

Міністерство освіти та науки України
Спеціальність «Матеріалознавство»

Вплив плазмового модифікування на властивості нікелевих покриттів

Шифр «Фіалка»

Харків – 2020

Зміст	С.
ВСТУП	3
1 МЕТОДИ ПЛАЗМОВОГО НАНЕСЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ	5
1.1 Сучасні методи термічного плазмового напилення захисних покриттів з поліпшеними експлуатаційними властивостями	5
1.2 Діаграми стану металевих систем Fe-Cr, Cr-Ni, Fe-Ni, Co-Cr, Fe-Ni-Cr і вплив опромінення на фазову стабільність	10
2 МАТЕРІАЛ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	14
2.1 Матеріали дослідження	14
2.2 Обладнання та режими модифікації покриттів при дослідженні	15
2.3 Методи дослідження фізико-механічних властивостей покриттів	18
2.4 Методи дослідження структурно-фазового складу та властивостей модифікованих опроміненням зразків	18
3. ВПЛИВ ПЛАЗМОВОГО МОДИФІКУВАННЯ НА СТРУКТУРНО ФАЗОВИЙ СКЛАД І ВЛАСТИВОСТІ ПОРОШКОВИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ NI	19
3.1 Особливості структурно-фазового будови і властивостей порошкових покриттів, нанесених плазмовим струменем на сталеві підкладки	19
3.2 Модифікація плазмовим струменем структури і властивостей захисних покриттів	25
3.3 Вплив модифікації електронним пучком на структуру і властивості захисних нікелевих покриттів	27
ВИСНОВКИ	30
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	31

ВСТУП

Робота присвячена комплексному дослідженню структурно-фазового стану і фізико-хімічних властивостей порошкових покриттів на основі Ni, нанесених плазмовим струменем на сталеві підкладки і підданих впливу модифікуючого опромінення плазмою і електронним пучком постійного струму.

Актуальність данної роботи полягає в наступному: метод плазмового нанесення порошкових покриттів - це сучасний і перспективний метод, що дозволяє наносити покриття з тугоплавких металевих матеріалів або з кераміки на різні підкладки. Можна сформувати певні структури в матеріалах покриттів, нанесених за допомогою цього методу, так як відомо, що особливо ефективно аморфні або структурні стани досягаються при високих швидкостях нагріву, високому тиску, і короткочасному впливі високих температур. Так як покриття осідають при високих температурах плазми, то можна очікувати формування термічно стабільних покриттів.

Розвиток передових технологій плазмового нанесення порошкових покриттів на різні підкладки гальмується через такі недоліки, як неоднорідність структури покриття, пористість, погана адгезія до підкладки.

Для подолання цих недоліків застосовують комбіновані обробки - додаткове опромінення плазмовим струменем або електронним пучком. Відповідно, виникає друга проблема: як вибрати режими додаткового опромінення? Виходячи з того, що основними факторами, що впливають на процеси розпаду твердого розчину покриттів і дифузії їх компонентів, є температура і концентрація елементів в твердому розчині, можна рекомендувати вибір режимів модифікуючого опромінення.

Встановлювали закономірності формування при модифікує опроміненні в порошкових покриттях на основі Ni, нанесених плазмовим струменем на сталеві підкладки, структур з нанорозмірними частинками зміцнюючих інтерметаллідних фаз заданої морфології, які мають поліпшені фізико-хімічні властивості визначаються розподілом температури при опроміненні, закономірно

призводять до поліпшення мікротвердості і корозійної стійкості модифікованих опроміненням за рекомендованими режимами покриттів.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що вперше:

- виявлені закономірності формування інтерметалідів в процесі нанесення порошкових Ni покриттів плазмовим струменем на сталеві підкладки і при модифікуючому опроміненні, а саме: при досягненні розрахункових температур.

Відповідно фазовими діаграмами стану, в покриттях починається розпад твердого розчину з виділенням нанорозмірних фаз пластинчастої морфології CrNi_3 , тобто спостерігається переривчастий розпад твердого розчину покриттів, прискорений за рахунок радіаційно-стимульованої дифузії;

- встановлені закономірності еволюції структурно-фазової будови порошкових покриттів на основі Ni при модифікуючому опроміненні, що призводять до поліпшення їх функціональних властивостей, які полягають у збільшенні об'ємної частки зміцнюючих інтерметаллідних фаз пластинчастої морфології і зменшенні об'ємної частки оксидів на поверхні покриття, в збільшенні в 1, 5-2 рази ширини дифузійної зони від покриття до підкладки і в формуванні однорідної мікроструктури покриття за рахунок прискорення процесів дифузії і переривчастого розпаду твердого розчину при опроміненні.

Наукова і практична необхідність роботи.

Сукупність отриманих в роботі експериментальних і теоретичних результатів дозволила розробити наукові основи енергозберігаючої технології модифікації порошкових покриттів на основі Ni опроміненням для формування в них заданих наноструктур з поліпшеними експлуатаційними властивостями.

1 МЕТОДИ ПЛАЗМОВОГО НАНЕСЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

1.1 Сучасні методи термічного плазмового напилення захисних покриттів з поліпшеними експлуатаційними властивостями

Різні методи нанесення покриттів були розроблені для забезпечення захисту матеріалів підкладок від корозії і зносу, тобто захисту матеріалу від хімічного і фізичного взаємодії з навколишнім середовищем. Покриття, як правило, відрізняються по товщині, розрізняють осадження тонких плівок (від 10 до 20 мкм) і осадження товстих покриттів [1, 2]. Останнє, в основному, отримують при атмосферному тиску, вони мають товщину від 30 мкм до декількох міліметрів. Функціональні характеристики і термін служби виробів при цьому залежать від товщини захисного шару.

Матеріал покриття - це порошки або керамічні стрижні, дроти або розплавлені матеріали. Основна частина системи напилення в основному представляє собою камеру згоряння для перетворення енергії (хімічної енергії в разі спалювання або електричної енергії при реалізації плазмохімічних і дугових процесів) в потік гарячих газів. Краплі деформуються при ударі об підкладку і формують багатошарове покриття [1 - 4].

На підставі аналізу цілого ряду робіт в даній області можна сформулювати такі основні положення [5 - 7]:

- різні матеріали вимагають відповідних умов нанесення;
- особливі властивості покриття (висока щільність або задана пористість) вимагають особливих термічних і швидкісних характеристик процесу, що визначають швидкість і температуру кожної частки;
- температура і час розпилення сильно впливають на властивості покриття, зокрема, визначають властивості залишкових напружень;
- існує компроміс між якістю покриття і економічністю процесу.

Сутність дугового напилення полягає в тому, що використовується дуга між

двома провідними матеріалами, що безперервно подаються, один з яких катод, а інший анод. Осідають розплавлені частинки електродів у вигляді дрібних крапель в атмосфері повітря або інертного газу (азоту або аргону).

В якості електродів використовуються суцільні або порошкові дроти.

Перенесення матеріалу покриття в дузі плазми відрізняється від інших процесів термічного напилення, так як підкладка служить в якості одного електрода, зазвичай анода, для дуги, яка нагріває газ і матеріал покриття.

Газополум'яне напилення: процес йде при атмосферному тиску з використанням в основному киснево-ацетиленового суміші, температура горіння до 3000 К.

Напилювані матеріали (в основному, метали або полімери) вводяться аксіально в розпилюючу камеру горіння у вигляді порошоків або дротів, прутків. Швидкість частинок в полум'ї на виході з камери близько 100 м / с, при ударі об підкладку близько 50 м / с, Покриття, отримані цим методом, зазвичай мають досить високу пористість (більше 10%), низьку адгезію (менше 30МПа) і вміст оксидів від 6 % до 12 %. Ефективність осадження становить близько 50%. Витрата матеріалу від 3 кг / год до 7 кг / год. Підкладку і покриття треба охолоджувати під час розпилення [8].

