

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННО-ДЕТОНАЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ Al-Ni

Л. В. Маликов

Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, Харьков

Поступила в редакцию 11.12.2014

Получены покрытия на основе Al-Ni. Основными составляющими покрытия являются Ni и Al. Кроме них на поверхности присутствуют такие элементы, как Fe, Cr, Cl, Ca и Si. В процессе осаждения в покрытии формируется интерметаллидное соединение Ni_3Al . Значение микротвердости изменяется от 0,64 до 4,12 ГПа в зависимости от фазового состава покрытий.

Ключевые слова: плазменно-детонационное напыление, интерметаллиды, микротвердость.

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ПЛАЗМОВО-ДЕТОНАЦІЙНОГО ПОКРИТТЯ Al-Ni

Л. В. Маліков

Отримано покриття на основі Al-Ni. Основними складовими покриття є Ni і Al. Крім них на поверхні присутні такі елементи, як Fe, Cr, Cl, Ca і Si. У процесі осадження в покритті формується інтерметаллидна сполука Ni_3Al . Значення микротвердості змінюється від 0,64 до 4,12 ГПа залежно від фазового складу покриттів.

Ключові слова: плазмово-детонаційне напылення, інтерметаліди, микротвердість.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF PLASMA-DETONATION COATING Al-Ni

L. V. Malikov

Coatings obtained on the base of Al-Ni. The main components of the coating are Ni and Al. Such elements as Fe, Cr, Cl, Ca, and Si are also present on the surface of the coating. During the deposition of the coating the intermetallic compound Ni_3Al is formed. Microhardness value changes from 0.64 to 4.12 GPa, depending on the phase composition of the coating.

Keywords: plasma-detonation spraying, intermetallid, microhardness.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительное внимание обращено к вопросу об использовании порошковых жаро- и коррозионностойких материалов для получения покрытий с помощью газо-термических технологий (плазменное, детонационное, газо-плазменное и плазменно-детонационное осаждение). При формировании покрытий любым из этих способов происходит взаимодействие частиц напыляемого материала с газовой средой установки, частицами порошка в плазменном потоке и поверхностью подложки [1, 2]. Особенности протекания этих процессов определяются свойствами напыляемого материала и подложки, а также размером и формой частиц порошка. С целью формирования покрытия с широким комплексом требуемых характеристик часто применяют импульсные потоки плазмы, дающие возможность нагревать как напыляемый

материал, так и подложку до нужной для хорошей адгезии температуры [3]. Получение заданных характеристик покрытий оптимальным способом возможно только при установлении механизмов формирования их структуры при напылении.

Большой интерес представляет защита металлов от коррозии посредством защитных покрытий. Высокая коррозионная устойчивость и хорошие механические свойства Al и Ni позволяют использовать их в сочетании с другими легирующими компонентами в качестве коррозионностойких защитных покрытий. Механические и физико-химические свойства облученных материалов определяются их структурно-фазовым составом. Влияние облучения на фазовую стабильность достаточно сложное.

Поэтому целью работы является исследование морфологии, структурно-фазовых превращений и механических свойств

порошковых покрытий на основе Al и Ni, нанесенных плазменно-детонационным методом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

