

УДК 621.793.74: 620.186.8: 620.178.152.38

СТРОЕНИЕ ПЛАЗМЕННОГО ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

^{1,2}Ковалевская Ж.Г., ²Ковалевский Е.А.

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск;

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, e-mail: kovalevskaya@tpu.ru

Исследованы особенности строения плазменного газотермического покрытия из сплава на основе железа. Приведена классификация напыленных частиц по форме, структуре и микротвердости. Показано, что в процессе плазменного напыления частицы, формируют внутреннюю структуру подобную той, что образуется при высоких скоростях охлаждения. Часть частиц закаленных из расплава подвергается отпуску с изменением микроструктуры и значений микротвердости. Максимально высокие значения микротвердости отмечаются в частицах с выделениями в структуре упрочняющих фаз микронного размера.

Ключевые слова: плазменное газотермическое покрытие, сплав на основе железа, форма частиц, микроструктура, микротвердость

STRUCTURE OF PLASMA THERMAL COATINGS IRON-BASED ALLOYS

^{1,2}Kovalevskaya Z.G., ²Kovalevskiy E.A.

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk;

²Institute of Strength Physics and Materials Science of SB RAS, Tomsk, e-mail: kovalevskaya@tpu.ru

The features of the structure of the plasma thermal spray coating of iron-based alloy were investigated. A classification of sputtered particles in form, structure and microhardness has been shown. It is shown that in the process of plasma spraying particles form internal structure similar to that which is formed at high cooling rate. Part of quenched from the melt particles is tempered with the change of microstructure and microhardness. Highest microhardness have particles with hardening phases of micron size in the structure

Keywords: thermal plasma coating, iron-based alloy, the particle shape, microstructure, microhardness

Массивное газотермическое покрытие образуется в процессе наложения друг на друга большого количества напыляемых частиц. При этом требуется обеспечить такой тепловой режим, когда тепло, выделяемое плазменной струей в процессе напыления, успевает поглощаться материалом основы и рассеиваться в окружающую среду, не повышая температуру подложки и покрытия выше допустимого значения [1, 2]. В этом случае напыляемые частицы образуются в условиях высоких и сверхвысоких скоростей охлаждения с формированием метастабильных фаз и структурных состояний. Однако добиться соблюдения теплового баланса при осаждении каждой частицы трудно из-за технологических особенностей процесса напыления [3].

Целью работы было исследование влияния тепловых условий формирования плазменного покрытия на структуру, фазовый состав и микротвердость напыляемых частицах из сплава на основе железа. Анализ формы и микроструктуры напыленных частиц, а также значений микротвердости дает возможность представить пути их получения в процессе осаждения и условия охлаждения.

Материалы и методы исследования

Плазменное напыление проводилось на промышленной установке УПУ-3Д плазмотроном ПП-25 со

следующими техническими характеристиками: ток 400 А; напряжение 50 В; мощность 3×10^4 Вт; плазмообразующий и транспортирующий газ – смесь $Ar+N_2$; дистанция напыления 100–150 мм; расход порошка 8 кг/час [4]. Нанесение покрытий осуществлялось на тело вращения из стали 45. Для повышения адгезии покрытия поверхность образцов предварительно подвергали пескоструйной обработке [4]. В качестве напыляемого материала был использован порошок сплава на основе железа, легированный углеродом (2,0 мас. %), кремнием (8,2 мас. %) и алюминием (5,1 мас. %). Размер частиц напыляемого порошка находился в интервале от 50 до 120 мкм [5]. Толщина напыленного покрытия составляла около 5 мм.

Для металлографического анализа использовались шлифы из продольного и поперечного сечения покрытия после химического травления. Микроструктуры покрытия исследовались с помощью оптической микроскопии на микроскопе Neofot-32. Микротвердость покрытия измерялась на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 50 г.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлено металлографическое изображение участков плазменного покрытия в продольном и поперечном сечении, на которых изображены основные типы формирующихся частиц.