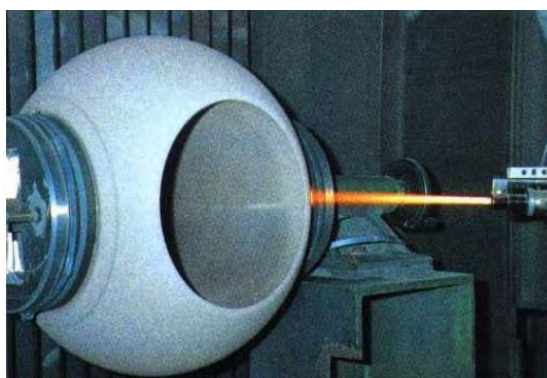


Рисунок 1.1 - Обробка сферичних лопаток для ядерної енергетики [9]

Установка для детонаційного напилювання нагадує кулемет, що стріляє порціями розігрітого порошку. У замкнуту камеру згоряння, до якої прикріплюється стовбур, подається суміш кисню і пального газу, стовбур

направляють на напилювану поверхню. Через завантажувальний отвір в камеру подається порошок. Суміш підпалюється електричною іскрою і вибухає. Розпечені частинки разом з продуктами згорання вилітають на оброблювану поверхню (рис. 1.2).

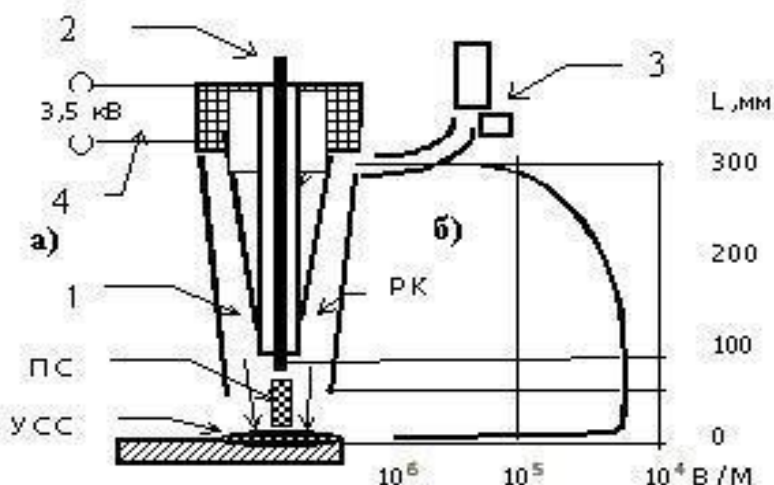


Рисунок 1.2 - Робота установки для детонаційного напилення в Інституті ім. Патона (Київ, Україна, 2012 року)

Детонації генеруються в ацетиленових або водень-кисневих сумішах (з добавками азоту, щоб змінити параметри детонації). Ударна хвиля високого тиску (близько 2 МПа) забезпечує швидкості потоку газу понад 2000 м / с, частки в потоці нагріваються за рахунок згорання газів.

Переваги плазменно-детонаційного методу нанесення порошкових покриттів перед іншими сучасними методами отримання покриттів полягають в одночасному забезпеченні високої швидкості частинок і нагрівання. Частинки порошку деформуються при ударі об поверхню підкладки і одночасно плавляться, спека в сплав покриття, що забезпечує високу продуктивність даного методу.

Всі описані процеси газотермічного напилення слід віднести до ресурсозберігаючих, оскільки вони продовжують термін експлуатації обладнання, дозволяють відновлювати зношені вузли, а не заміняти їх новими.



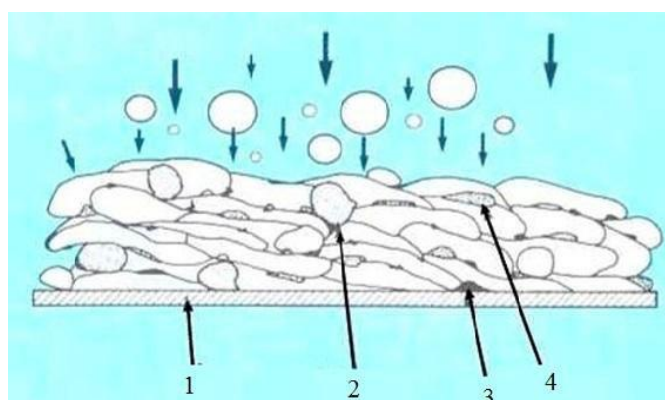
а)

б)

1 - міжелектродний зазор; 2 - еродований електрод; 3 - детонаційна камера; 4 - джерело напруги; ПС - плазмовий струмінь; УСС - ударно-стиснутий шар; РК - реакційна камера; L - довжина камери; б) зміна напруженості електричного поля між електродами

Рисунок 1.3 - Фотографія (а) та схема плазменно-детонаційної установки (б)

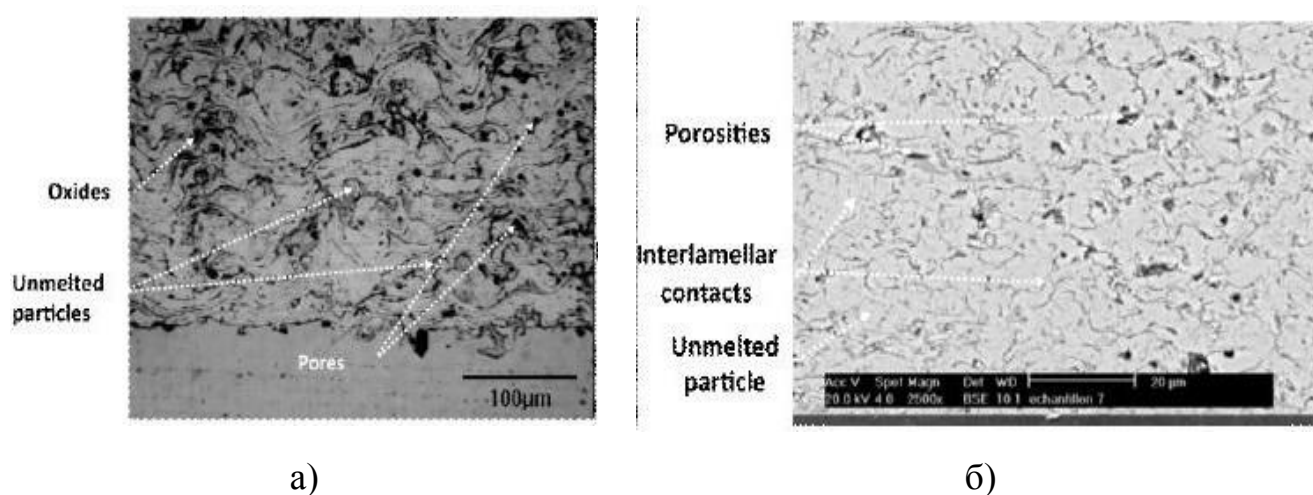
Загальний недолік покриттів, отриманих з використанням даних технології: покриття містить порожнечі, тобто пори (рис. 1.4 і рис. 1.5), а в разі напилення металів частинки їх оксидів і нітридів, а адгезія покриття залежить від швидкостей і розмірів частинок, що напилюються (при занадто великих частинках вона може бути поганою через недостатнє їх нагрівання або швидкості, а надто дрібні частинки можуть випаруватися, не досягнувши поверхні).



1 – основа; 2 – частинка, яка не розплавилась; 3 – порожнечя; 4 – частинка, що окислилась

Рисунок 1.4 - Схематичне зображення поперечного перерізу покриття, нанесеного газотермічним методом на підкладку

Структура покриття з нержавіючої сталі (304L), нанесене в повітряному середовищі плазмовим струменем на підкладку з низьковуглецевої сталі (1040) (а); (б), покриття з Y-PSZ (8 мас. %) нанесене в повітряному середовищі плазмовим струменем на підкладку з суперсплавів (рис. 1.5)



а) Покриття нанесене в повітряному середовищі плазмовим струменем на підкладку з низьковуглецевої сталі (1040), б) - покриття з Y-PSZ (8 мас.%) нанесене в повітряному середовищі плазмовим струменем на підкладку з суперсплавів

Рисунок 1.5. - Покриття з нержавіючої сталі (304L)

Перевагою додаткової обробки покриттів з використанням радіаційних технологій (пучками плазми або електронів) є те, що кількість теплової енергії, добре контролюється [11]. Використання широкого діапазону щільності енергії дозволяє градієнт температури на поверхні виробу.

