

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ ИЗ Ni-Cr-B-Si-Fe/WC-Co, НАНЕСЕННОГО НА ПОДЛОЖКУ ИЗ СТАЛИ И МЕДИ

А.Д. Погребняк<sup>\*,\*\*</sup>, С.Н. Братушка<sup>\*,\*\*</sup>, В.В. Углов<sup>\*\*\*</sup>,  
С.Н. Дуб<sup>\*\*\*\*</sup>, О.В. Колисниченко<sup>\*\*\*\*\*</sup>, Д.Л. Алонцева<sup>\*\*\*\*\*</sup>,  
Ю.Н. Тюрин<sup>\*\*\*\*\*</sup>, А.Н. Шипиленко<sup>\*,\*\*</sup>

*\*Институт металлофизики НАН Украины имени Г.В. Курдюмова,  
отдел пучковой модификации поверхности (Сумы)*

*Украина*

*\*\*Сумской институт модификации поверхности*

*Украина*

*\*\*\*Белорусский государственный университет, радиофизический факультет (Минск)*

*Беларусь*

*\*\*\*\*Институт сверхтвердых материалов НАН Украины (Киев)*

*Украина*

*\*\*\*\*\*Институт электросварки НАН Украины имени О.Е. Патона (Киев)*

*Украина*

*\*\*\*\*\*Восточно-Казахстанский государственный технический университет  
(Усть-Каменогорск), Казахстан*

Поступила в редакцию 30.05.2008

Разработан новый тип покрытия, состав которого представляет механическую смесь двух разных порошков ПГ-19Н-01 (Ni-Cr-B-Si-Fe) и WC-Co (твердый сплав). Покрытия наносились с помощью двух технологий: детонационным и плазменно-детонационным способом на подложку из ст. 3 и технической меди (99,98 Cu). Толщина покрытия составляла 150 – 200 мкм. В дальнейшем часть образцов с покрытием оплавлялась плазменной струей на глубину 40 – 60 мкм.

В результате обработки обнаружено формирование в покрытии таких фаз: WC,  $\alpha$ -CrCo, Co, Ni, Cr<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, а после оплавления обнаружено появление фазы  $\gamma$ -(Fe, Ni). Показано, что оплавление плазменной струей приводит к более равномерному распределению твердости по поверхности, меньшему уносу материала при трении цилиндра по поверхности. Обнаружено перераспределение элементов в верхнем слое покрытия в результате плавления плазменной струей.

### ВВЕДЕНИЕ

Использование защитных покрытий для улучшения механических и физико-химических свойств металлов и сплавов является, в настоящее время, актуальной задачей материаловедения. Из работ [1 – 6] хорошо известно, что покрытия из ПГ-19Н-01, ПГ-10Н-01, ПГАН-33 (на основе Ni-Cr и других добавок, таких как Si, B, Fe, W, Mo) используются для защиты образцов и изделий из стали [7 – 10]. Это позволяет увеличить твердость, стойкость к износу и повышает коррозионную стойкость после оплавления покрытия электронным пучком или плазменной струей (см., например, работу [10]). В работах других авторов исследовалось покрытие на основе Ni-Al, Al-Co, Al-Mg-Cu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

WC-Co, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni и др. [7 – 10], которые также выполняют защитные функции для изделий из сталей и сплавов [11 – 14]. В качестве методов для осаждения покрытий, использовали детонацию, плазмо-детонацию, комбинацию методов, например, детонацию с последующим оплавлением поверхностного слоя [14 – 15].

В работах [16 – 18] показано, что сплавы на основе Ni-Cr (Mo, Fe, Cu и др.) обладают хорошими антикоррозийными свойствами, в частности от кислот HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>+HF<sub>4</sub> и др., и при повышенных температурах. Никель обладает способностью растворять в большом количестве легирующие элементы, а также такие как Cr, Mo, Fe, Cr+Mo, Cu. В этих же работах (см. [16 – 18]) показано, что

хром в никелевых сплавах, а молибден в никель-молибденовых тормозят активное растворение их никелевой основы, причем хром обеспечивает ее пассивность, а молибден затрудняет. Именно вследствие таких свойств Ni-Cr(-Mo) сплавы устойчивы в кислотных средах, и именно поэтому использование этих сплавов в качестве защиты от износа и коррозии остается актуальным и в настоящее время.

