УДК 621.793:620.194

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗНОСА ПРИ ФРЕТТИНГ-КОРРОЗИИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ, НАПЫЛЕННОГО С ОДНОВРЕМЕННЫМ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

Ж.Г. Ковалевская

Томский политехнический университет Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск E-mail: kovalevskaya@ispms.tsc.ru

Исследована структура газотермических плазменных покрытий на основе железа, нанесенных на стальную основу в обычном режиме и с одновременным ультразвуковым воздействием. Описаны элементы структуры плазменных покрытий и характер разрушения с точки зрения физической мезомеханики структурно-неоднородных сред. Показано, что покрытие, нанесенное с одновременным ультразвуковым воздействием, имеет модифицированное строение на всех масштабных уровнях структуры. Рассмотрено влияние ультразвукового модифицирования покрытия на его износостойкость при фреттинг-коррозии.

Ключевые слова:

Плазменное покрытие, ультразвуковая обработка, физическая мезомеханика, фреттинг-коррозия.

Key words:

Plasma coating, ultrasonic treatment, physical mesomechanics, fretting.

Введение

Современный этап развития техники характеризуется повышенным интересом к технологиям, обеспечивающим возможность модифицирования поверхности конструкционных материалов нанесением на них покрытий с защитными и другими функциями. Одной из таких технологий является газотермическое напыление. Современным методам газотермического напыления свойственна высокая производительность и управляемость процессом, а также возможность нанесения покрытий на широкую гамму материалов. Высокие температурные и динамические параметры напыляемых струй позволяют обеспечивать в одном технологическом процессе требуемое модифицирование поверхности исходного материала и высокие адгезионные свойства покрытия [1]. Ультразвуковая обработка, осуществляемая в ходе осаждения напыляемых частиц, является одним из методов совершенствования процесса нанесения газотермического покрытия [2, 3].

Как известно, при напылении плазменного покрытия формируется гетерогенная структура, образованная осаждением друг на друга полностью расплавленных или нагретых до высоких температур частиц, образующих монослой покрытия. Последовательное наложение монослоев со сдвигом, задаваемым параметрами перемещения манипулятора, создает покрытие требуемой толщины. Столь сложное и неоднородное строение покрытия требует подробного изучения его структуры с учетом современных взглядов на конструирование материалов [4]. Для комплексного изучения строения покрытия и характера его износа при трении может быть использован метод физической мезомеханики структурно-неоднородных сред, описывающий структуру материала в виде многоуровневой системы [5].

Целью работы было исследование строения плазменного покрытия на основе железа на всех

масштабных уровнях с классификацией структурных составляющих и анализ влияния ультразвуковой обработки на формирование структуры покрытия и его триботехнические свойства, оцениваемые испытаниями на фреттинг-коррозию.

Материалы и методы исследования

В работе исследовались газотермические покрытия, полученные плазменным напылением на установке УПУ-3Д с использованием плазмотрона ПП-25 мощностью 3·10⁴ Вт с источником питания ИПН 160/600. Плазмообразующим газом служила смесь аргона и азота. Режимы работы плазматрона: ток 400 А, напряжение 50 В, расход порошка 8 кг/ч, дистанция напыления 150 мм.

Ультразвуковую обработку покрытия проводили с помощью оригинального устройства, позволяющего осуществлять послойное ударное воздействие на покрытие в процессе его нанесения [3]. Подачу ультразвуковой энергии в зону напыления в описанном методе осуществляли с использованием конического волновода-концентратора с твердосплавным наконечником. В качестве магнитострикционного преобразователя использовалось устройство ПМС-15А-18. Питание преобразователя осуществлялось от серийного ультразвукового генератора УЗГ-10-22. Параметры ультразвуковой обработки: мощность ультразвукового генератора 5 кВт, резонансная частота 17...19 кГц, амплитуда колебаний 15 мкм.