Провівши огляд робіт, присвячених вивченню структури і властивостей плазмотермічеським покриттів, до і після модифікації, можна зробити висновок, що, щоб з'ясувати фізичну сутність процесів, що призводять до поліпшення адгезії покриттів при додатковому опроміненні, і на підставі дослідження дати певні рекомендації по вибору режимів модифікації покриттів опроміненням, необхідні додаткові дослідження.

Сучасні уявлення про структуровані покриття, отримані з використанням плазових технологій. Унікальність цих покриттів полягає в високою об'ємною часткою кордонів розділу фаз і їх міцності, у відсутності дислокацій усередині кристалітів і можливості зміни співвідношення об'ємних часток кристалічної і аморфної фаз, і взаємної розчинності металевих і неметалевих компонентів[13; 14].

1.2 Діаграми стану металевих систем Fe-Cr, Cr-Ni, Fe-Ni, Co-Cr, Fe-Ni-Cr і вплив опромінення на фазову стабільність

Хром - основний легуючий елемент, який робить сталь корозійностійкою в окислювальних середовищах. Корозійна стійкість хромистих нержавіючих сталей пояснюється утворенням на поверхні захисної щільною пасивної плівки оксиду Cr_2O_3 . Така плівка утворюється тільки при вмісті хрому більше 12,5% [15]. Діаграма стану Fe-Cr в узагальненому вигляді за даними [16] приведена на рисунку 1.6.

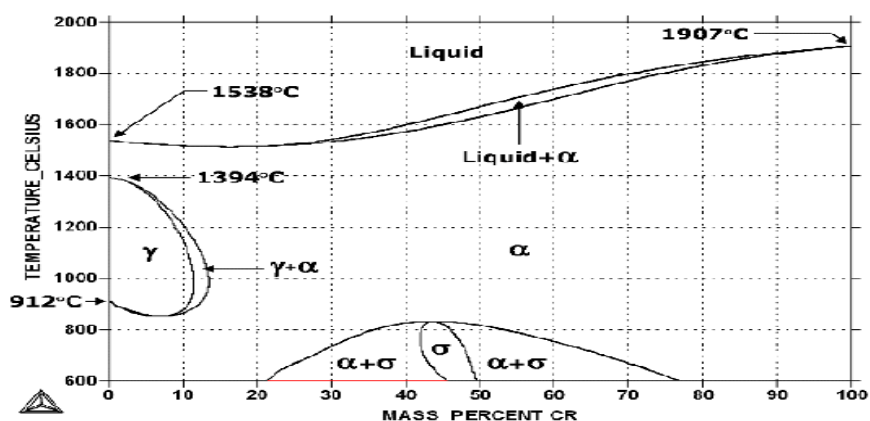


Рисунок 1.6 - Фазова діаграма стану системи Fe-Cr [16]

Діаграма стану системи Cr-Ni за даними приведена на рисунку 1.7. У ряді робіт зазначено, що далекий порядок з'являється в сплавах на основі Ni-Cr при вмісті хрому від 20 % - 40 %. за типом Ni_2Cr або Ni_3Cr .

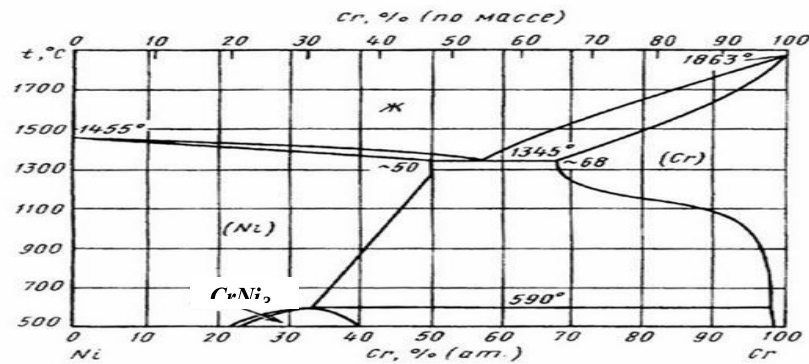


Рисунок 1.7 - Діаграма стану хром - нікель за даними [17]

Температурний інтервал області існування фази Ni_3Cr (ГЦК- решітка, впорядкування L12 по типу Ni_3Al) вказують суперечливо, або як область на малюнку 1.7 [17], або в ще більш низькотемпературній області 400- 500 ° С [18].

Подвійні діаграми стану нікелю з основними легуючими елементами вивчені досить докладно, з багатокомпонентних розглядаються лише ті, які містять алюміній і (або) вуглець як обов'язкові складові. Діаграма стану залізо - нікель за даними [19] приведена на рисунку 1.8.

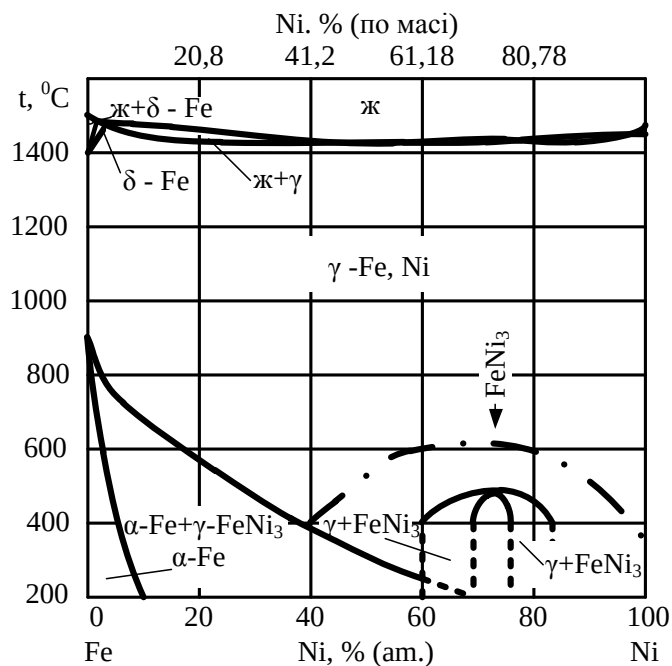


Рисунок 1.8 - Діаграма стану залізо - нікель за даними [19]

За даними [19] $\gamma\text{-Fe}$ і нікель утворюють між собою безперервний ряд

твердих розчинів. Нікель, розчиняючись в залозі, підвищує температуру $\gamma \leftrightarrow \delta$ -перетворення від 1390°C до 1512°C ; при цій температурі протікає перитектическая реакція $\delta + \text{ж} \leftrightarrow \gamma$.

На рисунку 1.9 наведено ізотермічний розріз системи Fe-Ni-Cr за температур 1700 K; 1600 K; 1373 K і 923K, побудований на підставі термодинамічних розрахунків в наближенні регулярних розчинів [19]. Якщо розглянути діаграму стани залізо - хром-нікель (рисунк 1.9), можна сказати, що з боку подвійної системи залізо - нікель спостерігається широка область γ -твердих розчинів; з боку залізо - хром - область твердих розчинів α , з ОЦК кристалічною решіткою. При температурах нижче $950 - 960^{\circ}\text{C}$ виявлено присутність σ -фази.