Таким образом, целью данной работы было исследование структуры и физико-химических свойств покрытий, полученных на основе смеси двух порошков Ni-Cr-B-Si-Fe/W-Co, нанесенных с помощью высокоскоростной плазменной струи путем использования детонационной и плазменно-детонационной технологий.

## МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Для нанесения покрытий использовали механическую смесь двух материалов ПГ-19Н-01 (Ni, Cr – 8 – 14%; B ~ 2%; Si ~ 2,5 – 3%; Fe > 5%), WC-Co размерами (28 – 63) для ПГ-19Н-01 и (42-65) мкм для WC-Co. Нанесение покрытия проводили на плазмотроне “Impulse-6” с параметрами: расход порошка ~23 г/мин, частота следования импульсов – 4 Гц, емкость конденсаторных батарей 800 мкФ. Расстояние до образца составляло 55 мм, а скорость перемещения образцов – 380 мм/мин. Повторное оплавление поверхностного слоя покрытий проводилось плазменной струей без порошка при расстоянии от среза сопла до образца 45 мм. Скорость перемещения образца составляла 300 мм/мин. В качестве материала для электрода использовался вольфрам. В качестве эродирующего электрода использовали WC. Толщина покрытия составляла не менее 150 мкм.

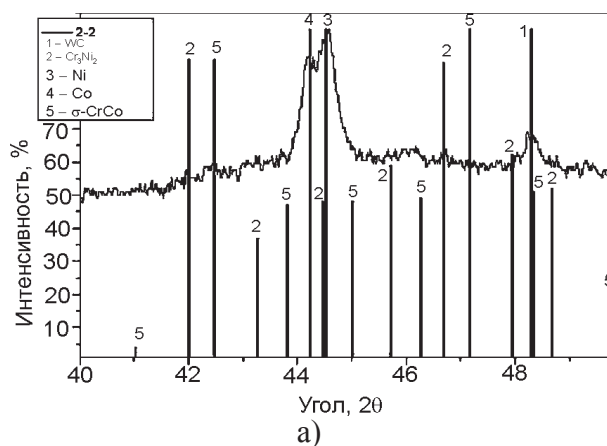
Для анализа были использованы следующие методы: Резерфордского обратного рассеяния ионов He<sup>+</sup> (2,035 МэВ) и ионов с энергией E = 2,012 МэВ, растровую электронную микроскопию с микроанализом (SEM с EDS – энергодисперсионный спектр, Selmilc, Sumy, Ukraine). Для фазового анализа использовали метод дифракции рентгеновских

лучей (XRD), ДРОН-3 (Петербург, Россия), а также метод скользящих x-лучей под углом 0,5°. Для измерения твердости использовали наноиндентор с трехгранной пирамидкой Берковича (Nanoindenter-II, MTS Systems Corp., Oak Ridge, TN, USA). В процессе испытаний с высокой точностью регистрировалась зависимость перемещения вершины индентора Берковича от нагрузки. Точность измерения глубины отпечатка составляла ~ 0,04 нм, нагрузки на индентор ±75 нН. Прибор выполняет около 3 замеров нагрузки и перемещения за 1 секунду. При каждом испытании индентор нагружался (разгружался) 3 раза, каждый раз до более высокой нагрузки, которая не превышала 5 мН при глубине 150 мН. После испытаний твердость находилась по глубине отпечатка под нагрузкой, модуль упругости – из анализа кривой разгрузки [19].

На части образцов с покрытием были приготовлены поперечные шлифы для анализа состава покрытия и измерения твердости. Испытания на износостойкость проводились на приборе СМТС-2 (Украина) по схеме “плоскость-цилиндр” в среде технического вазелина. Объемный износ измерялся взвешиванием образцов через каждые 500 циклов. Общее число циклов при испытаниях не превышало 10<sup>4</sup> [13 – 14].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, б приведены фрагменты дифрактограмм, полученных для образцов с покрытием из Ni-Cr-B-Si-Fe-WC-Co после нанесения покрытия – а) и после оплавления плазменной струей – б).