Первый тип частиц – это так называемые частицы-сплэты, образующиеся при растекании и затвердевании жидких частиц, нагретых выше температуры ликвидуса [6]. Величина

растекания подобных частиц неодинакова и зависит от температуры, степени переохлаждения и скорости, которую имеет жидкая капля в момент соприкосновения с основой. В поперечном сечении большинство таких частиц имеют вид искривленных вытянутых, а иногда прерывистых прослоек толщиной от 1 до 5 мкм. В продольном сечении подобные частицы образуют участки сложной конфигурации, если продольный разрез пришелся на основной объем частицы, или мелкие фрагменты, если сечение отделило периферийную часть сплэта. Частицы-сплэты с высотой более 5 мкм имеют более компактный вид и в продольном, и в поперечном сечении.

Сложная форма частиц-сплэтов обусловлена тем, что при растекании по неровной поверхности уже напыленных частиц жидкие капли затвердевают, повторяя рельеф поверхности покрытия, но сохраняют при этом объем исходной капли. Иногда происходит дробление и разбрызгивание материала капли, и в этом случае, объем образовавшегося сплэта не равен объему исходной частицы. Частицы-сплэты составляют ≈ 80 об. % всего покрытия.

Микроструктура частиц-сплэтов представлена тремя типами: 1 а – частицы, структура которых не разрешается в оптическом микроскопе (рис. 1, а, в); 1 б – частицы с дисперсными выделениями, либо зеренной структурой (рис. 1, а); 1 в – частицы с сильно травящейся ячеистой структурой (рис. 1, а, в). Максимально растекшиеся сплэты имеют микроструктуру типа 1 а и 1 в. Частицам с большей высотой свойственна микроструктура типа 1 б.

Второй тип частиц – это частицы-диски, образовавшиеся в процессе пластической

деформации напыляемых частиц, разогретых до температуры, близкую к линии солидуса, либо находящуюся в интервале между линиями солидуса и ликвидуса.

Объем частиц-дисков близок объему частиц исходного порошка. В продольном сечении этот тип частиц имеет форму, близкую к сферической с диаметром, зависящим от степени деформации. В поперечном сечении – это чешуйки слегка искривленной формы с соотношением высоты к диаметру 1:5 и более. Края частиц-дисков округлые, что говорит о вязком характере формообразования (рис. 1, а, в). Объемная доля таких частиц составляет около 13%.

Микроструктура частиц-дисков отличается разной дисперсностью и степенью травимости. Выделим два самых характерных типа: 2 а – частицы с нерегулярной дендритоподобной структурой (рис. 1, а, в); 2 б – частицы с зеренной структурой (рис. 2, в). Прослеживается зависимость: чем мельче элементы микроструктуры, тем сильнее травимость частиц. Наблюдается переход от одной морфологии к другой в объеме одной частицы (рис. 2, в).

Третий тип частиц – это частицы исходного порошка, которые не достаточно нагрелись в процессе полета в плазменной струе, не деформировались при осаждении, и, поэтому, полностью сохранили форму и частично микроструктуру исходных частиц (в большинстве таких частиц внутри каждого элемента структуры происходит выделение вторых фаз) (рис. 1, б). Размер таких частиц соответствует частицам крупной фракции напыляемого порошка – 90–120 мкм [7]. Частиц исходного порошка в объеме покрытия не более 7%.