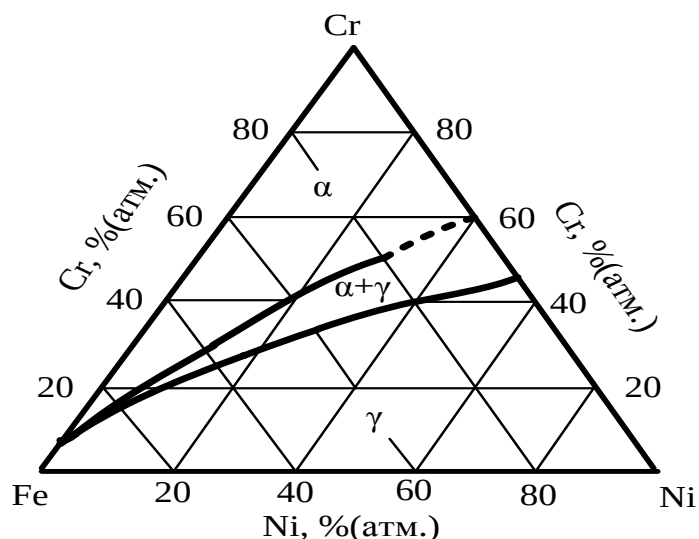


Рисунок 1.9 - Ізотермічний розріз системи Fe-Ni-Cr за даними [19]

За відсутності опромінення стабільний стан сплаву описується на основі загальних термодинамічних характеристик (мінімізація відповідного термодинамічного потенціалу). Для сплавів, знаходяться в рівноважному стані, опис процесу переходу системи до рівноваги можливо за допомогою моделей спінодального розпаду, зародження, зростання і укрупнення частинок [20, 21, 22].

Для встановлення закономірностей еволюції структурно-фазового стану покриттів та їх властивостей при модифікуванні потрібно комплексне дослідження покриттів. Для того щоб дати практичні рекомендації по режимах впливу, який веде до оптимізації механічних і експлуатаційних властивостей, необхідно добре

знання матеріалознавчих аспектів для конкретних матеріалів.

Мета роботи: встановити закономірності формування при модифікуванні опроміненням в порошкових покриттях на основі Ni, нанесених плазмовим струменем на сталеві підкладки, структур частинками зміцнюючих інтерметаллідних фаз заданої морфології, які мають поліпшені фізико-хімічні властивості.

Для досягнення мети роботи необхідно було вирішити такі завдання:

- виявити особливості структурно-фазового стану порошкових покриттів на основі Ni, нанесених плазмовим струменем на сталеві підкладки, щоб зробити висновок про те, які зміни цього стану бажані в процесі модифікації опроміненням;
- провести опромінення покриттів за рекомендованими режимам плазмою і електронним пучком постійного струму, досліджувати структури і властивості модифікованих покриттів і зробити порівняльний аналіз отриманих даних з відповідними параметрами для тих же покриттів до модифікації, встановити закономірності зміни структурно-фазового стану в опромінених покриттях і їх вплив на зміну ряду властивостей покриттів (мікротвердість і корозійна стійкість).

2 МАТЕРІАЛІ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Матеріали дослідження

Основним матеріалом дослідження є обрані сплави порошкових покриттів з композитних порошків на основі Ni (ПГ-19Н-01). Як матеріал підкладки для покриттів обрана сталь Ст3.

Склад і основні області застосування матеріалів дослідження вказані в таблиці 2.1.

Порошкові покриття наносилися на підкладки: сталеві зразки розміром $20 \times 30 \times 10$ мм 3, поверхня яких попередньо піддавалася піскострумні ї обробці. Покриття товщиною від 80 до 300 мкм наносилися в повітряному середовищі за 1-3 проходу плазмового струменя з наступними параметрами: відстань від підкладки до зрізу сопла установки 60 мм; швидкість переміщення зразка 360 мм / хв., частота проходження імпульсів 4 Гц (частота детонації).

Щільність електричного струму в плазмовому потоці варіювалась від 1 до 7 А / см^2 , середні температури плазми на зрізі сопла установки досягають величин порядку 15000 ° С, середній діаметр струменя на зразку 25 мм, тривалість імпульсу близько 10 мкс.

Ефективний діаметр пучка – 10 мм, потужність джерела – 500 Вт, швидкість руху - 4 мм / с. Покриття: товщина 300мкм, матеріал - нікель, щільність 8900 кг / м^3 , коефіцієнт теплопровідності 90 Вт / мК, питома теплоємність 443 Дж / кгК. Підкладка: матеріал-залізо, щільність 7870 кг / м^3 , коефіцієнт теплопровідності 79.9 Вт / мК, питома теплоємність 447.0 Дж / кгК

Таблиця 2.1 - Класифікація, загальна технічна характеристика і призначення досліджуваних матеріалів

Марка і склад в мас. %	Нормативний документ	Загальна технічна характеристика	Призначення
ПГ-10Н-01 Ni-основа Cr - 8-14%, В-2,3%, Si - 1,2-3,2%, Fe - 5%, С - 0,5%	ГОСТ 21448-75	Висока стійкість проти зносу тертям, стійкість проти абразивного зношування, корозії і окислення при нормальних та підвищених температурах, робоча температура 700 ° С, опір ударам знижений	Для відновлення автомобільних деталей газополуменевим напиленням, які працюють в умовах тертя ковзання і в агресивних середовищах: гільзи циліндрів, шийки валів і т.д.
Ст3 Fe-основа; С - 0.25 - 0,35 %; Mn - 0.5 - 0,8%; Si-0,17 0,37%; P <0,045%; 045%.	ГОСТ 380-2005	Конструкційна вуглецева сталь звичайної якості	застосовується в виготовленні несучих елементів зварних і не зварюваних конструкцій деталей машин і механізмів, які працюють при плюсових

2.2 Обладнання та режими модифікації покриттів при дослідженні

Модифікуюче опромінення плазмою готових порошкових покриттів (рис. 2.1) проведено в умовах дослідно-виробничої ділянки, обладнаної досвідченим лабораторно-промисловим комплексом плазмової обробки матеріалів на основі промислового робота.

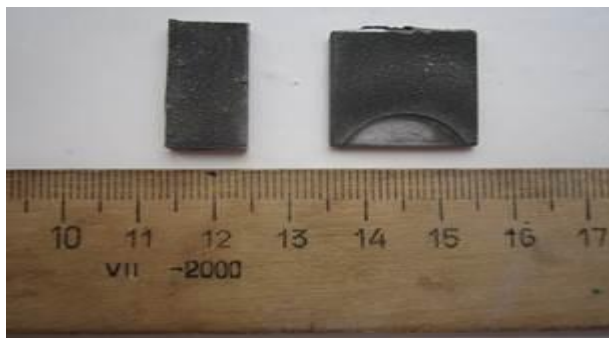


Рисунок 2.1 - Порошкові покриття з ПГ-19Н-01

Змонтовано пристрій для плазмової обробки поверхні і для нанесення порошкових покриттів в потоці плазми, в якому здійснюється генерація плазмового розряду і подача плазмового потоку або порошку в плазмовому струмені в атмосфері аргону на підкладку будь-якої форми (рис. 2.2).



Рисунок 2.2 - Зображення установки в процесі роботи

Технічні характеристики плазмової установки: потужність плазмотрона 2 кВт, продуктивність напилення від 2 кг / ч до 3 кг / ч, робочий струм плазмотрона 60 А, робоча напруга дуги 30 В.

Вид зразків з покриттям після модифікації плазмою з обробленою і частково обробленою поверхнею наведені на рисунку 2.3.