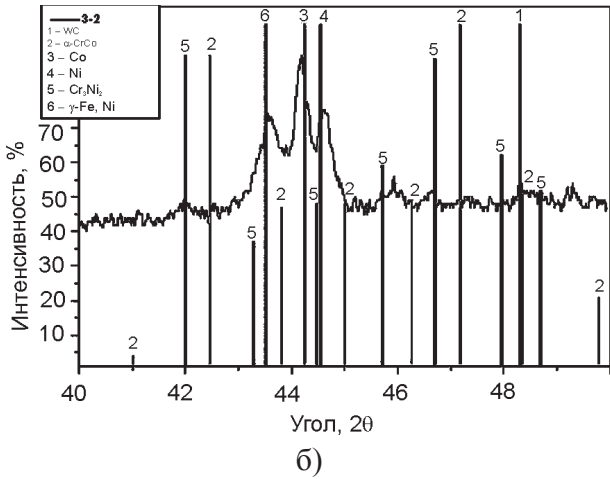


Рис. 1. Фрагменты диффрактограмм, полученных на образце с покрытием состава: Ni-Cr-B-Si-Fe/WC-Co со стороны покрытия – а) и после оплавления плазменной струей – б).

Как видно из сравнения спектров, в случае оплавления покрытия появляется фаза  $\gamma$  (Fe, Ni) и меняется соотношение интенсивностей других фаз (WC,  $\alpha$ -CoCr; Ni; Co; Cr<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>).

На рис. 2а, б приведено изображение поверхности покрытия (без оплавления плазменной струей). На поверхности наблюдается

#### Образец № 2

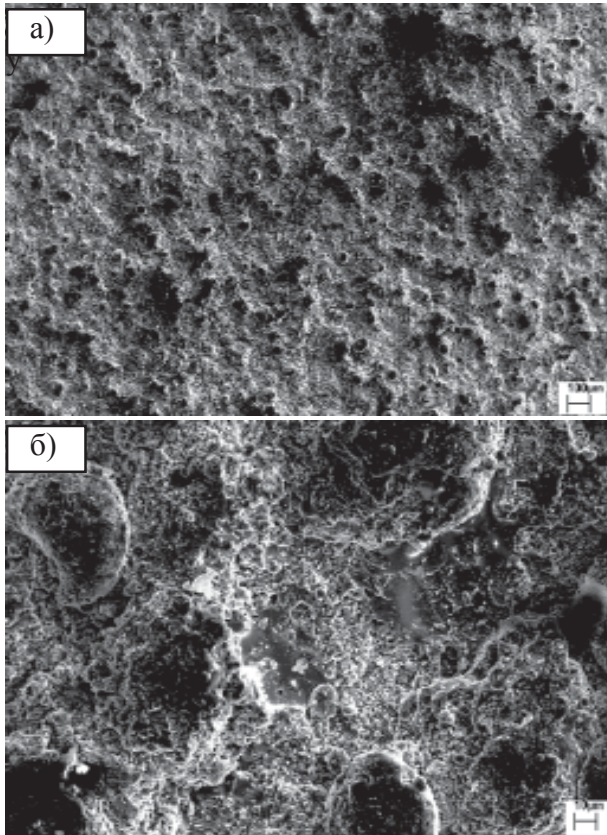


Рис. 2. Изображение участка покрытия из Ni-Cr-B-Si-Fe/WC, нанесенного на сталь 3 детонационным способом при увеличении: а) –  $\times 100$ , б) –  $\times 1000$ .

типичный рельеф: высокая шероховатость из-за части порошинок, деформированных за счет динамического удара и оплавления в плазменной струе. По-видимому, это порошинки из твердого сплава, т.е. температура плавления этих порошинок значительно выше ПГ-19Н-01. В результате дополнительного воздействия плазменной струей четких порошинок вблизи поверхности не обнаружено. Порошинки или области, выступающие из поверхности, “распыливаются” за счет плавления, и шероховатость поверхности уменьшается примерно на 30%. При этом происходит перераспределение элементов покрытия (рис. 3а, б).