Для нанесения покрытий применялся порошковый сплав на основе железа (С – 2 мас. %; Si – 8 мас. %; Al – 5 мас. %; Fe – остальное) с размером частиц 50...120 мкм [6]. Покрытие формировалось послойно толщиной 300 мкм на плоской поверхности цилиндрических образцов из стали 30ХГСА диаметром 20 и высотой 25 мм. Затем поверхность покрытия шлифовалась до R_a =0,6 мкм. Износостойкость исследуемых покрытий сравнивалась с износостойкостью стали 30ХГСА и оплавленного покрытия из самофлюсующегося сплава на основе никеля марки ПГ-СР4 (Fe – 5 мас. %; C – 0,6..1,0 мас. %; Cr – 15...18 мас. %; Si – 3,0...4,5 мас. %; B – 2,8...3,8 мас. %; Ni – остальное), широко применяемого для упрочнения деталей машин [7].

Микроструктура покрытия исследовалась с помощью оптической металлографии поперечных шлифов на микроскопе Neofot-32 и просвечивающего электронно-микроскопического анализа фольг на электронном микроскопе Tesla BS-540. Фазовый состав покрытий определялся рентгеноструктурным анализом на дифрактометре ДРОН-2,0 в монохроматизированном FeK_a-излучении. Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 100 г. Триботехнические испытания покрытий на стойкость при фреттинг-коррозии проводили на установке, разработанной на базе машины трения МФК-І. Образцы изготавливались по стандартной методике [8]. Покрытие наносилось на неподвижный образец. Материалом контртела служила сталь ЗОХГСА. Испытания проводились на воздухе по схеме «плоскость-плоскость» в режиме нормального механохимического износа с частотой возвратно-поступательных перемещений 30 Гц. База испытаний составила 3·10⁵ циклов, нагрузка – 50 МПа. амплитуда перемешения – 30 мкм. Основными критериями оценки свойств являлись линейный износ трибопары и покрытия. Характер изнашивания оценивался с помощью профилографических исследований фрагментов дорожек трения покрытий и контртела с характерными трибоповреждениями [8].

Результаты исследования и их обсуждение

При напылении в обычном режиме, в плазменном покрытии на основе железа формируется структура на трех масштабных уровнях — макро-, мезо- и микро [4, 5]. Элементами макроструктуры покрытия являются отдельные монослои и участки покрытия, открытая пористость, частицы покрытия и их границы. Поровое пространство покрытия является основным макроструктурным элементом и формируется из нитевидной пористости по границам напыленных частиц и монослоев, а также пор сложной конфигурации, образованных на стыке частиц (рис. 1).



Рис. 1. Макроструктура поперечного сечения плазменного покрытия на основе железа

На поверхности нетравленого шлифа нитевидные поры, разделяющие границы частиц, почти не видны, но на границе между монослоями нитевидные поры расширяются и становятся заметными. Поры второго вида хорошо видны. Размер большинства таких пор находится в пределах от 2 до 7 мкм. Отдельные поры имеют размер до 20 мкм. Общая пористость покрытия составляет 7...10 об. %. При разрушении на макроуровне в покрытии будет происходить хрупкое отслоение и выкрашивание фрагментов покрытия и отдельных частиц.

Мезоуровень покрытия представляет собой структуру внутри частиц, границы структурных неоднородностей и межфазные границы. Исследуемое покрытие сформировалось в процессе наложения друг на друга большого количества частиц, находящихся в разном агрегатном состоянии и охлаждающихся с большой скоростью. Это привело к формированию гетерогенной мезоструктуры, заданной условиями формообразования и охлаждения отдельных частиц. С помощью металлографического анализа травленой поверхности шлифов покрытия, с использованием принятой терминологии, составлена классификация типов напыленных частиц по их форме и мезоструктуре [9].

Основная часть объема покрытия – около 80 % сформирована расплавленными, растекшимися и кристаллизовавшимися частицами. Эти частицысплэты имеют вид искривленных вытянутых, а иногда прерывистых прослоек толщиной от 1 до 5 мкм. Частицы-сплэты с высотой более 5 мкм имеют более компактный вид и в продольном сечении могут иметь размер до 200 мкм. Сложная форма частиц-сплэтов обусловлена тем, что при осаждении на неровную поверхность уже напыленных частиц, жидкие капели растекаются, повторяя рельеф поверхности покрытия, а зачастую дробятся, не сохраняя объем исходной капли. Мезоструктура половины частиц-сплэтов не разрешается в оптическом микроскопе. Оставшаяся часть частиц-сплэтов имеет зеренное или ячеистое строение с размером структурных элементов менее 1 мкм (рис. 2).