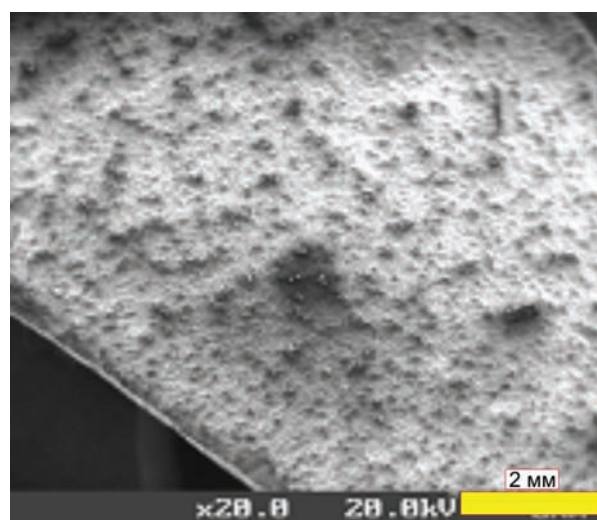
Для нанесения покрытий использовался плазматрон «Импульс-5» [4]. Расход компонентов горючей смеси составлял $2 \text{ м}^3/\text{ч}$ при частоте инициирования детонации 4 Гц. Скорость плазменного потока достигала 8 км/ч при температуре плазменной струи $3 \times 10^4 \text{ К}$, по плазменной струе пропускался ток до 2 кА для увеличения температуры. Распыляемым материалом для получения коррозионно-стойких покрытий использовали порошок марки ПТ-НА-001 (95 % Ni, 5 % Al). Размер частиц порошка в исходном состоянии составлял 47—89 мкм. Покрытия наносились высокоскоростной импульсно-плазменной струей на медные подложки, толщина покрытий составила 100—120 мкм. Повторное оплавление поверхностного слоя покрытий осуществлялось плазменной струей без порошка при расстоянии от среза сопла до образца 45 мм. Скорость перемещения образца составляла 300 мм/мин. В качестве материала электрода использовался вольфрам. Изучение морфологии поверхности покрытия проводилось в сканирующем электронном микроскопе РЭММА-102. Качественный и количественный микроанализ поверхности выполнялся с помощью рентгеновского волнового спектрометра WDS-2 и EDS [5]. Были проведены исследования элементного состава с помощью Резерфордского обратного рассеяния (РОР) на ускорителе в ОИЯИ, Дубна (Россия). Анализ легких примесей, в первую очередь углерода, а затем кислорода производился методом упругого резонанса ядерных реакций (УРЯР). Фазовый состав поверхности проводился методом рентгеноструктурного анализа с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 в медном излучении [6]. Параметры шероховатости поверхности покрытий R_a и R_z измеряли при помощи профилометра TR 220.

Были сделаны поперечные шлифы и с помощью микротвердомера ПТМ-3 при нагрузках от 20 до 100 г были проведены

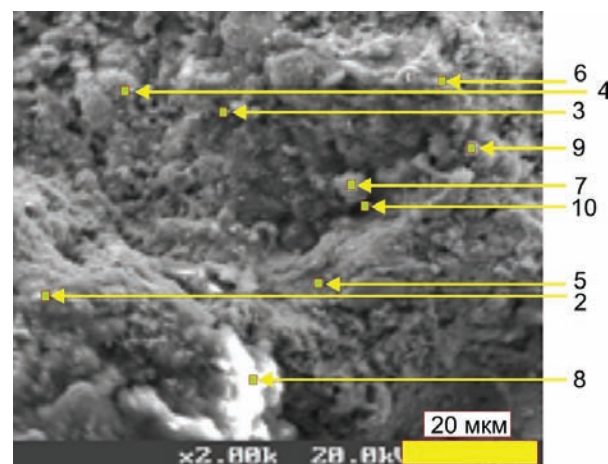
механические испытания модифицированных образцов [7]. Адгезию измеряли путем скрайбирования алмазной пирамидкой поверхности покрытия к подложке.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование топографии (рис. 1) поверхности свидетельствует об развитом рельефе с высокой степенью шероховатости (рис. 1а).



а



б

Рис. 1. Структура поверхности порошкового покрытия, нанесенного импульсно-плазменной струей: а — общий вид поверхности; б — участок поверхности с большим разрешением (цифрами указаны участки, в которых проводился микроанализ)

На поверхности наблюдается чередование серебристо-серых участков с вкрапленными в них мелкими серыми буграми, напоминающими слипшиеся и не полностью оплавленные порошинки. Рельефные выступы на поверхности имеют вид разбрызганных быстро застывших капель. Рельефное

строение поверхности обусловлено наличием в порошке частиц размером от 47 до 89 мкм.