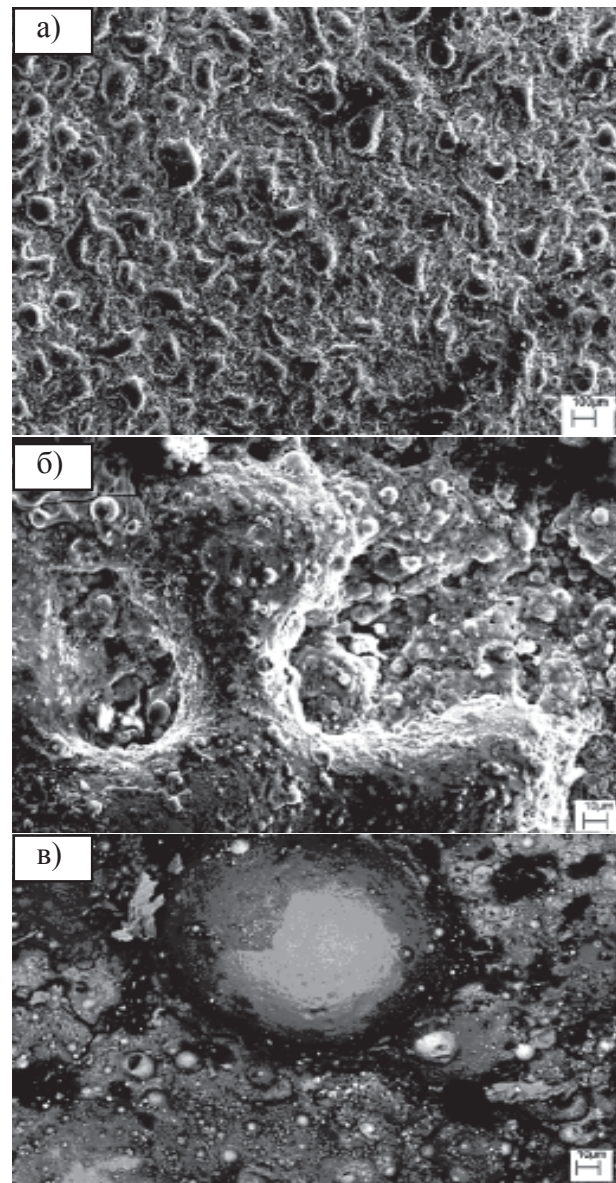


Рис. 3. Изображение участка покрытия из Ni-Cr-B-Si-Fe/WC, нанесенного на сталь 3 детонационным способом после оплавления плазменно-детонационной струей на глубину (40 – 60) мкм при увеличении: а) –  $\times 100$ , б) –  $\times 1000$ , в) – в элементном контрасте.

Для исследования структуры элементного состава по глубине покрытия были сделаны шлифы.

На рис. 4 представлено изображение поверхности такого шлифа, сделанного для покрытия. Видно, что граница покрытия с подложкой имеет “волнистый” характер и не имеет пустот или раковин, что свидетельствует о хорошей сцепляемости покрытия с подложкой.

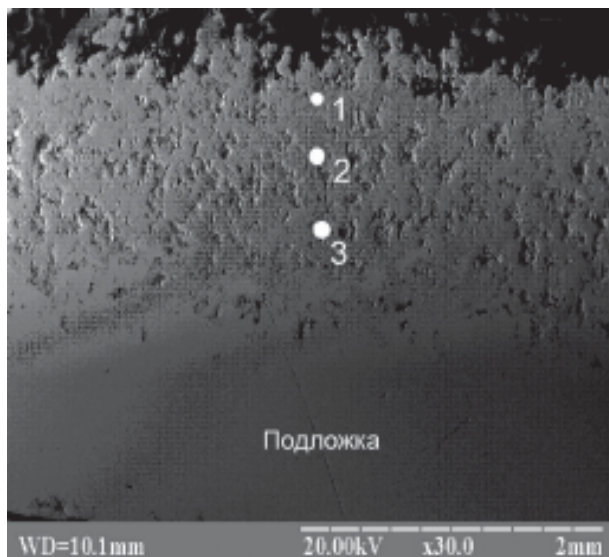
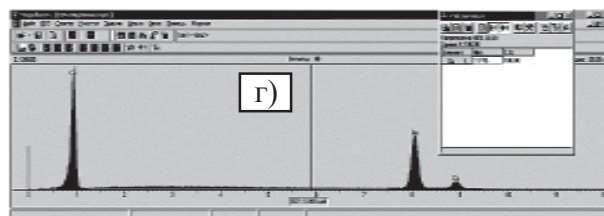
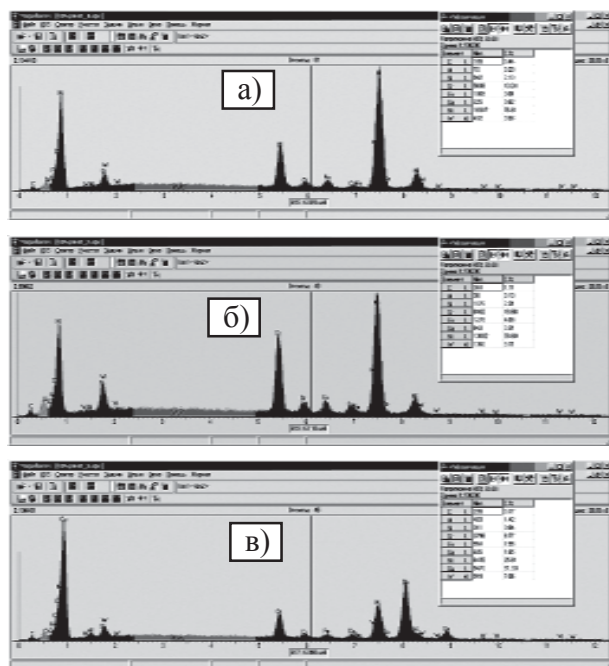