Рис. 2. Мезоструктура поперечного сечения плазменного покрытия на основе железа

Второй тип частиц занимает около 13 % объема покрытия. Это частицы-диски, образовавшиеся в процессе пластической деформации напыляемых частиц, имеющих температуру, близкую к солидусу. В поперечном сечении — это чешуйки слегка искривленной формы с высотой 10...35 мкм. В продольном сечении этот тип частиц имеет форму, близкую к сферической с диаметром от 200 до 300 мкм. Данные частицы имеют либо зеренную, либо нерегулярную дендритоподобную структуру.

Около 7 % объема покрытия занимают частицы исходного порошка недостаточно нагретые и осажденные без деформации. Это частицы овальной формы с высотой 35...40 мкм. Частицы исходного порошка имеют дендритную или зеренную структуру с размером структурных элементов 1...2 мкм.

Микроструктура плазменного покрытия представлена элементами субструктуры и дефектами кристаллического строения зерен основных фаз, а также мелкодисперсными частицами вторых фаз. Описание структурных составляющих покрытия на микроуровне было проведено с помощью рентгеноструктурного анализа и электронно-микроскопических исследований.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что основными фазами в покрытии являются α - и γ -модификации твердого раствора на основе железа, параметр кристаллической решетки которых отличается от табличных величин за счет растворенных в них легирующих элементов. При этом объемная доля α -Fe и γ -Fe практически равны.

Электронно-микроскопическим анализом установлено, что объем покрытия состоит из частиц разной морфологии и фазового состава. Большую часть объема занимают участки, состоящие из смеси субмикронных зерен α -Fe и γ -Fe размером от 200...500 нм и прослойками по границам зерен интерметаллида FeAlSi (рис. 3).



Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение смеси зерен α-Fe и γ-Fe: а) светлопольное изображение; б) микродифракция

Кроме того, из α -Fe формируются отдельные участки с наноразмерным строением кристаллитов (рис. 4), участки с субмикронной и микронной зеренной структурой. При этом в структуре зерен α -Fe располагаются наноразмерные частицы карбосилициды железа и алюминия.

Анализ дефектной структуры зерен α -Fe и γ -Fe показывает, что дислокационная структура присутствует в зернах микронных размеров, а в субмикронных зернах ее не наблюдается.



Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение нанокристаллической структуры а-Fe: а) светлопольное изображение; б) микродифракция

Основываясь на данных электронно-микроскопического анализа, можно предположить следующее соответствие микроструктуры типам частиц. Нанокристаллическая структура присутствует в частицах-сплэтах с металлографически неразрешаемой мезоструктурой. Частицам-сплэтам также соответствует бездислокационная субзеренная структура α -Fe и смеси α -Fe и γ -Fe. Наличие дислокационной структуры в микронных зерен α -Fe указывает на процессы пластической деформации, происшедшие в материале, а значит, данная структура может присутствовать в частицах-дисках. Более точное сопоставление микро- и мезоструктурного уровня вряд ли будет корректно.

Если разрушение покрытия происходит на мезо- или микроуровне, то оно будет осуществляться за счет накопления дефектов кристаллического строения и усталостного разрушение по границам структурных неоднородностей.

При формировании покрытия с одновременной ультразвуковой обработкой все типы частиц интенсивнее растекаются или пластически деформируются, за счет чего образуется более однородное строение на всех структурных уровнях. В макроструктуре покрытия снижается объем пор и несплошностей. Значение открытой пористости покрытия становится равной 4...6 об. %. Частицы всех типов имеют однородную вытянутую форму с криволинейными границами (рис. 5).