а

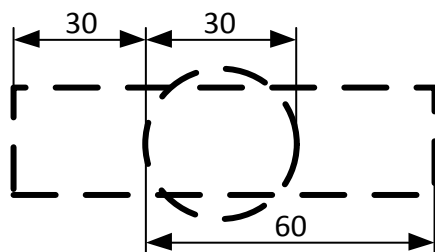


б

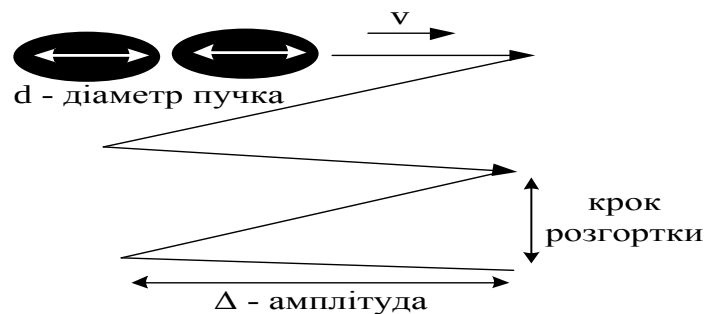
а) – повністю оброблена, б) – частково оброблена поверхня

Рисунок 2.3 - Зразки, оброблені плазмовим струменем

Для відпрацювання технологічних режимів ми варіювали траєкторію джерела і діаметр плазмового пучка на зразку, щоб забезпечити повну обробку поверхні (рис. 2.4).



а)



б)

а) – рух плазмового струменя в горизонтальному напрямку по поверхні зразка, б)

– і хід пучка по поверхні зразка в пилкоподібної розгортці

Рисунок 2.4 - Схема, що ілюструє рух плазмового струменя і хід пучка

Для встановлення оптимальних параметрів модифікування при фіксованій товщині зразків з покриттями проведено двохарове опромінення шляхом завдання швидкості і щільності потужності джерела.

2.3 Методи дослідження фізико-механічних властивостей покриттів

Для дослідження застосовували метод Роквелла, який, як правило, використовується для вивчення термозміцненого матеріалу.

Для визначення твердості окремих частинок, а також її анізотропії в різних ділянках покриття в роботі використовували метод виміру мікротвердості.

2.4 Методи дослідження структурно-фазового складу та властивостей модифікованих опроміненням зразків

При вирізці зразків ріжучий інструмент рухався від відновлених шарів до основного металу.

Полірування здійснювали алмазними пастами. Травлення досліджуваної поверхні - 4% розчином азотної кислоти для виявлення кордону між основою і покриттям.

Структури вивчали і фотографували на мікроскопі МІМ-7 при збільшеннях $\times (70-1000)$ крат.

Електронномікроскопічні дослідження виконували на мікроскопі УЕМ 100 МЛ з використанням лакових реплік, що виготовляються за стандартною методикою.

Структура поверхні до і після експлуатації вивчалася за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ при напрузі, що прискорюється, 30 кВ в широкому інтервалі збільшень від 20 до 10 тисяч разів. Для аналізу фазового складу основного металу і покриття проводили рентгеноструктурний фазовий аналіз на установці УРС-50.

3. ВПЛИВ ПЛАЗМОВОГО МОДИФІКУВАННЯ НА СТРУКТУРНО ФАЗОВИЙ СКЛАД І ВЛАСТИВОСТІ ПОРОШКОВИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ NI

3.1 Особливості структурно-фазового будови і властивостей порошкових покриттів, нанесених плазмовим струменем на сталеві підкладки

Основним завданням дослідження вихідних покриттів до їх модифікації було визначення об'ємної частки і морфології зміцнюючих часток в матеріалі покриттів [23, 24, 25].

В процесі дослідження покриття з ПГ-19Н-0 після модифікуванню відокремлювалося від поверхні після значних зрізуючих навантажень навідрізу без комбінованої обробки.

Результати структурно-фазових досліджень показані на рисунках 3.1 – 3.8.

Методами ПЕМ встановлено, що γ -твердий розчин (тобто матриця покриттів з ГЦК-структурою) в покриттях з ПГ-19Н-01 сформована зернами різної кристалографічної орієнтації (рис. 3.1).

На ПЕМ зображеннях видно, у покриттях формується субструктура, подібна до фрагментованою, з розорієнтованість фрагментів, аналогічно спостерігається при полігонізації кристалів, з типовими кільцевими мікроелектронограммами (рис. 3.1).

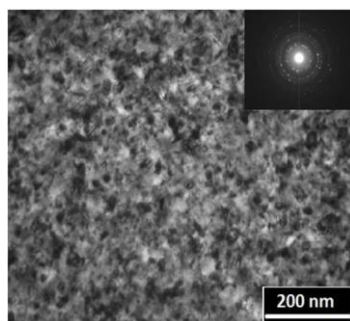


Рисунок 3.1 – ПЕМ-зображення матриці покриття з ПГ-19Н-01 з відповідною мікроелектронограмой.

Твердий розчин матриці покриття в окремих нанозернах повністю піддається розпаду з виділенням інтерметаллідних фаз з пластинчастою морфологією (рис. 3.2), тобто непостійного розпаду. Об'ємна частка частинок, охоплених переривчастим розпадом, становить величину порядку 15 % в обох типах покриття.

Розподіл областей, де спостерігається виділення ламелей нових фаз в цілому досить однорідне в матеріалі покриттів (рис. 3.1), проте спостерігали окремі ділянки, де розпад йде більш інтенсивно (рис. 3.3 і рис. 3.4).

Існування таких областей може бути обумовлено локальною неоднорідністю хімічного складу і напруженістю стану в матеріалі покриття при модифікуванні плазмою.

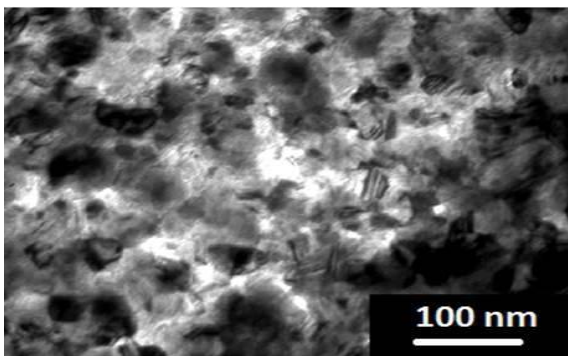


Рисунок 3.2 – ПЕМ - зображення покриття з ПГ-19Н-01 з частинками пластинчастої морфології

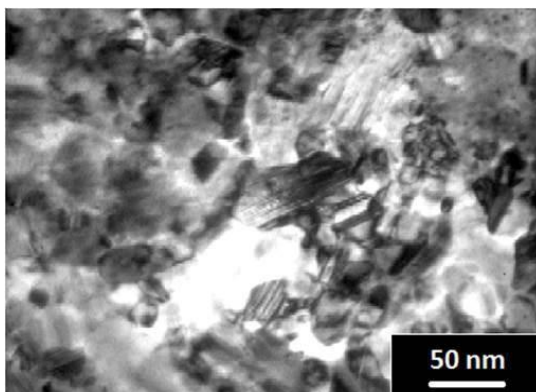


Рисунок 3.3 – ПЕМ - зображення покриття з ПГ-19Н-01 з ділянкою, де зосереджена велика кількість нанозерен, в яких йде інтенсивний розпад твердого розчину з виділенням ламелей нової фази

