

## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 61.05.cp, 62.20.Qr, 68.35.Gy, 68.37.Hk, 68.55.J-, 81.15.-z, 81.40.Pq

### Формирование ультрадисперсного состояния поверхностных слоёв стали, легированной атомами металлов в режиме оплавления плазменной струёй

С. Н. Братушка, О. В. Колисниченко\*, А. Д. Михалев, А. И. Купчишин\*\*\*,  
Б. А. Мукушев\*\*\*\*, А. В. Пшик, Н. К. Ердыбаева\*\*, С. В. Плотников\*\*

*Сумской государственный университет,  
ул. Римского-Корсакова, 2,  
40007 Сумы, Украина*

*\*Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины,  
ул. Боженко, 11,  
03680, ГСП, Киев-150, Украина*

*\*\*Восточно-Казахстанский государственный  
технический университет им. Д. Серикбаева,  
ул. А. К. Протозанова, 69,  
070004 Усть-Каменогорск, Казахстан*

*\*\*\*Казахский национальный педагогический университет им. Абая,  
пр. Достык, 13,  
050010 Алматы, Казахстан*

*\*\*\*\*Семипалатинский государственный университет им. Шакарима,  
ул. Глинки, 20А,  
490035 Семипалатинск, Семей, Казахстан*

Выполнен обзор методов легирования поверхности стали и особенностей формирования слоёв с ультрадисперсным состоянием при легировании в режиме оплавления. Представлены и проанализированы новые результаты исследования структуры, триботехнических и физико-механических свойств железа и стали 40Х, обработанных плазменной струёй в режиме плавления с одновременным легированием вольфрамом или молибденом. При помощи методов резерфордского обратного рассеяния ионов, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного спектрального анализа, рентгеноструктурного фазового анализа было установлено, что после импульсно-плазменной обработки на поверхности материала формируется слой толщиной до 5 мкм с правильным размещением кристаллитов, насыщенный азотом, углеродом и легирующим элементом. Сформированная при этом структура в целом имеет игольчатый и полосчатый характер. Расположенный на большей глубине слой толщиной около 40 мкм состоит из зёрен с микро- и наноструктурой. Исследова-

ния обработанных образцов на трение показали, что износостойкость упрочнённой поверхности в 2–5 раз выше, чем для неупрочнённой. Измерения коэффициентов трения на скрэтч-устройстве после обработки и легирования показали уменьшение значения коэффициента трения (от 0,5–0,7 для необработанных образцов до значения 0,4 после обработки) почти по всей глубине истирания.

Виконано огляд методів легування поверхні сталі, особливостей формування шарів із ультрадисперсним станом при легуванні в режимі отоплення. Наведено та проаналізовано нові результати дослідження структури триботехнічних і фізико-механічних властивостей заліза та сталі 40Х, оброблених плазмовим струменем у режимі топлення з одночасним легуванням вольфрамом або молібденом. За допомогою методів Резерфордського зворотнього розсіяння іонів, сканувальної електронної мікроскопії, рентгенофлуоресцентного спектрального аналізу було встановлено, що після імпульсно-плазмового оброблення на поверхні матеріалу формується шар товщиною до 5 мкм з правильним розміщенням кристалітів, насичений азотом, вуглецем та легувальним елементом. Сформована до того ж структура в цілому має голчастий і смужкуватий характер. Розташований на великій глибині шар товщиною біля 40 мкм складається із зерен з мікро- та наноструктурою. Дослідження оброблених зразків на тертя показали, що зносостійкість зміцненої поверхні в 2–5 разів вища, ніж для незміцненої. Вимірювання коефіцієнтів тертя на скретч-пристрої після оброблення і легування показали зменшення значення коефіцієнта тертя (від 0,5–0,7 для необроблених зразків до значення 0,4 після оброблення) майже за всією глибиною стирання.