Рис. 5. Мезоструктура поперечного сечения плазменного покрытия на основе железа с одновременной ультразвуковой обработкой

Крупные недеформированные частицы со структурой исходного порошка отсутствуют. В покрытии наблюдаются хорошо растекшиеся при напылении частицы-сплэты. Частицы сильнее растекаются по поверхности ранее осажденных частиц с сохранением целостности объема исходной капли. Частицыдиски, наблюдаемые в поперечном сечении покрытия, обработанного ультразвуком, более деформированы, чем подобные частицы в плазменном покрытии. Их мезоструктура представлена зеренной, ячеистой и не разрешающейся в оптический микроскоп структурой. Дендритоподобных структурных составляющих во всех типах частиц не наблюдается.

Ультразвуковая обработка покрытий, как показали электронно-микроскопические исследования, приводит к заметному диспергированию микроструктуры покрытия. Основу α -Fe и γ -Fe составляют зерна, размеры которых варьируются в пределах от 2,5 до 500 нм. Элементов структуры микронных размеров не наблюдается. Наряду с основными фазами имеют место включения карбосилицидов железа и интерметаллидов. Морфологически α-Fe представлено нанокристаллитами и субзернами с размером от 70 до 200 нм. Зерна у-Fe имеют субмикронный размер и находятся в смеси с зернами α-Fe. Подобную микроструктуру имеют плазменные покрытия из эвтектических сплавов на основе железа, полученные дисперсионным твердением из аморфной фазы [10].

Распределение значений микротвердости плазменного покрытия, полученного обычным способом показывает, что максимальное количество отпечатков приходится на два интервала значений: 5000...6000 и 6500...7500 МПа, которые соответствуют микротвердости определенных типов частиц: первый – частиц-сплэтов, второй – частиц-дисков и непродеформированных частиц (рис. 6, *a*). Среднее значение микротвердости составляет 5800 МПа.

Распределение значений микротвердости покрытия с ультразвуковой обработкой имеет один максимум, и он приходится на интервал значений 6000...7500 МПа (рис. 6, б). Подобный характер распределения микротвердости объясняется следующим. Во-первых, при проведении измерений в поле одного отпечатка попадает сразу несколько частиц разных типов, что усредняет значение микротвердости. Во-вторых, как было показано выше, кристаллизация и структурообразование частиц под действием ультразвуковых колебаний приводит к измельчению микроструктуры частиц, а значит и их упрочнению. В первую очередь, это должно коснуться частиц-сплэтов, имеющих максимально неравновесную структуру. Это подтверждается сужением интервала значений микротвердости за счет области меньших значений, характерных для частиц-сплэтов. В результате среднее значение микротвердости возрастает до 6660 МПа.

На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что процесс плазменного напыления с одновременной ультразвуковой обработкой приводит к формированию плотного, более гомогенного покрытия с модифицированной микроструктурой. Ультразвуковые колебания, воздействуя на материал покрытия в процессе осаждения, деформации и кристаллизации частиц, приводят к измельчению зеренной структуры, что дополнительно упрочняет исследуемый материал и дает основание прогнозировать повышение износостойких свойств покрытия.



Рис. 6. Гистограммы значений микротвердости покрытий: а) плазменного; б) плазменного с ультразвуковой обработкой

Развитие пластической деформации в плазменном покрытии на основе железа на мезомасштабном уровне было рассмотрено на примере процесса изнашивания покрытия в условиях фреттингкоррозии. Как известно, фреттинг-коррозия – вид коррозионно-механического изнашивания соприкасающихся тел при малых амплитудах колебательных относительных перемещений трущихся поверхностей. Амплитуда колебаний, установленная в нашем эксперименте, равняется 30 мкм, что составляет лишь малую часть продольного размера напыленных частиц. Следовательно, взаимодействие и контакт отдельных выступов микронеровности контртела происходит с элементами мезоструктуры покрытия. При увеличении амплитуды колебаний до 150 мкм и более основным источником развития разрушения служат макроструктурные элементы покрытия [11].

По результатам проведенного эксперимента установлено, что наименьший износ характерен для трибопары из материала основы без покрытия – сталью 30ХГСА, которая была выбрана за контрольный образец. Далее следует износ трибопары с покрытием на основе железа с ультразвуковой обработкой, покрытия на основе железа, и наибольший износ – у трибопары с покрытием ПГ-СР4. Износ трибопары с покрытием на основе железа с ультразвуковой обработкой в 1,3 раза меньше, чем износ обычного покрытия на основе железа (рис. 7).