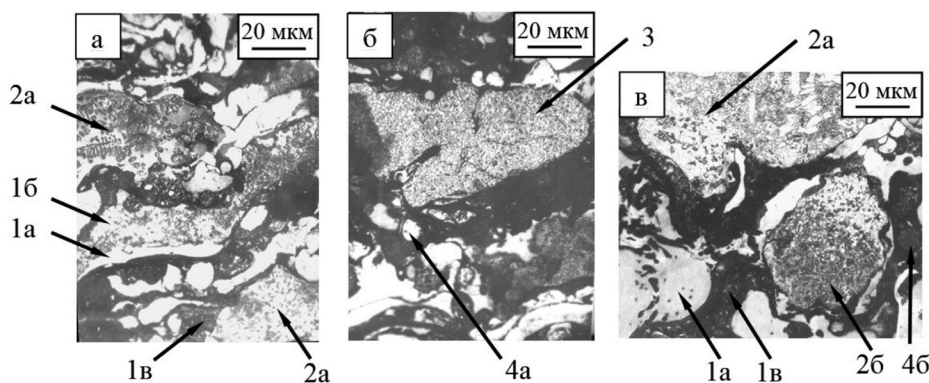


Рис. 1. Микроструктура частиц в поперечном (а, б) и продольном (в) сечении покрытия:
 1 а – частицы-сплэты, структура которых не разрешается в оптическом микроскопе;
 1 б – частицы-сплэты с зеренной структурой; 1 в – частицы-сплэты с сильно травящейся ячеистой структурой; 2 а – частицы-диски с нерегулярной дендритоподобной структурой; 2 б – частицы-диски с зеренной структурой; 3 – частицы исходного порошка; 4 а – частицы-сферы, структура которых не разрешается в оптическом микроскопе; 4 б – частицы-сферы с сильно травящейся ячеистой структурой

Четвертый тип – это частицы сферической формы, образованные в результате разбрызгивания частиц-сплэтов и имеющие объем в несколько раз меньше объема исходной частицы. Частицы-микросферы кристаллизуются в тех же скоростных и температурных режимах, что и тонкие сплэты. Поэтому и морфология их подобна: 4 а – сферы, структура которых не разрешается в оптическом микроскопе (рис. 1, б); 4 б – сферы с сильно травящейся ячеистой структурой (рис. 1, в).

Анализ значений микротвердости описанных выше частиц показал (рис. 2), что в частицах-сплэтах типа 1 а независимо от высоты микротвердость изменяется в узких пределах – 6130–7070 МПа со средним значением – 6460 МПа (значение, близкое к микротвердости частиц монослоя) [6]. С увеличением травимости тонких частиц-сплэтов (тип частиц 1 в), их микротвердость снижается до среднего значения 4820 МПа, изменяясь в пределах 4380–5420 МПа.

В частицах-сплэтах с большей высотой и зеренной структурой (тип частиц 1 б) средняя микротвердость равняется 5990 МПа, изменяясь в пределах 5190–6810 МПа, а в частицах с дисперсными выделениями возрастает до 6590 МПа с разбросом значений 6340–7070 МПа. Все значения микротвердости частиц-сплэтов находятся в пределах 4380–7070 МПа. Размер частиц сферической формы отделившихся от жидких частиц в процессе осаждения так мал, что измерить их микротвердость невозможно.

Значения микротвердости частиц-дисков по сравнению с частицами-сплэтами несколько выше и изменяются в пределах от 6050 до 7920 МПа (рис. 2). Значения микротвердости в частицах-дисках с зеренной структурой (тип частиц 2 б) ($H_{\mu_{cp}} = 6050$ МПа) близки значениям микротвердости в частицах-сплэтах с подобной структурой (тип частиц 1 б) и изменяются почти в тех же пределах 5130–6810 МПа.

Максимальное значение микротвердости у частиц с колониальной нерегулярной структурой и выделениями упрочняющих фаз (тип частиц 2 а) ($H_{\mu_{cp}} = 7720$ МПа). В напыленных частицах исходного порошка среднее значение микротвердости составляет 6690 МПа и изменяется в пределах 6270–6820 МПа (рис. 2).

Видно, что частицы покрытия по своей макро- и микроструктуре значительно разнообразнее, чем частицы исходного порошка и монослоя, структура и свойства которых описывались в предыдущих работах авторов [6, 7]. Это обусловлено сложными термокинетическими условиями их формирования [1]. Процесс охлаждения и кристаллизации тонких частиц-сплэтов (а также оторвавшихся от них микросфер) вызывает особый интерес. С одной стороны, частицы-сплэты, растекаясь в жидком состоянии до минимальной толщины, кристаллизуются с максимальной скоростью охлаждения. С другой стороны, столь тонкие частицы в процессе их нагрева жидким расплавом падающих вслед капель могут подвергаться равновесной перекристаллизации [3].