Рис. 4. Изображение участка шлифа, сделанного под углом 15° для медного образца с нанесением на него покрытия из Ni-Cr-B-Si-Fe/WC с помощью детонации. Точками показаны участки проведения микроанализа методами EDS и WDS.

На рис. 5а, б, в, г представлены результаты микроанализа из участков поверхности, показанных на рис. 4.



подложка

Рис. 5а, б, в, г – рентгеновские энергодисперсионные спектры, полученные на шлифе (рис. 4) из участков, показанных точками 1, 2, 3, 4 соответственно.

Как видно из результатов микроанализа, наибольшая концентрация (Ni~76%, Cr ~ 13%, W~ 3,56%, Si ~ 2,6%, Fe ~ 3%, Co ~ 0,9%) вблизи поверхности. В области точки 2 (рис. 5б) концентрация элементов меняется: уменьшается концентрация никеля (~58,6%), концентрация Cr увеличивается до 19,98%, Co ~ 3,21%, Si~2,31%, а концентрация W увеличивается до 9,71%, при этом Fe ~ 4%, С ~ 1,1%.

Вблизи межфазной границы “покрытие-подложка” концентрация элементов, входящих в состав порошков, также меняется: никель составляет ~ 25%, Cr ~ 8,77%, W ~ 7,06%, Co ~ 1,85%, Fe ~ 1,55%, Al ~ 1,42%, Si ~ 0,84%. В то же время концентрация Си составляет уже около 50%, а в подложке – около 100%. В силу того, что подложка из меди более пластичная по сравнению с покрытием, адгезия между покрытием и подложкой очень высокая.

На рис. 6 показано распределение элементов по глубине покрытия (поперечный шлиф). Как видно из приведенных профилей, в состав покрытия входят С, W, Co, Cr, Ni, O. В покрытии обнаружена достаточно высокая концентрация кислорода, что свидетельствует о высокой окисляемости порошка в исходном состоянии.

Измерение твердости данного покрытия из композита (механическая смесь порошков ПГ-19Н-01 и WC-Co) с помощью наноиндентора показали, что наряду с участками с твердостью (7,9 – 9) ГПа в покрытии присутствуют участки с твердостью от 16 до 18 ГПа, причем твердость со значением (7,9 ± 1,1) ГПа относится к участкам со структурой ПГ-19Н-01. Твердость со значением около 9 ГПа относится к оплавленным участкам, а у неоплавленных участков этого же материала твер-

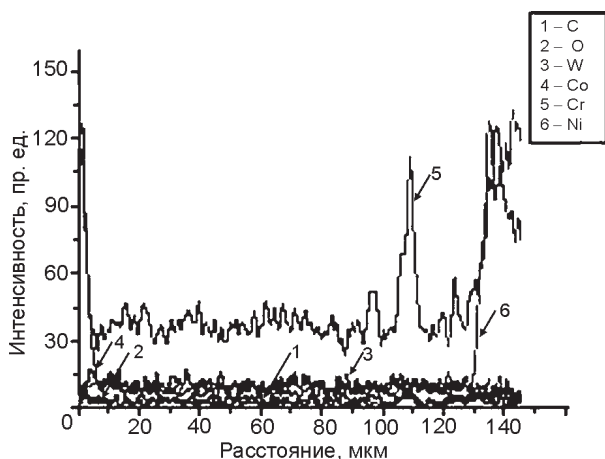


Рис. 6.