Величина износа материала покрытия имеет тот же порядок: меньше всего изнашивается материал вала, больше всего — оплавленное покрытие ПГ-СР4. Ультразвуковое модифицирование покрытия на основе железа в процессе напыления обеспечивает ему большую износостойкость (рис. 7).

И, мкм



🖾 износ покрытия 🔳 износ трибопары

Рис. 7. Значения линейного износа (И) трибопары и покрытия: 1) сталь 30ХГСА без покрытия; 2) покрытие на основе железа с ультразвуковой обработкой; 3) покрытие на основе железа; 4) оплавленное покрытие ПГ-СР4

С точки зрения физической мезомеханики характер изнашивания исследуемых покрытий на основе железа можно описать следующим образом. На начальном этапе развития фреттинг-процесса на границе раздела «контртело — покрытие» в местах контакта контртела и частиц поверхностного монослоя возникает пространственная осцилляция локальных напряжений. Это обуславливает формирование на поверхности покрытия концентраторов напряжений, релаксация которых приводит к формированию вихревых фрагментированных субструктур внутри частиц [5]. Продолжение взаимодействия трущихся поверхностей приводит к «разрыхлению» поверхностного слоя покрытия, толщина которого соответствует 20...30 мкм и соизмерима с толщиной монослоя. Субмикронный размер структурных составляющих материала покрытия определяет размер образующихся фрагментов разрушения, подвергающихся в дальнейшем окислению.

На втором этапе фреттинг-процесса скопление продуктов износа в области трибоконтакта приводит к разделению поверхностей трения, что снижает осцилляцию локальных напряжений и позволяет осуществлять деформирование поверхностных слоев по механизму взаимного поворота и проскальзывания элементов мезоструктуры под действием сдвиговых напряжений без разрушения и изнашивания последующих монослоев покрытия. На данном этапе фреттинг-процесса интенсивность износа покрытия снижаются, и процесс разрушения трибопары происходит преимущественно за счет разрушения материала контртела (рис. 8, *a*, *б*). При таком характере износа покрытие демонстрирует высокую износостойкость, соизмеримую с износостойкостью материала контртела и превышающую износостойкость покрытия ПГ-СР4.

Покрытия на основе железа с ультразвуковой обработкой имеют строение с меньшим размером мезо- и микроструктурных составляющих. Это приводит к тому, что на начальном этапе развития фрет-





Рис. 8. Фрагменты дорожек трения трибопары «контртело – покрытие» с покрытием на основе железа (а, б) и покрытием ПГ-СР (в, г) с характерными трибоповреждениями поверхности: а, в) покрытия; б, г) контртела

тинг-процесса образуются фрагменты разрушения еще меньших размеров, что приводит к меньшему износу покрытия. На втором этапе фреттинг-процесса после разделения поверхностей трения мелкодисперсные продукты износа покрытия в меньшей степени изнашивают материал контртела. В результате снижается совокупный износ трибопары.

Минимальная износостойкость оплавленного покрытия ПГ-СР связана с особенностью его строения и повышенной стойкостью к окислению. Как известно, после оплавления в покрытии формируется литая структура с распределенными по всему объему мелкими округлыми порами. По-видимому, на первом этапе фреттинг-процесса образующиеся на поверхности покрытия концентраторы напряжения релаксируют с формированием вихревых структур большего размера, чем при износе покрытия на основе железа. Последующее отделение образовавшихся фрагментов приводит к тому, что на втором этапе фреттинг-процесса при разделении поверхностей трения образовавшиеся частицы износа с высокой твердостью и низкой окисляемостью оказывают абразивное воздействие как на контртело, так и на покрытие (рис. 8, в, г). В результате трибопара с оплавленным покрытием ПГ-СР4 имеет наибольший износ.