A review of the methods for surface alloying of steel and features of ultradispersed-layers' formation by doping under melting mode is performed. New results of the investigation of structure, tribological, physical, and mechanical properties of iron and 40Kh structural steel treated by plasma current under conditions of melting with simultaneous alloying with tungsten or molybdenum are presented and analysed. Using the methods of Rutherford ion backscattering, scanning electron microscopy, X-ray spectral analysis, X-ray phase analysis, it is shown that, after pulsed plasma treatment, a thin layer with a thickness up to 5 microns with regular placement of the crystallites saturated with nitrogen, carbon, and alloying element is formed on the surface of the material. The formed structure as a whole has a needle and banded arrangements. Layer located at a larger depth with a thickness of about 40  $\mu\text{m}$  is composed of grains with micro- and nanostructure. The study of treated samples shows that the wear resistance of hardened surface is by 2–5 times higher than that of the original surface. Measuring of friction coefficient, using scratch device after treatment and doping, shows a decrease of friction coefficient (from 0.5–0.7 for untreated samples to a value of 0.4 after treatments) for almost entire depth of abrasion.

**Ключевые слова:** поверхностный слой, структура, износ, коэффициент трения, импульсно-плазменная обработка.

*(Получено 24 января 2012 г.; окончат. вариант — 25 июля 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее активно развивающихся в настоящее время направлений физики поверхности является изучение закономерностей изменения механических и физико-химических свойств поверхностных слоев твердых тел при различных способах воздействия на них концентрированными потоками энергии (пучками ионов, электронов и плазмы) [1–15]. Высокая плотность потоков энергии позволяет за малые промежутки времени (порядка нескольких миллисекунд) повысить температуру на поверхности материала до значений, превышающих температуру плавления, что приводит к формированию в приповерхностном слое материала неоднородных температурных полей и интенсификации термодиффузионных процессов на границе «металл–активная среда». Использование плазменной струи (дуги) позволяет получить в материале новые соединения, создать лучшие условия для протекания поверхностных реакций, заключающихся в сверхравновесном поглощении газа и высокой активности насыщающей среды (газовая, твердая, жидкая фаза). Одним из эффектов плазменной обработки является возникновение в поверхностном слое остаточных напряжений, появление которых обусловлено двумя основными причинами: термическими напряжениями при неоднородном температурном поле и структурными превращениями. Остаточные напряжения при поверхностном упрочнении распределяются, по мнению авторов работы [16], следующим образом: в слое толщиной (10–100 мкм) они носят сжимающий характер, а в более глубоком слое (0,3–3 мм) переходят в растягивающие напряжения и по мере удаления от поверхности уменьшаются до нуля. Все это приводит к формированию в поверхностном слое принципиально новых структурных состояний, придающих материалам свойства, которые невозможно получить другими методами [17–30].

Современные представления о физической инженерии поверхности позволяют говорить о том, что в большинстве случаев именно состояние и свойства относительно тонкого поверхностного слоя оказывают определяющее влияние на долговечность конструктивных материалов. Анализ ряда публикаций [19–21, 31, 32] свидетельствует о том, что при изучении модифицированных слоев, полученных различными способами, систематические исследования как в направлении оптимизации параметров получения таких слоев, так и в направлении исследования свойств полученных материалов, практически не проводились. Это, а также в ряде случаев отсутствие согласованности между результатами исследований, полученных различными специалистами, зачастую приводит к противоречивым результатам и, как следствие, к недостаточному пониманию общей картины процессов.

Поэтому проведение систематических исследований, направленных на изучение общих закономерностей процессов формирования приповерхностных слоев сталей и сплавов, полученных в результате легирования атомами (кластерами) металлов или их карбидами, насыщения газами из газоплазменной струи, плавления или закалки из твердого состояния, а также исследование служебных характеристик таких материалов по-прежнему является достаточно актуальной задачей физики металлов.

