

УДК 621.793.74

**В.П. Багмутов¹, В.И. Калита², Е.Б. Захарова¹,
Д.И. Комлев², А.Ю. Иванников², И.Н. Захаров¹, А.В. Косоголов¹**

¹ Волгоградский государственный технический университет

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРА- И НАНОДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР В ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЯХ, УПРОЧНЕННЫХ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ*

Аннотация. На примере покрытий ПРФБХ6-2 и Р6М5 методами сканирующей зондовой микроскопии проведено исследование структуры плазменных покрытий после электромеханической обработки. После такой обработки в структуре покрытий формируются и фиксируются ультрадисперсные и наноразмерные упрочняющие фазы, выделение которых происходит при распаде исходной быстрозакаленной структуры покрытия в ходе высокоскоростного температурно-силового воздействия. Рассмотрена классификация и дан анализ механизмов формирования в покрытиях характерных структурных зон, упрочненных нано- и ультрадисперсными частицами в различных соотношениях, определяемых параметрами напыляемого порошка, режимами напыления и последующей электромеханической обработки.

Ключевые слова: покрытия, нанодисперсная структура, плазменное напыление, электромеханическая обработка, импульсное температурно-силовое воздействие, сканирующая зондовая микроскопия.

ULTRA- AND NANODISPERSED STRUCTURES OF THE PLASMA COATINGS STRENGTHENED BY ELECTROMECHANICAL TREATMENT

Abstract. The structures of plasma coatings after electromechanical treatment (EMT) are studied by scanning probe microscopy on the example of PRFBH6-2 and R6M5 coatings. The results obtained indicate that ultra- and nanoscale strengthening phase are formed and fixed in the coating structure after EMT. The allocation of such phases at decay of the initial coating structure during rapidly high-speed temperature-force action occurs. The classification and the analysis of the formation mechanisms of coatings specific structural zones, strengthened by nano- and ultrafine particles in different ratios and defined by parameters of spray powder, regimes of plasma spraying and EMT are researched.

Keywords: coatings, nanodispersed structure, plasma spraying, electromechanical treatment, high-speed temperature-force effect, scanning probe microscopy.

В условиях интенсивных температурно-силовых технологических воздействий перспективным в реализации потенциального ресурса свойств материалов является формирование и стабилизация специфических структурных состояний, содержащих нано- и ультрадисперсные упрочняющие фазы [1, 2]. По данным работ [3 – 5] при упрочнении покрытий наночастицами может наблюдаться существенный рост их трещиностойкости, адгезионной прочности, сопротивления расслоению, износостойкости в условиях абразивного износа и сухого трения; для ряда покрытий [5, 6] происходит увеличение тепловой стойкости, снижение теплопроводности.

Однако получение наноструктурированных покрытий часто затруднено нестабильностью их быстрозакаленной структуры, которая распадается на относительно грубые упрочняющие фазы при низких (менее 10^3 К/с) скоростях нагрева и охлаждения, характерных для традиционных технологий их компактирования. Фиксация ультра- и наноразмерных фаз достигается за счет использования методов высокоскоростного

температурно-силового воздействия на структуру таких материалов, в частности, при электромеханической обработке (ЭМО) плазменных покрытий [7].

В настоящей работе исследуются условия и закономерности формирования областей с аморфной, ультра- и нанодисперсной структурой плазменных покрытий, полученных при компактировании напыленного слоя в ходе электромеханической обработки. В работе рассматриваются покрытия, полученные при комбинированной технологии [8], представляющей собой плазменное напыление и последующую ЭМО, результатом которой является спекание частиц покрытия (при температурах около 1500°C) и термическая обработка покрытия (при скоростях нагрева и охлаждения порядка 10^5 $^\circ\text{C}/\text{с}$) с выделением и фиксацией наноструктур [9].