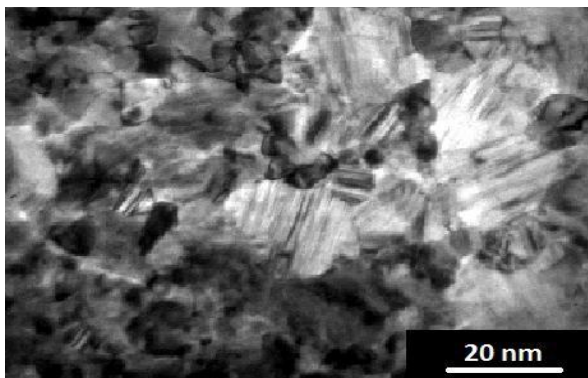
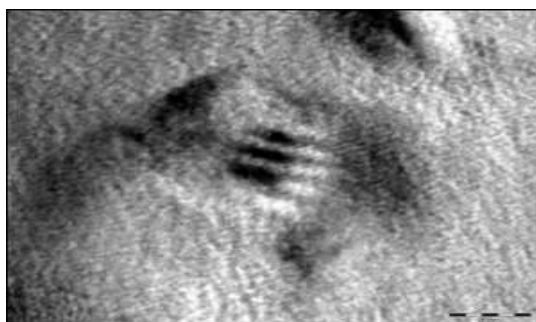
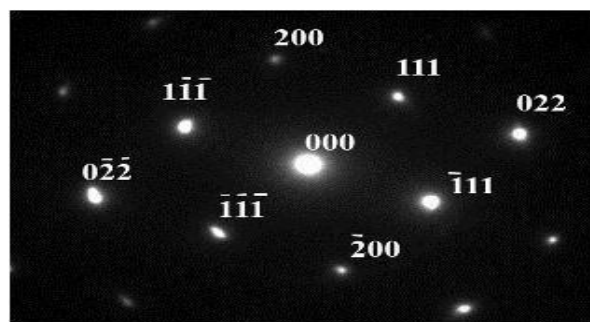


Рисунок 3.4 – ПЕМ - зображення покриття з ПГ-19Н-01 із ділянкою, де зосереджена велика кількість нанозерен, в яких йде інтенсивний розпад твердого розчину з виділенням ламелей нової фази

Типи і параметри кристалічних решіток фаз, які виділяються, встановлені методами ПЕМ по мікроелектронограмам шляхом індікування їх рефлексів. Також методами ПЕМ з використанням енергодисперсійного аналізу було встановлено елементний склад пластинчастих виділень в покритті з ПГ 19Н-01 (рис. 3.5, 3.6).



а)



б)

а) – інтерметаллідні фази CrNi_3 в покритті ПГ-19Н-01, б) – проіндексована мікроелектронограма

Рисунок 3.5 – ПЕМ-зображення ламелей

У сукупності з даними рентгеноструктурного фазового аналізу (табл. 3.1), дані експерименту свідчать про те, що області розпаду твердого розчину є ламелі довжиною від 30 нм до 50 нм інтерметаллідної фази CrNi_3 з ГЦК-решіткою в покритті з ПГ 19Н-01 (рис. 3.7).

Покриття, які сформовані з окремих частинок порошку, частково розбилися при ударі об поверхню підкладки і оплавлись плазмою в процесі нанесення (рис. 3.9). Кордон покриття з підкладкою досить різкий, структурно неоднорідний з покриттям (рис. 3.10).

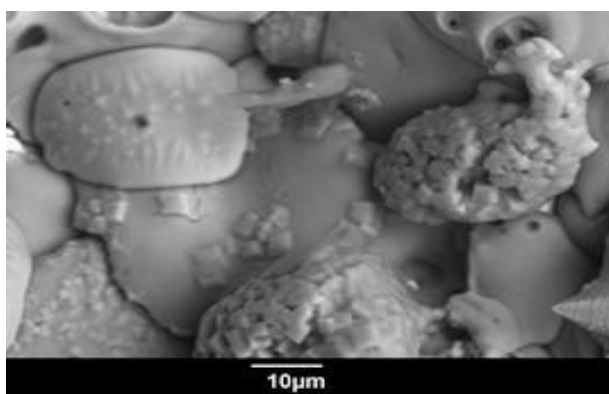


Рисунок 3.9 - СЕМ-зображення мікроструктури поверхні покриття з ПГ-19Н-01



Рисунок 3.10 - СЕМ-зображення (поперечний шліф) кордону з підкладкою покриття з ПГ-19Н-01, покриття внизу

Для покриття характерна мікроструктура, сформована з розплавлених в процесі нанесення плазмою і деформованих при ударі об підкладку частинок

порошку, спостерігається характерна мікроструктура товстих покриттів, нанесених плазмо-термічним методом.

Для мікроструктури підкладки в прикордонній області характерна наявність двійників в зернах. Це свідчить про деформацію підкладки за рахунок ударної дії частинок порошку покриття при нанесенні і про процеси зняття напруженого стану в процесі короткочасного теплового відпуску при охолодженні системи (рис. 3.11). Характерним для прикордонної області в підкладці є також формування дрібнозернистої структури з зерен мікронних розмірів (рис. 3.11).

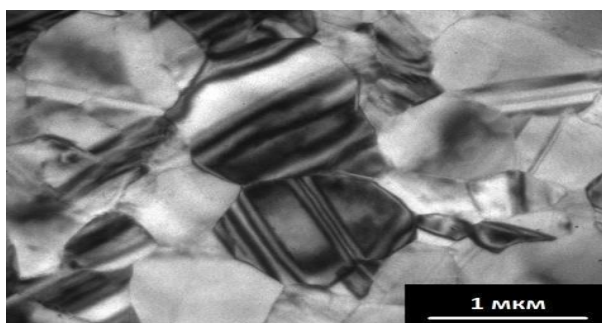


Рисунок 3.11 - ПЕМ-зображення мікроструктури граничного з покриттям з ПГ-19Н-01 шару підкладки

Рисунок 3.12 демонструє перехідну зону від підкладки до покриття з зернами, подрібненими в порівнянні з основною товщею покриття з ПГ 19Н-01. Для виявлення мікроструктури використано додаткове травлення мікрошліфа в хлороцтовому електроліті.

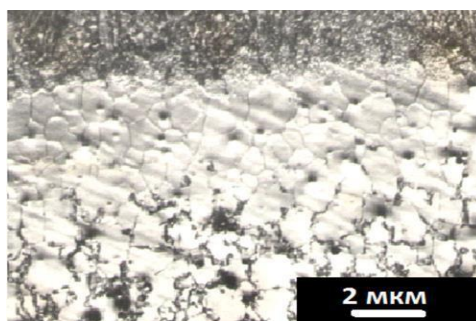
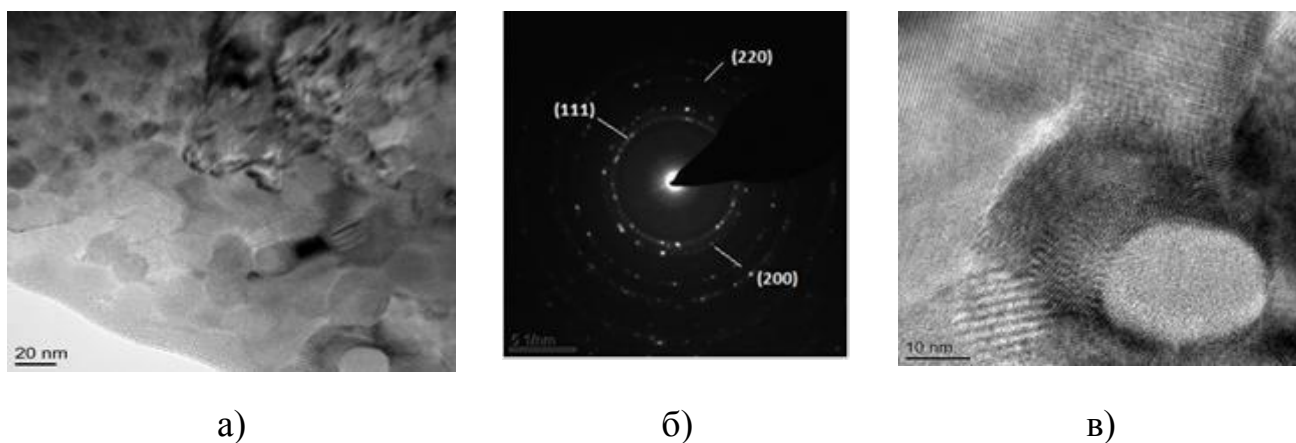


Рисунок 3.12 - СЕМ-зображення перехідної зони від підкладки до покриття з ПГ-19Н-01 (вгорі)

Спостерігається неоднорідний розподіл мікротвердості по глибині покриття. Максимальні значення мікротвердості відповідають покриттям, мікротвердість підкладки в середньому в 2 рази нижче (рис. 3.12). У той же час, хід кривих мікротвердості показує наявність перехідної зони з підвищеною мікротвердістю від покриття до підкладки, що в згоді з даними рентгеноструктурного аналізу дозволяє назвати її дифузійною зоною. Ширина дифузійної зони оцінюється величиною порядку 100 мкм.