Нет сомнения, что частицы-сплэты типа 1 а кристаллизуются по тому же механизму и с теми же скоростями охлаждения, что и частицы монослоя [6]. На это указывает их похожая форма, неразрешаемая в оптическом микроскопе микроструктура и близкие значения микротвердости.

С увеличением высоты в большинстве частиц-сплэтов типа 1 а механизм их кристаллизации не меняется. Такие частицы кристаллизуются из переохлажденного расплава, способность которого к растеканию резко уменьшается вследствие повышения вязкости [8]. В этом случае формирование структуры происходит непосредственно из жидкого состояния. Это подтверждает тот факт, что высота частиц без видимых выделений имеет диапазон от 1 до 20 мкм.

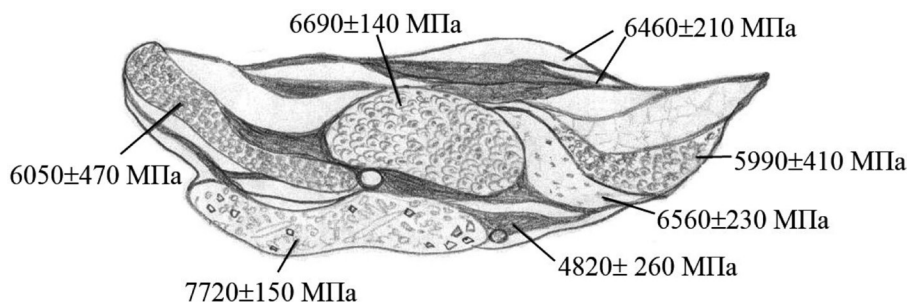


Рис. 2. Схематическое изображение покрытия с указанием значений микротвердости разных типов частиц

Частицы-сплэты с зеренной структурой формируются из жидкого состояния, но условия их охлаждения отличаются от неокрашенных частиц. Скорости охлаждения в этом случае несколько ниже. Это заключение находит подтверждение при сравнении структуры частиц типа 1 б (рис. 1, а) и частиц исходного порошка мелкой фракции [7]. Зеренная структура обоих типов частиц имеет одинаковый размер и степень окрашиваемости при травлении. Следовательно, можно предположить, что и скорости охлаждения при формировании сравниваемых частиц были одного порядка $\sim 10^6$ К/с.

Сильно травящаяся ячеистая микроструктура частиц-сплэтов типа 1 в не типична для структуры исследуемого материала, кристаллизовавшегося в процессе быстрой заковки из расплава. Значения микротвердости подобных частиц менее 5000 МПа выпадают за пределы значений микротвердости частиц, кристаллизовавшихся со сверхвысокими скоростями охлаждения. Интервал значений микротвердости исследуемого сплава, полученного с высокими и сверхвысокими скоростями охлаждения составляет от 5500 до 8500 МПа. Скорее всего, формирование внутренней структуры таких частиц-сплэтов произошло в результате отпуска, после того как уже закристаллизовавшиеся частицы нагрелись за счет попадания на них расплавленных частиц [9]. Подобная термообработка привела к формированию микроструктуры равновесных фаз и снижению значения микротвердости.

Структура частиц-дисков формируется более сложным образом. Та форма частиц, которую мы наблюдаем, говорит о том, что частицы образуются в результате удара вязкого высоконагретого материала. В процессе полета в плазменной струе такие частицы не расплавляются полностью. Поэтому, при падении и высокоскоростном охлаждении происходит одновременно кристаллизация жидкой фазы и квазиэвтектоидный распад высокотемпературной твердой фазы [1, 8]. Микроструктура образовавшейся системы зависит от соотношения жидкой и твердой фазы в частице, величины скорости охлаждения и многих других параметров. Кроме того, получаемая структура может сочетаться с сохраненной местами структуры исходного порошка. Нечто подобное наблюдается в частице типа 2 а на рис. 1, а. Кроме того, в таких частицах нередко довольно крупные ≈ 1 мкм выделения упрочняющих фаз. Это можно наблюдать в частице типа 2 а на рис. 1, в.