Увеличивая изображение (рис. 1б), можно четко видеть присутствие на поверхности множества впадин неопределенной формы и ярких светящихся участков. Следует отметить, что наличие дефектов на поверхности в виде неравномерно распределенных выступов, переходящих во впадины, может оказывать негативное влияние на эксплуатационные характеристики материала: они могут служить концентраторами напряжений, снижающими усталостную прочность, а также быть потенциальным источником коррозии. Из-за высокой шероховатости и пористости поверхность деталей может иметь низкую стойкость к коррозии и износу, несмотря на то, что для формирования защитного слоя применялся коррозионно-стойкий материал — алюминий и никель.

Для устранения указанных недостатков с целью увеличения твердости и стойкости к коррозии и износу порошковое покрытие сначала оплавлялось плазменной струей [8]. В итоге оплавление приводит к заплыванию впадин и уменьшению шероховатости поверхностного слоя покрытия Al-Ni от 28—33 мкм до 14—18 мкм и более равномерному распределению элементов в приповерхностном слое для достижения желательных механических свойств. Затем верхний слой образцов был шлифован до $R_a = 0,32$ мкм.

Результаты микроанализа свидетельствуют, что доминирующим элементом в указанных областях является алюминий, причем на этих участках его концентрация примерно на порядок выше концентрации основного компонента порошка — никеля. Основными составляющими покрытия являются Ni и Al. Кроме них на поверхности имеются такие элементы, как Fe, Cr, Cl, Ca и Si (см. табл. 1). Fe, Cr и Si могли осесть на поверхность в камере сгорания плазматрона, а Ca — неконтролируемая примесь, вероятно попавшая на поверхность покрытия на воздухе.

Соотношение концентраций Ni и Al заметно меняется на разных участках поверхности: на темных и серых участках концентрация Ni значительно выше, чем концентрация Al.

По результатам, представленным в табл. 1, можно сказать, что доминирующим элементом в приповерхностной области толщиной до 1 мкм является Ni.

Дополнительный элементный анализ покрытий проводился методами РОР и УРЯР. На рис. 2 представлены энергетические спектры упругого резонанса ядерных реакций с начальной энергией α -частиц 1,768 эВ (а) и обратного рассеяния протонов с начальной энергией протонов 2,02 МэВ (б).