Использовали порошки с размером частиц 30 – 70 мкм сплава ПРФБХ6-2, содержащего 4,2 % С, 32 % Cr, 1,9 % Mn, 2,2 % Si, 2,0 % В, 0,02 % S, 0,02 % Р, остальное железо (по массе), и быстрорежущей стали Р6М5, содержащей 1,0 % С, 4,1 % Cr, 0,2 % Mn, 0,4 % Ni, 0,2 % Si, 5,5 % Mo, 7,0 % W, 0,01 % S, 0,2 % Р, 2,1 % V, остальное железо (по массе). Порошки были изготовлены в НПО «Тула Чермет». Эти порошки имеют быстрозакаленную мелкодисперсную микроструктуру (скорость охлаждения порошков 10^3 – 10^4 К/с) с огра-

* Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 14.В37.21.1091, грантов РФФИ 11-08-00068а, 12-08-00001а, 12-08-31094а, гранта Президента РФ НШ-854.2012.3.

ничением размера фаз, что способствует растворению этих фаз в плазменном потоке при напылении и увеличивает вероятность получения аморфной и микрокристаллической структуры.

Покрyтия толщиной 150 – 500 мкм были сформированы методом плазменного напыления с местной защитой, разработанным в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН [10], на цилиндрических подложках из стали 45 диам. 38 и длиной 150 мм. Использoваны режимы напыления: ток и напряжение дуги плазмoтрона – 350 А и 60 В, расход плазмoобразующего газа – 36 л/мин, дистанция напыления – 170 мм.

На основное покрытие наносили слой NiCr толщиной 25 – 50 мкм для предотвращения налипания материала на обрабатывающий инструмент, окисления покрытия при ЭМО, растрескивания поверхности при ее температурно-силовом деформировании. Для повышения адгезионной прочности и снижения концентрации напряжений на границе покрытия и подложки такой же подслоя NiCr наносили на поверхность подложки перед напылением.

Электромеханическую обработку покрытий [11] осуществляли при пропускании через зону обработки электрического тока плотностью 400 – 500 А/мм² и напряжением 2 – 6 В; скорость обработки составляла 1,63 – 6,79 м/мин; подача 0,75 мм/об; удельное давление в зоне контакта детали и инструмента до 1500 МПа. В качестве инструмента использовали тороидальный ролик из твердого сплава ВК6М.

Для анализа структуры покрытий до и после ЭМО использовали сканирующий зондовый микроскоп Solver PRO-M, оптический микроскоп Eпavert, а также пакет программ «ВидеоТест-Структура».

В работах [7, 9, 11, 12] приведены результаты исследований технологических аспектов получения наноструктурированных покрытий при ЭМО, их металлографической структуры методами оптической микроскопии, рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализа, растровой микроскопии, а также измерения микротвердости. Далее рассматриваются особенности строения покрытий после ЭМО на основе анализа результатов сканирующей зондовой микроскопии структуры характерных областей, формирующихся в объеме напыленного слоя после упрочнения.

На рис. 1, а приведена микрофотография фрагмента структуры покрытия из сплава ПРФБХ6-2 после ЭМО. В структуре покрытия наблюдаются области различных типов: области сферической формы (области 1 и 2); серые фрагменты и прослойки неправильной формы (области 3 и 4); светлые фрагменты и прослойки неправильной формы (область 5).

Сферические зоны (области 1 и 2) соответствуют напыляемым частицам, затвердевшим до соударения с подложкой при сравнительно невысоких скоростях охлаждения. Эти зоны имеют ячеистую структуру (длина оси дендритов до 10 – 15 мкм) с включениями вторых