Выводы

 Описана структура напыленного на стальную подложку плазменного газотермического покрытия на основе железа на всех структурных уровнях. Поровое пространство является основным макроструктурным элементом покрытия. Формирование мезо- и микроструктуры покрытия определяется условиями формообразования и охлаждения осаждаемых частиц и классифицируется по типу напыленных частиц: частицы-сплэты имеют зеренное строение с

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Модификация свойств материалов и осаждение покрытий с помощью плазменных струй // Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175. – № 5. – С. 515–544.
- Клименов В.А., Ковалевский Е.А., Иванов Ю.Ф. и др. Влияние различных высокоэнергетических обработок на структуру и свойства плазменнонапыленных покрытий на основе эвтектического железа // Перспективные материалы. – 1997. – № 2. – С. 66–74.
- Панин В.Е., Клименов В.А., Псахье С.Г. и др. Новые материалы и технологии. Конструирование новых материалов и упрочняющих технологий. – Новосибирск: Наука, 1993. – 152 с.
- Козлов Э.В., Конева Н.А., Смирнов А.Н. и др. Структура зерен поликристаллического агрегата мезо- и микроуровня, соотношение Холла-Петча и стадии деформационного упрочнения. – Кемерово: Изд-во Кузбасского гос. тех. ун-та, 2008. – 76 с.
- Панин В.Е., Колубаев А.В., Слосман А.И. и др. Износ в парах трения как задача физической мезомеханики // Физическая мезомеханика – 2000. – Т. 3. – № 1. – С. 67–74.
- Оликер В.Е. Порошки для магнитноабразивной обработки и износостойких покрытий. – М.: Металлургия, 1990. – 176 с.

размером структурных элементов от нанокристаллического до микронного; частицы-диски и частицы исходного порошка имеют дендритную или зеренную структуру с микронным размером структурных элементов.

- 2. На основе проведенных испытаний на фреттинг-коррозию и исследования фрагментов дорожек трения процесс изнашивания исследуемых покрытий характеризуется следующим образом: на начальном этапе в местах контакта контртела и частиц поверхностного монослоя возникает пространственная осцилляция локальных напряжений, релаксация которых приводит к формированию вихревых фрагментированных субструктур внутри частиц и определяет размер образующихся фрагментов разрушения, не превышающих толщину монослоя покрытия; скопление продуктов износа в области трибоконтакта приводит к разделению поверхностей трения, что снижает осцилляцию локальных напряжений и позволяет осуществлять деформирование поверхностных слоев по механизму взаимного поворота и проскальзывания элементов мезоструктуры под действием сдвиговых напряжений без разрушения и изнашивания последующих монослоев покрытия.
- Показано, что напыление с одновременным ультразвуковым воздействием приводит к формированию плотного, более гомогенного покрытия с модифицированной на всех маштабных уровнях структурой и высокой микротвердостью, что снижает совокупный износ трибопары при фреттинг-коррозии.

Автор благодарит главного специалиста Института физики прочности и материаловедения СО РАН А.И. Толмачева (г. Томск) за помощь при выполнении эксперимента и директора НИИ Интроскопии ТПУ В.А. Клименова за плодотворное обсуждение полученных результатов.

- Борисов Ю.С., Харламов Ю.А., Сидоренко С.Л. и др. Газотермические покрытия из порошковых материалов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1987. – 544 с.
- ГОСТ 23.211-80. Обеспечение износостойкости изделий. Метод испытаний материалов на изнашивание при фреттинге и фреттинг-коррозии.
- Кудинов В.В., Калита В.И., Коптева О.Г. и др. Металлографические исследования структуры пятна напыления // Физика и химия обработки материалов. 1992. № 4. С. 93–96.
- Калита В.И., Яркин В.В., Касимцев А.В. и др. Формирование наноразмерных упрочняющих фаз в плазменных покрытиях из стали, чугунов и сплавов на основе железа // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 5. – С. 29–40.
- Ковалевская Ж.Г. Структурные уровни развития разрушения газотермического покрытия при фреттинг-коррозии // Трибология и надежность: Сб. научных трудов VIII Междунар. конф., 23–25 октября 2008 г., Санкт-Петербург / Под ред. проф. К.Н. Войнова. – СПб.: Петербургский гос. ун-т путей сообщения, 2008. – С. 187–194.

Поступила 18.06.2009 г.