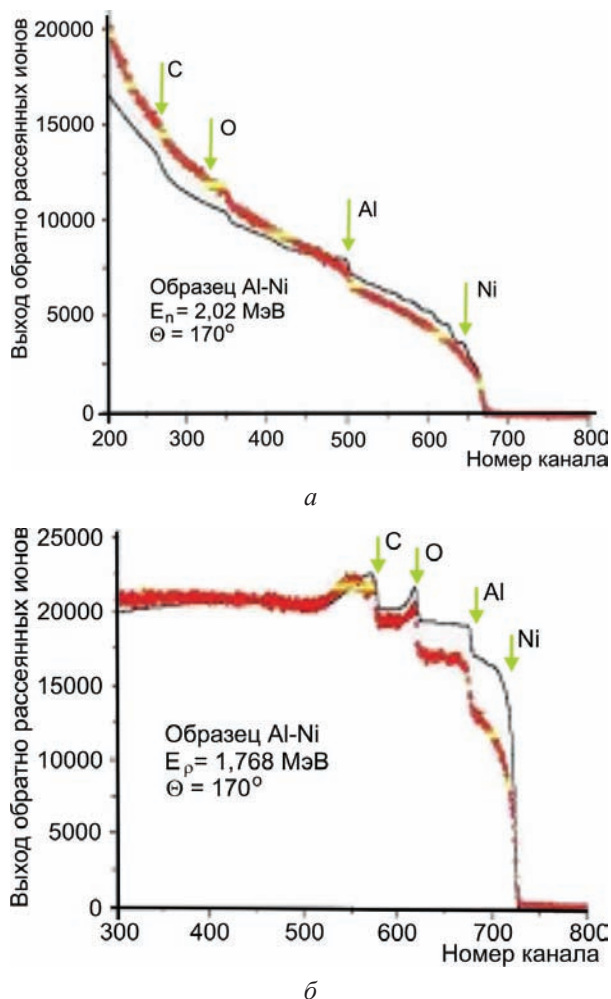


Рис. 2. Энергетический спектр, полученный методом упругого резонанса протонов с энергией 2,02 МэВ (а); энергетический спектр обратного рассеяния ионов 4He^+ с энергией 1,768 МэВ (б)

Из энергетического спектра, полученного на толстом покрытии трудно оценить концентрацию элементов из-за высокой шероховатости покрытия, полученного плазменно-детонационным методом. Судя по энергетическим спектрам, тонкий приповерхностный слой покрытия состоит из основных составляющих исходного порошка — алюминия и никеля. В покрытии была

Элементный состав поверхности покрытия (ат. %)

	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni
1	43,444	0,000	0,014	0,191	0,570	0,000	0,460	0,670	54,651
2	21,411	24,729	0,830	0,671	2,682	1,226	0,131	1,468	46,852
3	22,451	2,403	0,000	0,141	0,132	0,000	0,293	0,472	74,109
4	60,291	0,000	0,000	0,000	0,101	0,000	0,268	1,506	37,834
5	19,548	2,435	0,000	0,170	0,094	0,000	0,252	0,324	77,177
6	61,780	2,867	0,000	0,096	0,151	0,068	0,259	0,352	34,427
7	71,524	2,109	0,000	0,127	0,000	0,396	0,259	0,352	34,427
8	41,107	9,360	5,214	5,920	4,097	2,177	0,139	1,574	30,412
9	42,048	2,205	0,000	0,152	0,130	0,000	0,233	0,318	54,915
10	83,515	0,000	0,000	0,102	0,064	0,393	0,231	1,697	13,999
11	39,018	1,730	0,236	0,235	0,348	0,233	0,705	0,769	56,726
12	48,936	0,000	0,000	0,374	0,149	0,078	0,338	0,456	49,670
13	82,840	0,000	0,000	0,115	0,040	0,111	0,157	0,469	16,267
14	19,245	11,301	9,337	11,130	6,247	7,597	0,072	5,959	29,112

обнаружена высокая концентрация углерода и кислорода. Наличие полочки в спектре (рис. 2а) и несовпадение расчетных и экспериментальных данных свидетельствуют об образовании на поверхности интерметаллидных соединений никеля с алюминием, близких по составу к Ni_4Al .

Можно предположить, что в покрытии присутствует соединение Ni_3Al и чистый Ni, что дает в совокупности данный состав поверхности. По полученным спектрам были рассчитаны эффективные профили всех элементов и найдено распределение концентрации составляющих элементов покрытия по глубине (рис. 3). Ближе к подложке концентрация Ni значительно возрастает (до 65 %), и он становится основным компонентом покрытия. Присутствие высокой концентрации алюминия на поверхности, вероятно, можно объяснить тем, что алюминий является более легкой фракцией с низкой температурой плавления и в плазменной струе он находится, в основном, в расплавленном состоянии. При взаимодействии плазменной струи с поверхностью динамическое воздействие деформирует порошинки Ni, а расплавленная газо-плазменная фаза из Al завершает нанесение покрытия и заполняет поверхность.

Согласно проведенным исследованиям, в состав исходного порошка ПТ-НА-001 входит 93,5 % никеля и 6,5 % алюминия.

Параметры решеток основных составляющих покрытия соответственно равны: $a_{Ni} = 0,3524$ нм ($a_{таб.Ni} = 0,35238$ нм [6]); $a_{Al} = 0,4054$ нм ($a_{таб.Al} = 0,40484$ нм [6]). Формирование покрытия сопровождается рядом фазовых преобразований в исходном материале порошка.