## 2. МЕТОДЫ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

С точки зрения практического применения конструкционных материалов из стали можно выделить две наиболее важные характеристики, непосредственно влияющие на возможность применения этих материалов — твердость и износостойкость. Известно, что в процессе трения поверхностный слой проходит несколько стадий модификации, и только при образовании прерывистого или сплошного наноструктурированного слоя создаются условия для нормального трения и износа. Говоря о наноструктурированных слоях, мы подразумеваем, что средний размер зерен в материале (областей когерентного рассеяния) не превышает 100 нм и, согласно классификации веществ и материалов, такие материалы принято называть нанокристаллическими [24].

Известен и тот факт, что для повышения износостойкости материала необходимо формирование оптимальной для трения структуры. Анализ ряда работ [3, 7, 8, 34–37] позволяет сделать вывод о том, что для получения оптимальных служебных характеристик сталей необходимо формировать слои с нанокристаллической структурой толщиной около 10 мкм, а для тяжело нагруженных узлов трения — свыше 50 мкм [8–18, 36–39].

Несмотря на различие физических процессов, лежащих в основе того или иного способа поверхностного упрочнения металлов (плазменного, лазерного, электронно-лучевого и т.д.), для всех их характерна общая особенность — фазовые и структурные превращения в материале протекают в условиях, далеких от равновесия.

Так, например, модификация поверхности изделий из конструкционной стали с помощью лазерного излучения приводит к формированию структуры в виде игл, состоящих из мелкозернистого мартенсита, небольшого количества перлита и аустенита. Толщина модифицированного слоя при такой обработке достигает 50–400 мкм. Высокие градиенты температур, обусловленные быстрым нагревом лазером поверхности и ее охлаждением, обеспечивают формирование высокотвердого слоя с размером зерна, примерно в 20 раз меньшим по сравнению с зернами основного материала [5, 6].

Можно также отметить и хорошо известные методы модифика-

ции поверхностных свойств материалов и формирования в них микро- и наноструктурных слоев с помощью мощных ионных пучков [12, 40], ионной имплантации [13] или воздействия плазменных струй [14, 41].

К особенностям импульсных методов обработки можно отнести непродолжительное время воздействия на материал, что проявляется в недостатке времени, необходимого для протекания и завершения структурных превращений. Это приводит к подавлению процессов диффузии легирующих элементов. В результате происходит «фиксация» образовавшихся при нагреве неоднородных и неравновесных структур (кластеров).

Одним из перспективных направлений интенсификации диффузионных процессов является поверхностное упрочнение металлических материалов импульсной плазмой — так называемая плазменно-детонационная обработка (ПДО). [3, 4] Такой способ обработки позволяет значительно повысить диффузионную подвижность реагентов при поверхностном легировании стали (сплавов) атомами замещения и приводит к изменению микроструктуры и фазового состава материала на глубину до 1 мм и существенному увеличению твердости поверхностного слоя.

Легирование металлической поверхности оказывается чрезвычайно эффективным при плазменной обработке в условиях плавления материала [17]. Воздействие на материал потоками плазмы с удельной мощностью порядка  $10^3$ – $10^7$  Вт/см<sup>2</sup> при длительности импульса до 20 мкс позволяет проводить легирование металлической поверхности на глубину до 20–45 мкм с концентрацией легирующих элементов до 20% по массе. Одним из эффектов такого воздействия является, в частности, упрочнение поверхности и приповерхностного слоя [19–23, 35, 41, 42].

Целью данной работы является исследование структуры, триботехнических и физико-механических свойств конструкционных сталей, обработанных плазменной струей в режиме плавления с одновременным легированием материалом испаряющегося электрода.

### 3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве материала для изготовления образцов использовалась конструкционная сталь 40X (C — 0,40%, Cr — 1,0%, Mn — 0,5–0,8%, Si — 0,17–0,37%) и железо марки 008ЖР (Fe — основа, S —  $\cong 0,005\%$ , P —  $\cong 0,003\%$ , O —  $\leq 0,03\%$ , Mn —  $\cong 0,006\%$ , Si —  $\cong 0,03\%$ , Cr —  $\cong 0,01\%$ , Ni —  $\cong 0,03\%$ , Cu —  $\leq 0,03\%$ , Al —  $\leq 0,05\%$ ). Нанесение покрытия проводили на плазмотроне «Импульс-6» [33]. В качестве материала для электрода были использованы различные вещества (Ti, W, Mo, WC–Co). При выбросе плазмы из реакционной камеры генератора происходит замыкание электрической цепи между