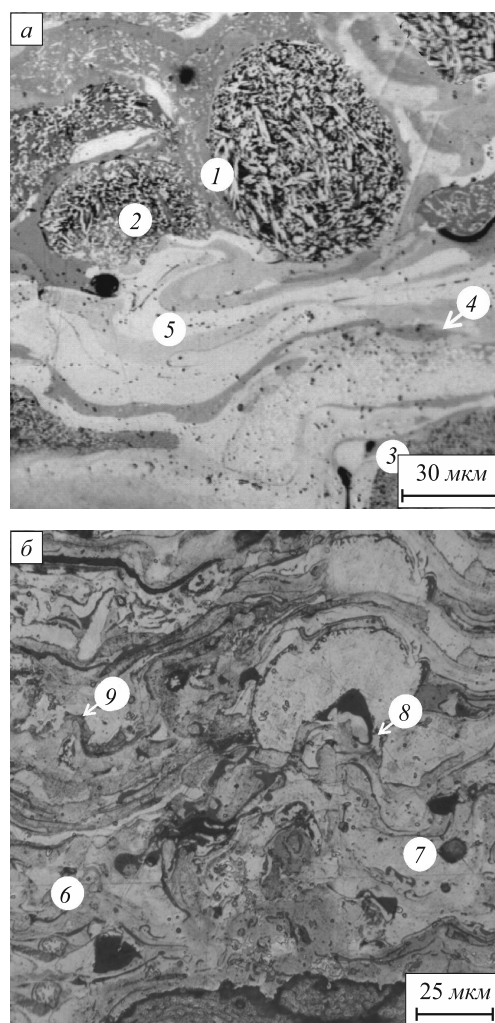


Рис. 1. Микроструктура покрытий ПРФБХ6-2 (а) и Р6М5 (б) после ЭМО по сечению напыленного слоя (с обозначением исследуемых областей)

фаз размером приблизительно 1 мкм. Содержание частиц со вторыми фазами увеличивается от подложки к свободной поверхности покрытия, форма некоторых из частиц этого типа может отклоняться от сферической, а структура – отличаться более высокой дисперсностью и отсутствием выраженного дендритного строения вблизи внешних границ (область 2).

В структуре областей 3 и 4 можно наблюдать частицы различной степени дисперсности в зависимости от механизмов их образования. Для областей вида 3 характерна ультрадисперсная структура с размером частиц 1 – 5 мкм (рис. 2, а). Дополнительное измельчение структуры в таких областях может достигаться в результате интенсивного температурно-силового воздействия в ходе ЭМО.

Области типа 4 (рис. 1, а) представляют собой серые и светло-серые включения; разрешения оптического микроскопа для исследования этих структур недостаточно. Характерное строение таких областей, выявленное с использованием зондовой микроскопии, имеет вид тонких прослоек неправильной формы, вну-