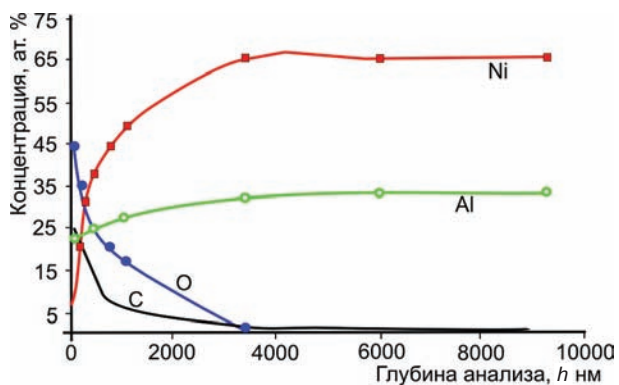


Рис. 3. Концентрационные профили распределения составляющих элементов покрытия по глубине, полученные из энергетических спектров РОР и УРЯР

На рис. 4. представлены фрагменты рентгенограмм порошка в исходном состоянии (а) и сформированного покрытия (б). Установлено, что поверхность покрытия большей частью состоит из атомов Ni (85 %).

Наряду с основной фазой матрицы порошка в покрытии наблюдаются такие фазы, как NiO (4 %) и Ni_3C (3 %). При этом выбранные режимы нанесения покрытий способствуют образованию на поверхности

интерметаллидных соединений никеля с алюминием. Нами установлено, что поверхность покрытия в своем составе имеет около 5 % Ni_3Al . На рентгенограмме также четко выявляется наличие на поверхности чистого алюминия (до 3 %).

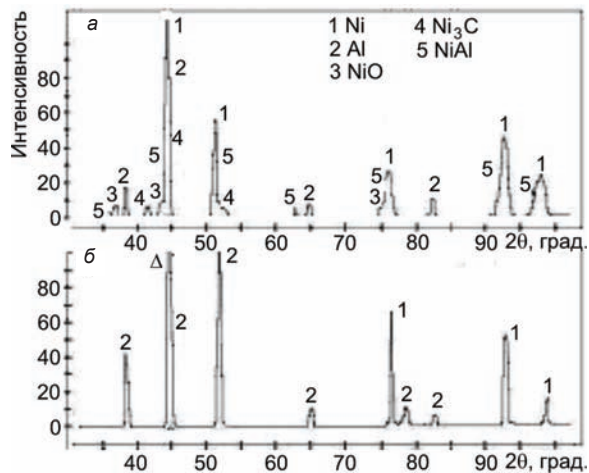


Рис. 4. Рентгенограммы порошка Al-Ni: *a* — исходное состояние; *б* — поверхность порошкового покрытия (Δ — пик уменьшен в 3,7 раза)

Сила сцепления покрытия и подложки значительно меняется от участка к участку. Проведенные испытания показали, что сила адгезии колеблется в пределах от $28 \pm 2,2$ до 45 ± 3 МПа. Измерения микротвердости поверхности и поперечного шлифа покрытия показали значительный разброс исследуемой величины. На исследованных участках покрытия значение микротвердости находится в пределах от 0,64 до 4,12 ГПа. Предполагается, что максимальное значение микротвердости имеет на участках с преобладанием интерметаллидных соединений никеля с алюминием и карбидов никеля, тогда как более низкие значения исследуемой характеристики могут наблюдаться в областях с преобладанием чистого никеля или алюминия, а также небольших добавок железа и хрома, попавших на поверхность покрытия из эродируемого электрода плазмотрона.

Автор благодарен профессору Погребняку А. Д. (Сумской государственной университет) за ценные замечания.

Работа выполнена в рамках государственных бюджетных тем № 112U006974 и № 0112U005920, финансируемых Министерством образования и науки Украины (2012—2014 гг.).