Именно частицы с такой сложной морфологией имеют максимальную микротвердость до 8000 МПа.

Отметим, что во всем многообразии формы и микроструктуры частиц покрытия, частицы-сплэты с зеренной структурой (тип частиц 1 б) и частицы-диски с зеренной структурой (тип частиц 2 б) наиболее близки друг к другу. Четкого разграничения между этими типами частиц нет. Кроме того, оба типа частиц имеют почти одинаковые значения микротвердости. Данная близость структуры и свойств указывает на близость термодинамических условий формирования подобных частиц.

Не менее интересны процессы, происшедшие в частицах, сохранивших форму и структуру исходного порошка. Металлографические исследования показали, что в большинстве таких частиц внутри каждого элемента структуры – эвтектического зерна или ветви дендрита – произошло выделение вторичной фазы (рис. 1, б). Данное преобразование структуры, скорее всего, имело место во время полета частиц в плазменном потоке. В процессе нагрева частиц произошло выделение из пересыщенного твердого раствора легирующих элементов с их последующей конгломерацией.

Подобное преобразование структуры несколько снижает значение микротвердости частиц ($H_{\mu_{cp}} = 669$ МПа) по сравнению с тем, каким оно было до напыления ($H_{\mu_{cp}} = 7310$ МПа). По-видимому, выделения внутри зерен оказывают меньший вклад в упрочнение материала, чем неравновесные основные фазы.

Заключение

В процессе плазменного напыления большинство частиц исследуемого сплава осаждаются в жидком состоянии и кристаллизуются на подложке дискретно, имея внутреннюю структуру подобную той, что образуется при быстрой заковке со скоростями охлаждения 10^6 – 10^7 К/с. При этом, часть кристаллизовавшихся частиц подвергается отпуску с изменением микроструктуры и снижением значения микротвердости. Частицы, нагретые, но не расплавившиеся в плазменном потоке, при осаждении либо пластически деформируются, либо сохраняют свою форму. При этом происходят структурные превращения, обусловленные пластической деформацией и нагревом материала. Максимально высокие значения микротвердости отмечаются в пластически деформированных частицах с выделениями

в структуре упрочняющих фаз микронного размера.

Список литературы

1. Кудинов В.В., Пекшев П.Ю., Белащенко В.Е. и др. Нанесение покрытий плазмой. – М.: Наука, – 1990. – 407 с.
2. Хокинг М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия: Получение, свойства и применение / Под ред. Р.А. Андриевского. – М.: Мир, 2000. – 518 с.
3. Калита В.И., Яркин В.В., Касимцев А.В., Лубман Г.У. Формирование наноразмерных упрочняющих фаз в плазменных покрытиях из сталей, чугунов и сплавов на основе железа // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 5. – С. 29–40.
4. Борисов Ю.С., Харламов Ю.А., Сидоренко С.Л. и др. Газотермические покрытия из порошковых материалов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1987. – 544 с.
5. Олиker В.Е. Порошки для магнитноабразивной обработки и износостойких покрытий. – М.: Металлургия, 1990. – 176 с.
6. Ковалевская Ж.Г., Ковалевский Е.А. Формирование структуры сплава на основе железа, полученного в условиях охлаждения со сверхвысокой скоростью // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 3–2. – С. 161–165.
7. Ковалевская Ж.Г., Ковалевский Е.А. Исследование строения порошка из сплава на основе железа, полученного в условиях закалки из расплава // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 11–3. – С. 345–349.
8. Салли И.В. Кристаллизация при сверхбольших скоростях охлаждения. – Киев: Наукова думка, 1972. – 136 с.
9. Витязь П.А., Белоцерковский М.А., Кукарко В.А. и др. Структура и свойства покрытий из стали 40Х13, полученных с использованием различных методов газотермического напыления // Физическая мезомеханика. – 2002. – Т. 5, № 1. – С. 29–36.