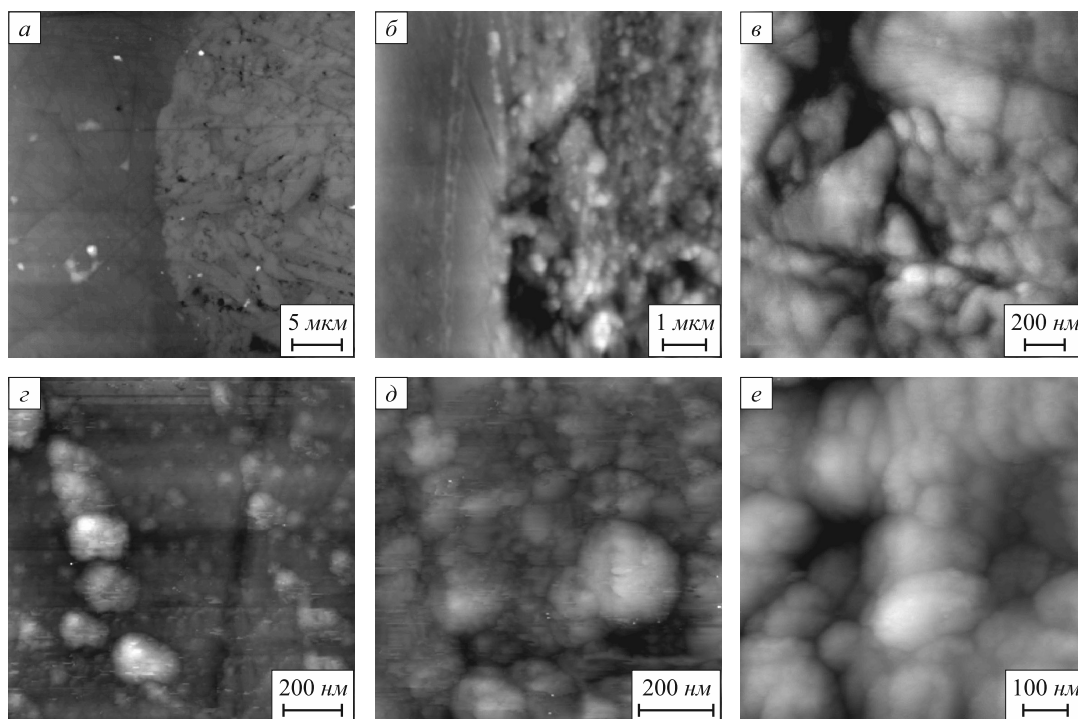


Рис. 2. Структура различных областей в покрытии ПРФБХ6-2 после ЭМО (сканирующий зондовый микроскоп): *a* – частицы с микрокристаллической структурой (области 1 – 3 на рис. 1, *a*); *б*, *в* – прослойки с ультрадисперсной структурой (область 4 на рис. 1, *a*); *г* и *д*, *е* – прослойки с нанодисперсной структурой вблизи подложки и вблизи внешней поверхности (область 5 на рис. 1, *a*)

три более светлых областей содержатся фазы высокой степени дисперсности – размером 200 – 500 нм и выше (рис. 2, *б*, *в*).

Похожие механизмы и условия формирования характерны и для соседних более светлых прослоек (область 5, рис. 1). На снимках, полученных при помощи сканирующего зондового микроскопа, эти области выглядят как сплошное поле, на фоне которого наблюдаются отдельные глобулярные частицы диам. 50 – 200 нм (рис. 2, *г*). По мере удаления от подложки объемная доля таких частиц в светлых областях возрастает, увеличивается и их средний размер, достигая 100 – 250 нм (рис. 2, *д*, *е*).

На рис. 1, *б* приведена микрофотография фрагмента структуры покрытия из стали Р6М5 после ЭМО. В строении этого покрытия также наблюдаются области с различной степенью детализации структуры (рис. 1, *б*): серые включения и прослойки неправильной формы (области 6); светлые фрагменты (области 7). Сферические области с дендритным строением, характерные для покрытия ПРФБХ6-2, отсутствуют.

Результаты сканирующей зондовой микроскопии свидетельствуют, что указанные области характеризуются высокой степенью дисперсности составляющих их фаз (рис. 3). Строение светлых и серых областей в покрытии Р6М5 во многом соответствует аналогичным областям в структуре покрытия ПРФБХ6-2, отличаясь лишь несколько меньшими размерами частиц. Так, в серых зонах (область 6) (рис. 1, *б*) диаметр частиц состав-

ляет 50 – 100 нм (рис. 3, *б*), в светлых зонах (область 7) (рис. 1, *б*) – менее 50 нм (рис. 3, *в*). Структура металла (рис. 3, *а*) вблизи пор (область 8) и мелких включений (область 9) также характеризуется высокой степенью дисперсности (100 – 200 нм).

Отметим, что объемная доля серых и светлых областей определяется температурным режимом их образования при напылении покрытия и его последующей ЭМО. Например, чем выше температуры в зоне обработки при электромеханическом упрочнении, тем больше размер формирующихся частиц, доля темных прослоек также возрастает.