3.2 Модифікація плазмовим струменем структури і властивостей захисних покриттів

Встановлено, що після опромінення тип і параметри решітки полікристалічної ГЦК-матриці не змінюються (рис. 3.13), але за даними рентгеноструктурного аналізу об'ємна частка твердого розчину збільшується в середньому на 10 %, в основному за рахунок зменшення об'ємної частки оксидів в покриттях.



а) – полікристалічна матриця, б) – мікроелектронограма, в) вид зерен матриці

Рисунок 3.13 – Нікелеве покриття ПГ-19Н-01 після опромінення

Аналіз області біля кордону даного покриття та підкладки, знятої методами СЕМ з мікроаналізом і побудовою профілю розподілу елементів, також

підтверджує прискорення дифузійних процесів при опроміненні (рис. 3.14). Чітко видно галузі взаємного проникнення елементів підкладки та покриття. Полікристалічні нанозеренні структури, видимі на ПЕМ-зображеннях зразків покриттів, являють собою нанорозмірні субзерна всередині даних зерен з діаметром менше 1 мкм.

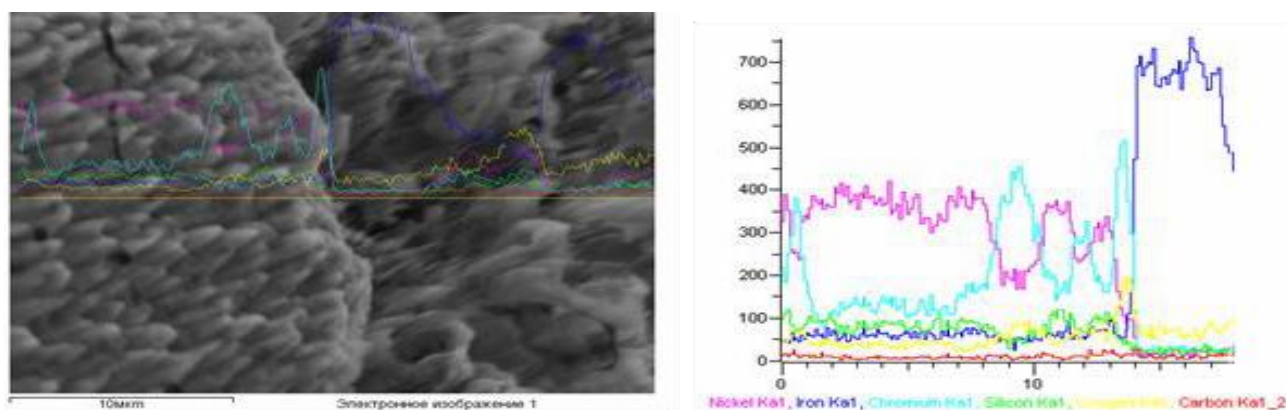
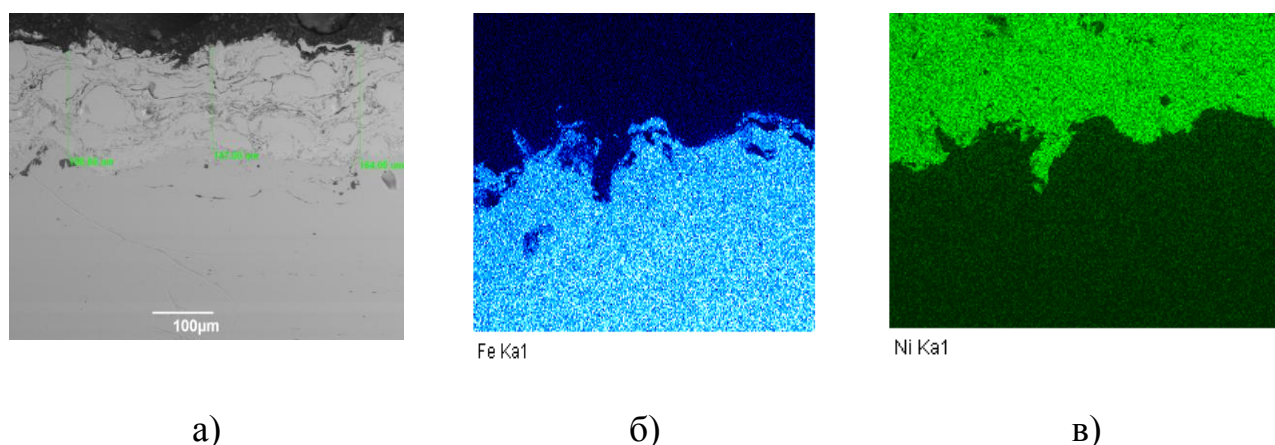


Рисунок 3.14 - СЕМ-зображення мікроструктури модифікованого покриття з ПГ-19Н-01 з лінією профілю розподілу елементів

Карти розподілу елементів, отримані методом СЕМ з енергодисперсійним аналізом, однозначно засвідчують взаємне проникнення елементів покриття і підкладки (рис. 3.15).



а) зразок з покриттям ПГ-19Н-01 після модифікації плазмою, б) - карти розподілу Fe, в) карти розподілу Fe і Ni

Рисунок 3.15 - СЕМ-зображення поперечного перерізу зразка

Значення мікротвердості покриттів неоднорідні по глибині від поверхні, в середньому значення мікротвердості збільшуються на 25 % після модифікації опроміненням, а ширина перехідної (дифузійної) зони між покриттям і підкладкою збільшується в 2 рази і сягає в середньому 200 мкм після опромінення: 100 мкм в покритті і 100 мкм в підкладці.

За рахунок досягнення на поверхні покриття високих температур при опроміненні, відбувається оплавлення шорсткостей на поверхні покриття.

Як видно з рисунку 3.16, рівень шорсткості покриттів після плазмового опромінення знижується в середньому в 2 рази, і, відповідно, слід припускати збільшення стійкості модифікованих покриттів до зносу, як за рахунок зниження шорсткості, так і за рахунок поліпшення зчеплення покриття з підкладкою під час радіаційно - стимульованої дифузії.

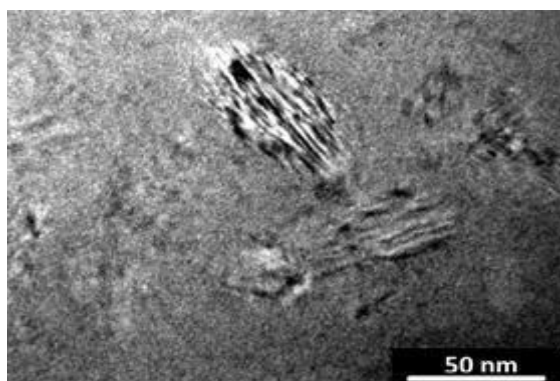


а) - до опромінення ($R_a = 0,1072$ мкм), б) - після опромінення плазмою ($R_a = 0,0535$)

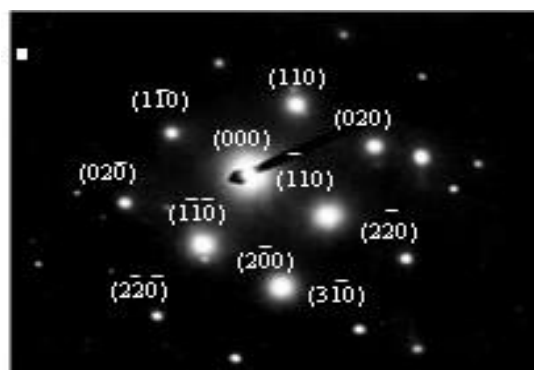
Рисунок 3.16 - Топографія поверхні покриттів з ПГ-19Н-01

3.3 Вплив модифікації електронним пучком на структуру і властивості захисних нікелевих покриттів

На рисунку 3.17 показаний загальний вигляд частинок пластинчастої морфології, що виділяються з матриці з аморфізованою структурою, і відповідна мікроелектронограма, зі схемою розшифровки.