дость составляет  $(7,8 \pm 0,4)$  ГПа. Участки с высокой твердостью, по-видимому, связаны с формированием твердого сплава WC-Co (точнее с образованием карбида вольфрама).

## ВЫВОДЫ

В работе исследованы структура и элементный состав покрытия из Ni-Cr-W-Si-Fe/WC, нанесенного на подложку из стали 3 и меди. В нанесенном детонационным способом покрытии обнаружены следующие фаза: WC,  $\alpha$ -CrCo; Co; Ni;  $Cr_3Ni_2$ , а после оплавления покрытия плазменной струей на глубину (40 – 60) мкм формируется дополнительная фаза  $\gamma$ (Fe, Ni). Твердость покрытия из комбинации порошков ПГ-19Н-01 и WC-Co в соотношении 70 и 30% составляет  $16 \pm 2$  ГПа, а стойкость к износу увеличилась в 1,7 – 2,2 раза по сравнению с подложкой из покрытия ПГ-19Н-01 и в 4,5 – 5,2 раза по сравнению с подложкой из стали.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была частично финансирована по проекту К-1198 МНТЦ и программе “Наносистемы, наноматериалы и нанотехнологии” НАН Украины. Авторы признательны за помощь в проведении экспериментов Ю.В. Шестакову, О.П. Кульментьевой.

## ЛИТЕРАТУРА

- Misaelides P, Hatzidimitou A., Noli F., et al. Preparation, characterization, and corrosion behavior of protective coatings on stainless steel deposited by plasma detonation//Surf. And Coat. Tech. – 2004. – Vol. 180-181. – P. 290-296.

- Погребняк А.Д., Василюк В.В., Алонцева Д.Л. и др. Эффект облучения электронным пучком на структуру и свойства никелевого сплава, нанесенного плазменной струей//ЖТФ. – 2004. – Т. 30, № 2. – С. 164-167.
- Погребняк А.Д., Кульментьева О.П., Кшнякин В.С. и др. Физико-химическое состояние покрытия из сталт 316L, нанесенного на подложку из малоуглеродистой стали SS-400//Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т. 24, № 47. – С. 44-52.
- Погребняк А.Д., Василюк В.В., Кравченко Ю.Н. и др. Дуплексная обработка никелевого сплава, нанесенного на подложку из стали 3//Трение и износ. – 2004. – Т. 25, Вып. 1. – С. 71-78.
- Погребняк А.Д., Базыль Е.А., Свириденко Н.В. Эффект облучения электронными и ионными пучками на физико-механические свойства титановых сплавов//Успехи физики металлов. – 2004. – Т. 5. – С. 257-281.
- Погребняк А.Д., Кравченко Ю.Н., Василюк В.В. и др. Структуры и свойства порошкового покрытия на основе после плавления концентрированными потоками энергии//ФХОМ. – 2005. – № 11. – С. 35-41.
- Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Кульментьева О.П. и др. Структура и свойства твердого сплава, нанесенного на твердую подложку с помощью импульсно-плазменных технологий //ЖТФ. – 2001. – Т.71, Вып. 7. – С. 111-118.
- Tyurin Yu.N., Zhadkevich M., Pogrebnyak A.D., Kolisnichenko O.V., Likhachiov E.I. Structure and properties of coatings deposited by plasma-detonation facility//Proc. IV Intern.Congree on “Mechanical Engineering Technologies’04” (Varna, Bulgaria). – 2004. – P. 21-24.
- Погребняк А.Д., Кравченко Ю.А. Формирование гибридных покрытий  $TiN/Cr/Al_2O_3$  и  $TiN/Al_2O_3$  на подложку из стали AISI 321//Поверхность. Рентг. Синхр. и нейтр. исследов. – 2006. – № 11. – С. 1-23.
- Pogrebnyak A.D., Rusimov Sh.M., Alontseva D.L. et al. Structure and Properties of Coatings Ni base deposited using a plasma jet before and after electron beam irradiation//Vacuum.–2007.– Vol. 81, № 10. – P. 1243-1251.
- Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Модификация свойств материалов и осаждение покрытий с помощью плазменных струй//УФН. – 2005. – Т. 3, № 5. – С. 514-543.
- Погребняк А.Д., Кульментьева О.П., Русаков В.С. и др. и др. Характеристики и свойст-