Для идентификации характерных областей в покрытии и их сопоставления со структурами, полученными после ЭМО, были напылены покрытия толщиной до 10 мм на подложки из стали Ст3 толщиной 7 мм [13]. Покрытие напыляли «в точку», без перемещения плазматрона. В силу ограниченного теплоотвода от покрытия в нем формировались различные структурные зоны – от аморфных и нанокристаллических у подложки до микрокристаллических у внешней поверхности покрытия, что проявляется в изменении соотношения между содержанием «белых» и «серых» частиц (рис. 4).

Участок I (от подложки), где скорость охлаждения напыляемого металла наиболее высока, почти полностью состоит из «белых» частиц, в структуре которых вторые фазы не выявлены. Рентгеноструктурный и дифференциальный термический анализ указыва-

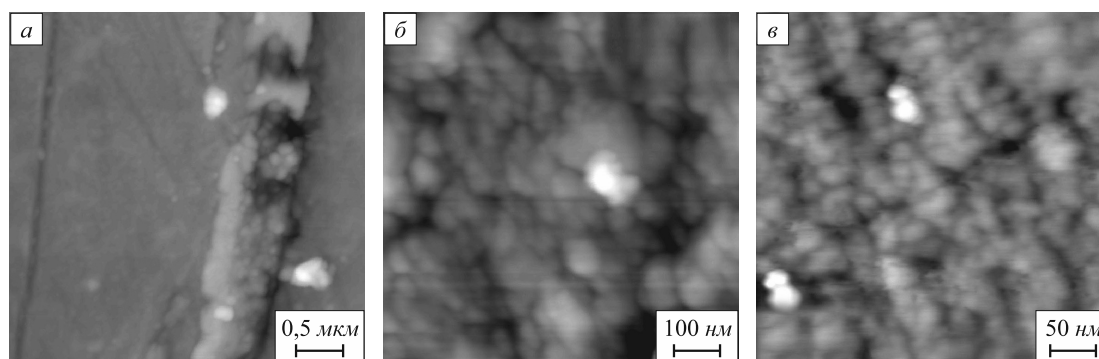


Рис. 3. Структура различных зон в покрытии ПРФБХ6-2 после ЭМО:

a – мелкие включения (области 8 и 9 на рис. 1, *б*); *б*, *в* – прослойки с нанодисперсной структурой (области 6 и 7 на рис. 1, *б*)

ют на аморфное строение этих областей (для сплава ПРФБХ6-2) [13]. По мере удаления от подложки субструктура «белых» частиц изменяется, что проявляется в потемнении отдельных участков этих частиц по мере удаления от подложки при длительном травлении.

«Серые» частицы со вторыми фазами различных размеров формируют второй и последующие участки микроструктуры покрытий, при этом доля «белых» частиц снижается по мере удаления от подложки (рис. 4). На участке *II* выделяются фазы, размер которых нельзя определить оптической микроскопией; предположительно это наноразмерные фазы, сформировавшиеся вследствие распада аморфной структуры в результате дисперсионного твердения. С увеличением расстояния от подложки размер вторых фаз в «серых» частицах увеличивается, достигая нескольких микрон; этот размер является характерным для фаз в исходном порошке (рис. 4).

Согласно классификации, предложенной в работе [14], в зависимости от механизма формообразования и способов затвердевания и охлаждения, которые определяют макро- и микроструктуру материала, напыленные частицы делятся на четыре типа.

– Тип *I* – исходные частицы, не расплавившиеся в плазме (обычно упруго отражаются от подложки и не фиксируются в плазменном покрытии).