а)



б)

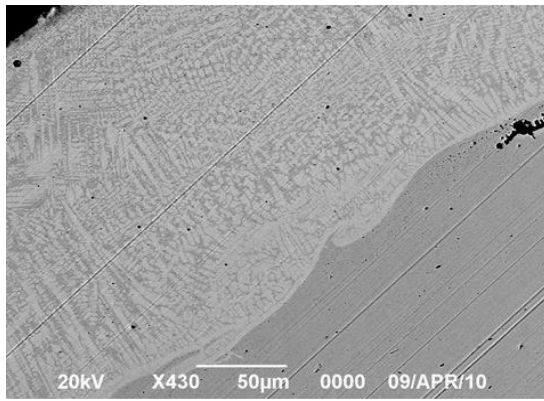
а) ламелі фази CrNi_3 , б) мікроелектронограма і схема її розшифровки

Рисунок 3.17 - Структура модифікованого покриття з ПГ-19Н-01

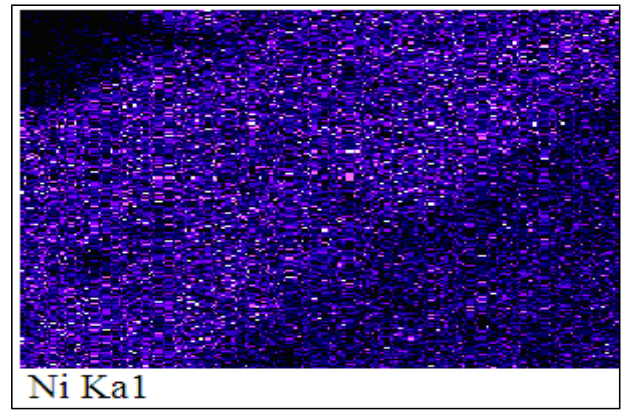
Результати розшифровки мікроелектронограмм однозначно вказують на те, що з полікристалічної матриці покриття ПГ-19Н-01 з аустенітної ГЦК-структурою виділяються нанорозмірні стрижні інтерметалідної фази CrNi_3 з ГЦК структурою. В даному випадку виділення когерентні матриці. Визначено об'ємна частка даних частинок, вона становить в середньому і прикордонному з підкладкою шарі покриття 25 %, що на 10 % вище, ніж зміст даної фази в цьому покритті до модифікації.

Область біля кордону покриття і підкладки, знята методами СЕМ з мікроаналізом і побудовою карти елементів, підтверджує прискорення дифузійних процесів при опроміненні. Чітко видно, що Ni з покриття активно проникає в підкладку (рис. 3.18).

Результати вимірювань мікротвердості по глибині від поверхні показали, що усереднене значення мікротвердості зразків з покриттям ПГ-19Н-01 після модифікації електронним опроміненням дорівнює 7,5 ГПа, тоді як мікротвердість покриття до опромінення становила в середньому 5,5 ГПа.



а)



б)

а) СЕМ-зображення кордону покриття, б) - карта розподілу Ni в покритті і підкладці

Рисунок 3.18 - Зображення поперечного перерізу покриття з ПГ-19Н-01 на сталевий підкладці після опромінення електронами

Встановлено закономірності еволюції структурно фазового стану покриттів в процесі модифікації опроміненням, які полягають в збільшенні об'ємної частки зміцнюючих інтерметаллідних фаз пластинчастої морфології і збільшенні ширини дифузійної зони, в формуванні однорідної мікроструктури в покриттях з мікронних зерен, витягнутих в напрямку теплового потоку зерен. Спостережувані структурно фазові перетворення в модифікуються матеріалах, які визначаються розподілом температури при опроміненні, закономірно призводять до поліпшенню мікротвердості і корозійної стійкості модифікованих опроміненням покриттів.

ВИСНОВКИ

1. На основі літературного огляду встановлені особливості структурно-фазової будови і властивостей порошкових покриттів на основі Ni (ПГ-19Н-01), які нанесені плазмовим струменем на сталеві підкладки. Для них характерно формування нанозеренної ГЦК-матриці покриття з розмірами нанозерен близько 50 нм і виділення зміцнюючих нанорозмірних інтерметалідних фаз пластинчастої морфології CrNi_3 , а також формування перехідної зони від покриттів до підкладки.

2. В результаті дослідження виявлені закономірності формування нанорозмірних інтерметалідів в процесі нанесення порошкових нікелевих покриттів плазмовим струменем на сталеві підкладки. При модифікуванні опроміненням, при досягненні температур відповідно до фазових діаграм стану, в покриттях починається розпад твердого розчину з виділенням нанорозмірних фаз пластинчастої морфології (переривчастий розпад), прискорений за рахунок радіаційно - стимульованої дифузії.

3. Встановлено поліпшення фізико-механічних властивостей покриттів після модифікування опроміненням: підвищення мікротвердості на 25 % і зниження швидкості корозії в морській воді на 10 - 15 %. Поліпшення властивостей досягається за рахунок структурно фазових перетворень в модифікованих матеріалах, обумовлених розподілом температури при опроміненні.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Кугель Р. В. Основные задачи проблемы надежности машин / Р. В. Кугель // Вестник машиностроения. – 2001. – № 11. – С.49-55
2. Большаков В. И. Структурная теория упрочнения конструкционных сталей и других материалов: монография / В. И. Большаков, Л. И. Тушинский. – Днепропетровск : 2010. – 482 с.
3. Технология конструкционных материалов и материаловедение / И. П. Гладкий, В. И. Мощенок, В. П. Тарабанова, Н. А. Лалазарова, Д. Б. Глушкова. – Харьков : ХНАДУ, 2011. – 464 с.
4. Когаев П. П. Прочность и износостойкость деталей машин / П. П. Когаев, Ю. Н. Дроздов. – Москва : Высшая школа, 2001. – 319 с.
5. Панталеенко Ф. И. Материалы, технология и оборудование для восстановления и упрочнения деталей машин. Ч.1. Наплавка и напыление / Ф. И. Панталеенко, С. Н. Любецкий. – Новополюцк, 1994. – 116 с.
6. Глушкова Д. Б. Сравнение износостойкости и нанотвердости сталей, поверхность которых упрочнена различными способами / Д. Б. Глушкова // – сб. «Современные проблемы технологии металлов и качества сварных соединений». сб. наук. праць, Харьков. ХНАДУ. 2014 –19 – 24 с.
7. Терао Н. Методы анализа поверхностей / Н. Терао, пер. с англ. – М.: Мир, 2009. – 582 с.
8. Ключников А.А. Методы анализа на пучках заряженных частиц / А.А. Ключников, И.М. Пучеров. – Киев: Наукова думка, 2007. – 152 с.
9. Глушкова Д. Б. Исследование взаимосвязи между структурой стали и состоянием поверхности трения после износных испытаний / Д. Б. Глушкова, В. П.Тарабанова, Е. А. Нестеренко // Ключевые вопросы в современной науке : материалы 8-й междунар. Науч.-практ. Конф., Болгария. – София., 2012. – Т. 31. – 84–88 с.
10. Большаков В. И. Особенности применения световой и электронной микроскопии при изучении структурообразования покрытий / В. И. Большаков, А.

Д. Сухомлин, Ф. Ф. Вашкевич // Науковий та інформаційний журнал «Металознавство та термічна обробка металів» № 1 – Днепропетровск, 2007. – 20–26 с.

14. Кесаев И.Г. Катодные процессы электрической дуги / И.Г. Кесаев – М.: Наука, 2008. – 243 с.