- ва защитных покрытий на основе Ni-Cr и Co-Cr после обработки концентрированными потоками энергии//Физическая инженерия поверхности.–2005.–Т. 3, № 3-4. – С. 137-184.
13. Кадиржанов К.К., Комарев Ф.Ф., Погребняк А.Д. и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов, 2005. – М.: Изд. МГУ. – 640 с.
  14. Новиков И.И., Розин К.Н. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки, 1990. – М.: Металлургия. – 357с.
  15. Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев, 2007. – Харьков: изд. ХНУ. – 560 с.
  16. Свистунова Т.В. Коррозионно-стойкие сплавы для сред особо высокой агрессивности//МИТОМ. – 2005. – № 8. – С. 36-42.
  17. Friend W.Z. Corrosion of nickel and alloys, 1980. – New-York: Wiley. – Vol. 14. – 459 p.
  18. Шиемнев А.П., Свистунова Г.В. Коррозионно-стойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы. Справочник, 2000. – М.: Интернет инжиниринг. – 232 с.
  19. Дуб С.Н., Новиков Н.В. Испытание твердых тел на твердость//Сверхтвердые материалы. – 2004. – № 6. – С. 16-33.
  20. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем, 2000. – Алматы: ИЯФНЦ РК. – 430 с.

**СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ  
ПОКРИТТЯ з Ni-Cr-B-Si-Fe/WC-Co,  
НАНЕСЕНОГО НА ПІДКЛАДИНКУ  
З СТАЛІ ТА МІДІ**

**О.Д. Погребняк, С.М. Братушка, В.В. Углов,  
С.М. Дуб, О.В. Колісниченко, Д.Л. Алонцева,  
Ю.М. Тюрін, О.Н. Шипіленко**

Розроблено новий тип покриття, склад якого представляє механічну суміш двох різних порошків – ПГ-19Н-01 (Ni-Cr-B-Si-Fe) та WC-Co (твердий сплав). Покриття було нанесено детонаційним і плазмово-детонаційним способом на підкладку із ст. 3 і технічної міді (99,98 Cu). Товщина покриття складала 150 – 200 мкм. У подальшому частина зразків з покриттям оплавлялася плазмовим струменем на глибину 40 – 60 мкм. В результаті обробки виявлено формування в покритті фаз WC,  $\alpha$ -CrCo, Co, Ni, Cr<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, а після оплавлення виявлено появу фази  $\gamma$ -(Fe, Ni). Показано, що оплавлення плазмовим струменем призводить до більш рівномірного розподілу твердості по поверхні, меншому винесенню матеріала при терті циліндра по поверхні. Виявлено перерозподіл елементів у верхньому шарі покриття в результаті плавлення плазмовим струменем.

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF  
COATINGS Ni-Cr-B-Si-Fe-WC-Co  
DEPOSITED ON STEEL  
AND COPPER SUBSTRATES**

**A.D. Pogrebnyak, S.N. Bratushka, V.V. Uglov,  
S.N. Dub, D.L. Alontseva, O.V. Kolisnichenko,  
A.N. Shypilenko, Yu.N. Tyurin,**

A new kind of coating containing mechanical blend of the two powders- (Ni-Cr-B-Si-Fe) and Wc-Co (Hard Alloy) has been developed. The coating was deposited by two techniques using. Detonation technology and plasma-detonation technology, the thickness being of 150 – 200 mkm on the steel 3 substrate (0.3 wt.%C) and technical copper 99.98. A part of samples with Ni-WC-Co(Cr,B,Si,Fe) coatings then we treated with plasma jet in the melting regime of 40 – 60 mkm depth. The coating deposition was carried out on an Impulse-6 set with the parameters which have been well describe.

The structure and properties study of the coating was carried out with the aid SEM microscopy with microanalysis (EDS), diffraction X-rays (XRD). The hardness was studied with nanoindenter (Nanoindenter-11, USA) and RBS of ions and protons (E-2.02 MeV). The following phases were found in the coating: CoCr, Co, Ni, Cr<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, FeNi phase appeared after plasma jet treating. The additional effect on the coating with plasma jet results in more regular hardness distribution on the surface, less material ablation under friction and increasing hardness nearly of 50% compared with the PG-19N-01 coating. Redistribution of elements in the coating.