– Тип *II* – частицы сферической формы, полностью расплавленные в плазме и затвердевшие до соударения с подложкой. При размерах частиц 20 – 100 мкм скорость их охлаждения составляет $10^3 - 10^5$ К/с. В этих условиях формируется ячеистая микрокристаллическая структура. Частицы типа *II* в настоящей работе наблюдаются в структуре покрытия ПРФБХ6-2. Электромеханическая обработка покрытия приводит к измельчению дендритной структуры таких частиц вблизи их внешней границы и искажению правильной

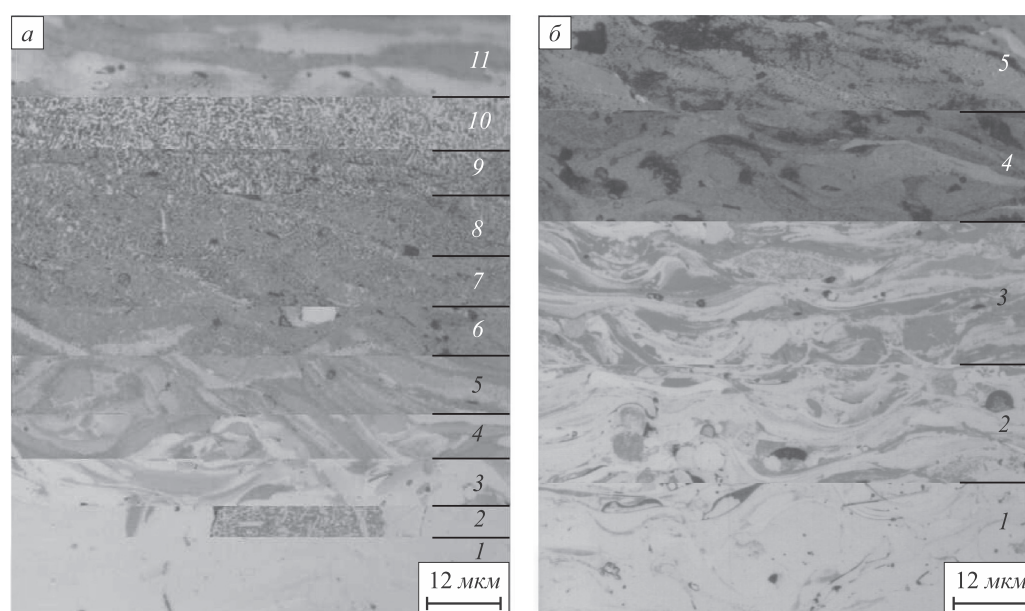


Рис. 4. Распределение характерных зон микроструктуры по высоте покрытия после напыления «в точку»:

a – сплав ПРФБХ6-2 (11 участков, максимальная высота покрытия 7,32 мм); *б* – быстрорежущая сталь Р6М5 (5 участков, максимальная высота покрытия 8,57 мм) [13]

формы вследствие высокотемпературной деформации (области 1 и 2 на рис. 1 и рис. 2, а).

– Тип III – частицы, полностью расплавленные в плазме, деформировавшиеся и затвердевшие на подложке в виде дисков толщиной 1 – 15 мкм со скоростью охлаждения $10^6 - 10^8$ К/с; в зависимости от напыляемого материала имеют микро-, нано- или аморфную структуру. Данный тип частиц является основным для покрытий из рассматриваемых материалов (рис. 1, области 3 – 7). В зависимости от дисперсности составляющих фаз частицы типа III после травления разделяются на светлые и серые различных оттенков. Исходная структура светлых частиц в покрытии ПРФБХ6-2 – аморфная, в покрытии Р6М5 – нанодисперсная. После ЭМО в первом случае в аморфной матрице наблюдается выделение отдельных фаз размером до 200 нм, во втором – незначительное увеличение размеров наночастиц с повышением степени травимости. Размеры фаз в структуре серых частиц после напыления определить оптической микроскопией не удастся, что предполагает их ультра- и нанодисперсное строение. Исследование структуры этих областей после ЭМО с использованием сканирующего зондового микроскопа подтвердило это предположение: размер фаз в покрытии ПРФБХ6-2 составляет 200 – 500 нм, Р6М5 – приблизительно 100 нм (рис. 2, 3).