ВЫВОДЫ

1. Плазменно-детонационным методом распыления порошка марки ПТ-НА-001 получены покрытия Al-Ni.
2. Показано, что в зависимости от физико-технологических параметров в покрытии формируется интерметаллидное соединение Ni_3Al .
3. Топографический анализ поверхности покрытия после нанесения плазменно-детонационным методом с последующим оплавлением плазменной струей показывает, что на подложке формируется покрытие с высокой шероховатостью 28—33 мкм, а после оплавления шероховатость поверхности снижается до 14—18 мкм. Наблюдается, также, повышение равномерности распределения элементов в приповерхностном слое.
4. Твердость покрытий, в зависимости от фазового состава, изменяется от 0,64 до 4,12 ГПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Погребняк А. Д., Тюрин Ю. Н. Импульсная плазменная модификация поверхности и осаждение покрытий на металлы и сплавы // *Успехи физики металлов*. — 2003. — Вып. 4. — С. 1—71.
2. Погребняк А. Д., Тюрин Ю. Н. Модификация свойств металлов, сплавов и нанесение покрытий с помощью плазменных струй // *УФН*. — 2005. — Т. 175, № 5. — С. 515—544.
3. Кадыржанов К. К., Комаров К. К., Погребняк К. К. и др. *Ионно-лучевая и ионно-плазменная обработка материалов*. — М.: Изд-во МГУ, 2005. — 640 с.
4. Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д. *Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев*. — Харьков: Изд-во ХНУ, 2007. — 592 с.
5. Фельдман А., Майер Д. *Основы анализа поверхности и тонких пленок*. — М.: Мир, 1989. — 490 с.
6. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. *Рентгенографический и электроннооптический анализ*. — М.: Металлургия, 1982. — 367 с.
7. Григорович В. К. *Твердость и микротвердость металлов*. — М.: Наука, 1976. — 230 с.
8. Погребняк А. Д., Кравченко Ю. А., Алонцева Д. Л. и др. *Структура и свойства порошковых покрытий из An-35, нанесенных*

высокоскоростной плазменной струей до и после оплавления плазмой // Трение и износ. — 2005. — Т. 26, № 5. — С. 507—516.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pogrebnyak A. D., Tyurin Yu. N. Impulsnaya plazmennaya modifikaciya poverhnosti i osazhdenie pokrytij na metally i splavy // Uspehi fiziki metallov. — 2003. — Вып. 4. — P. 1—71.
2. Pogrebnyak A. D., Tyurin Yu. N. Modifikaciya svojstv metallov, spлавov i nanesenie pokrytij s pomoschyu plazmennyh struj // UFN. — 2005. — Vol. 175, No. 5. — P. 515—544.
3. Kadyrzhanov K. K., Komarov K. K., Pogrebnyak K. K. i dr. Ionno-luchevaya i ionno-plazmennaya obrabotka materialov. — M.: Izd-vo MGU, 2005. — 640 p.
4. Azarenkov N. A., Beresnev V. M., Pogrebnyak A. D. Struktura i svojstva zaschitnyh pokrytij i modifitsirovannyh sloev. — Harkov: Izd-vo HNU, 2007. — 592 p.
5. Feldman A., Majer D. Osnovy analiza poverhnosti i tonkih plenok. — M.: Mir, 1989. — 490 p.
6. Gorelik S. S., Rastorguev L. N., Skakov Yu. A. Rentgenograficheskij i elektronnoopticheskij analiz. — M.: Metallurgiya, 1982. — 367 p.
7. Grigorovich V. K. Tverdost i mikrotverdost metallov. — M.: Nauka, 1976. — 230 p.
8. Pogrebnyak A. D., Kravchenko Yu. A., Alonceva D. L. i dr. Struktura i svojstva poroshkovykh pokrytij iz An-35, nanesennykh vysokoskorostnoj plazmennoj struj do i posle oplavleniya plazmoj // Tрение i iznos. — 2005. — Vol. 26, No. 5. — P. 507—516.