза, концентрация никеля и железа в зоне равномерно меняется, концентрация хрома и кремния постепенно уменьшается. Наличие диффузионной зоны с равномерным распределением элементов свидетельствует об упрочнении сцепления напыленного слоя с подложкой.

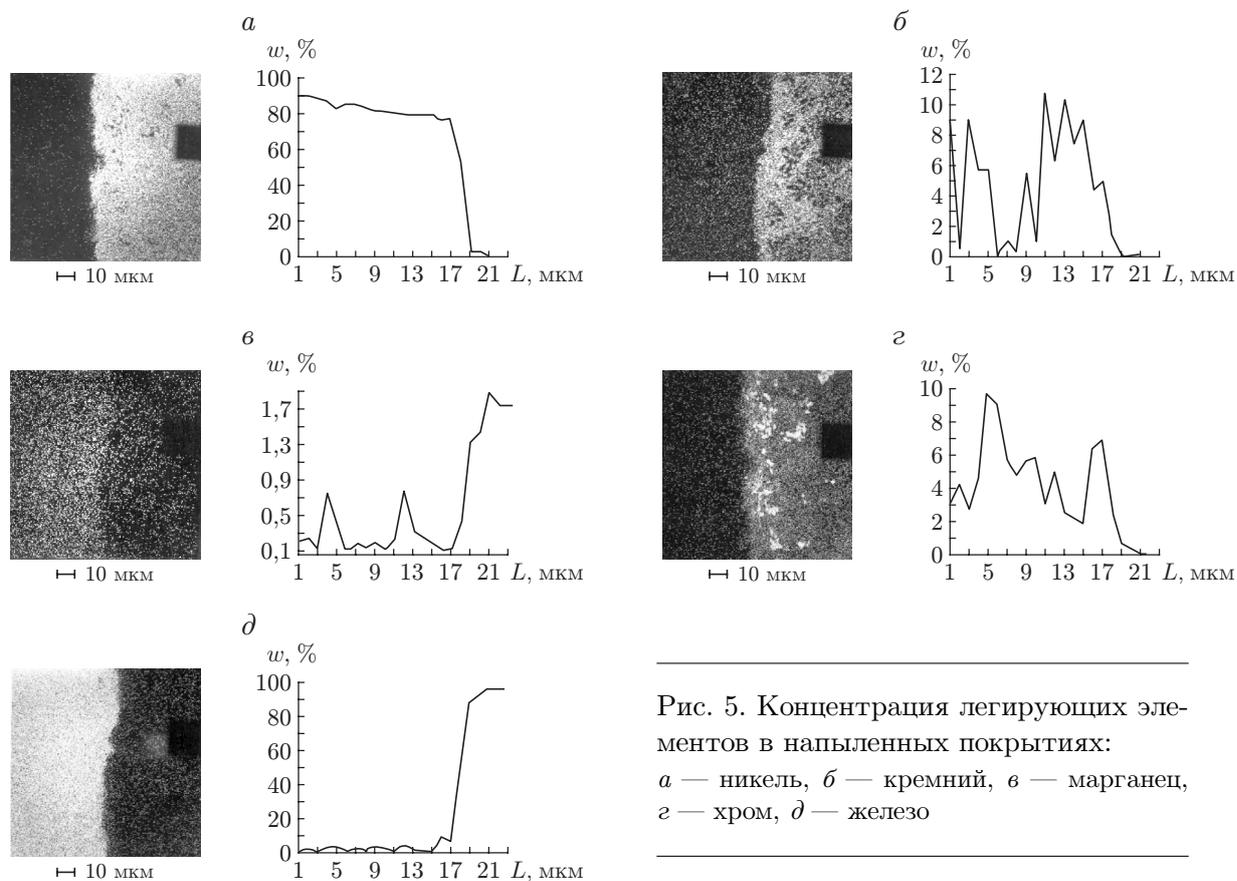


Рис. 5. Концентрация легирующих элементов в напыленных покрытиях:
a — никель, *б* — кремний, *в* — марганец,
г — хром, *д* — железо

Таким образом, исследования, проведенные с использованием рентгеноструктурного и рентгеноспектрального методов, позволяют определить фазовый и химический состав переходного слоя и корректировать технологические режимы оплавления с целью повышения адгезионных свойств.

При определенной коррекции данная методика может быть использована в наноматериаловедении с применением сканирующего туннельного микроскопа.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Барахтин Б. К.** Оптимизация внутреннего строения материалов для работы в экстремальных условиях / Б. К. Барахтин, М. П. Лебедев, П. П. Петров, В. В. Макаров. М.: Академия, 2000.
2. **Григорьянц А. Г.** Основы лазерной обработки материалов. М.: Машиностроение, 1989.
3. **Трение и износ фрикционных материалов** / Под ред. А. В. Чичинадзе. М.: Наука, 1977.
4. **Крылов К. И.** Применение лазеров в машиностроении и приборостроении / К. И. Крылов, В. Т. Прокопенко, А. С. Митрофанов. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1978.
5. **Бузник В. М., Лебедев М. П., Семенов Я. С.** О “пусковом периоде” пар трений в условиях Крайнего Севера // Трение и износ. 2005. Т. 26, № 2. С. 191–196.

Поступила в редакцию 9/VIII 2007 г.,
 в окончательном варианте — 27/XII 2008 г.