– Тип IV – частицы размером менее 10 мкм, полученные в результате разбрызгивания напыляемого материала под углом 0 – 30° к подложке. Данный тип частиц обнаруживается в виде отдельных мелких включений в основной структуре покрытия и также имеет ультрадисперсное строение с размером составляющих 100 – 200 нм (рис. 3, а).

Выводы. На примере покрытий ПРФБХ6-2 и Р6М5 методами сканирующей зондовой микроскопии проведено исследование структуры плазменных покрытий после электромеханического упрочнения. В строении таких покрытий наблюдается несколько характерных структурных областей, соответствующих различным типам напыленных частиц. Типы частиц, в зависимости от условий их затвердевания в ходе напыления, различаются по форме и структуре, которая для различных типов изменяется от микрокристаллической до аморфной. После электромеханической обработки в структуре основной массы частиц формируются и фиксируются ультрадисперсные и наноразмерные (например, для покрытия ПРФБХ6-2 – размером 10 – 200 нм,

для Р6М5 – 25 – 50 нм) упрочняющие фазы. Выделение таких фаз происходит при распаде исходной структуры (аморфной, микрокристаллической и т.д.) покрытия в ходе высокоскоростного температурно-силового воздействия при ЭМО. Предложенная классификация частиц и механизмов их формирования позволяет разрабатывать эффективные технологические процессы получения покрытий, упрочненных нано- и ультрадисперсными частицами в требуемом соотношении, за счет целенаправленного подбора параметров напыляемого порошка, режимов напыления и последующей ЭМО.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Stoica V., Ahmed R., Itsukaichi T. et al. Sliding wear evaluation of hot isostatically pressed (HIPed) thermal spray cermet coatings. – In book: Proceedings of the 2003 International Thermal Spray Conference. – Orlando, 2003. P. 459 – 466.
2. Поварова К.Б., Бурмистров В.И., Антонова А.В. и др. // *Металлы*. 2006. № 3. С. 83 – 90.
3. Shaw L., Goerman D., Ren R., Gell M. // *J. Surface and Coating Technology*. 2000. № 130. P. 1 – 8.
4. Gell M., Jordan E.H., Sohn Y.H. et al. // *J. Surface and Coatings Technology*. 2001. № 146-147. P. 48 – 54.
5. Skandan G., Yao R., Kear B.H. et al. // *J. Scripta Materials*. 2001. № 44. P. 1699 – 1702.
6. Jordan E.H., Gell M., Shaw L., Jiang S. // *J. Materials Science and Engineering*. 2001. № A301. P. 80 – 89.
7. Багмутов В.П., Калита В.И., Захаров И.Н., Комлев Д.И. // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2007. Т. 4. № 1. С. 18 – 23.
8. Пат. 2338005 РФ. Способ комбинированного упрочнения поверхностей деталей / В.П. Багмутов, В.И. Калита, С.Н. Паршев, И.Н. Захаров // *Изобретения. Полезные модели*. 2008. № 31. С. 8.
9. Багмутов В.П., Калита В.И., Захаров И.Н. и др. // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2009. № 10. С. 62 – 68.
10. Калита В.И., Комлев Д.И. // *Металлы*. 2003. № 6. С. 30 – 37.
11. Калита В.И., Багмутов В.П., Захаров И.Н. и др. // *Физика и химия обработки материалов*. 2008. № 1. С. 38 – 42.
12. Багмутов В.П., Калита В.И., Захаров И.Н., Паршев С.Н. // *Физика и химия обработки материалов*. 2007. № 3. С. 22 – 28.
13. Калита В.И., Яркин В.В., Касимцев А.В. и др. // *Физика и химия обработки материалов*. 2006. № 5. С. 29 – 40.
14. Калита В.И., Комлев Д.И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. – М.: *Лидер М*, 2008. – 388 с.

© 2013 г. В.П. Багмутов, В.И. Калита,
Е.Б. Захарова, Д.И. Комлев, А.Ю. Иванников,
И.Н. Захаров, А.В. Косоголов
Поступила 7 декабря 2012 г.