электродом (анодом) и поверхностью образца (катодом). В результате прохождения электрического тока по такой цепи плазма нагревается за счет тепловыделения. Амплитудное значение силы тока составляет порядка 5–10 кА. В дальнейшем, в течение 3–5 мс, происходит насыщение поверхности продуктами сгорания атмосферы камеры и эрозии электродов. Для обработки образцов были выбраны следующие параметры источника: частота следования импульсов — 4 Гц, расстояние до образца — 55 мм, скорость перемещения образцов — 6,3 мм/с.

Исследования полученных модифицированных слоев проводились методами резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов  $\text{He}^+$  (с энергией 2,035 МэВ) и протонов (с энергией 2,012 МэВ), растровой электронной микроскопии SEM с EDS (энергодисперсионным микроанализом). Фазовый анализ покрытий проводился методом дифракции рентгеновских лучей (XRD) на установке ДРОН-3 (Петербург, Россия), включая скользящий пучок (угол скольжения  $0,5^\circ$ ), и методом скользящих рентгеновских лучей.

Структура и морфология поверхности обработанных плазменной струей в режиме оплавления образцов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-6390 LV («JEOL», Япония) с приставкой энергодисперсионного анализа INCA ENERGY («Oxford Instruments», Великобритания). Элементный состав покрытия и подложки определялся методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (РФА) при помощи рентгеновского спектрометра JSX-3100RII («JEOL», Япония). Изменение химического состава покрытий по глубине исследовалось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе JPS-9010MC («JEOL», Япония); с этой целью производилось ионное травление образца ионизированными атомами аргона (Ar) в вакууме на глубину 12 нм. Структурно-фазовый состав покрытий исследовался при помощи рентгеновского дифрактометра X'Pert PRO («PANalytical», Нидерланды).

Износостойкость поверхности образцов после импульсно-плазменной обработки определялась при помощи устройства, позволяющего реализовать вращательное и возвратно-поступательное движение. Упрочняемое изделие (втулка) изготавливалась из конструкционной стали 40Х. Для втулки проводился полный комплекс стандартной термической обработки: закалка и среднетемпературный отпуск ( $350^\circ\text{C}$ ). После термической обработки твердость материала составляла 45–50 HRC. В качестве контртела использовались диски из стали ШХ15, которые также подвергались стандартной термической обработке, а их твердость составляла 60–62 HRC. После упрочняющей обработки торцевые поверхности образцов подвергались шлифованию. Шероховатость рабочих поверхностей после обработки составляла  $R_z = 0,3$  мкм. Испытания проводи-

лись при вращении диска и прижатии втулки к поверхности диска. Смазка (масло индустриальное-45 или 3% водомасляная эмульсия) подавалась насосом внутрь втулки при вращательном движении. Расход смазки составлял 3 л/ч. При возвратно-поступательном движении обеспечивалось капельное смазывание (из капельницы) с расходом жидкости 3 капли в минуту.

При вращении диска скорость трения изменялась от 2 до 5 м/с. Контактное давление поверхности втулки на поверхность диска изменялось от 0,5 до 1,3 МПа. Износ втулки измерялся весовым методом, износ диска измерялся методом профилографирования изношенной поверхности. Рассчитывался объем изношенной поверхности и изменение веса за единицу времени [24–27]. При исследовании трения и износа в условиях возвратно-поступательного движения втулки по диску амплитуда движения составляла 80 мм. Скорость трения изменялась от 0,15 до 0,45 м/с. Контактное давление составляло от 0,5 до 1,3 МПа. В качестве смазки использовали только эмульсию. Расчет скорости износа втулки и поверхности диска осуществлялся за 120 часов испытания и усреднялся в виде скорости износа, г/ч.

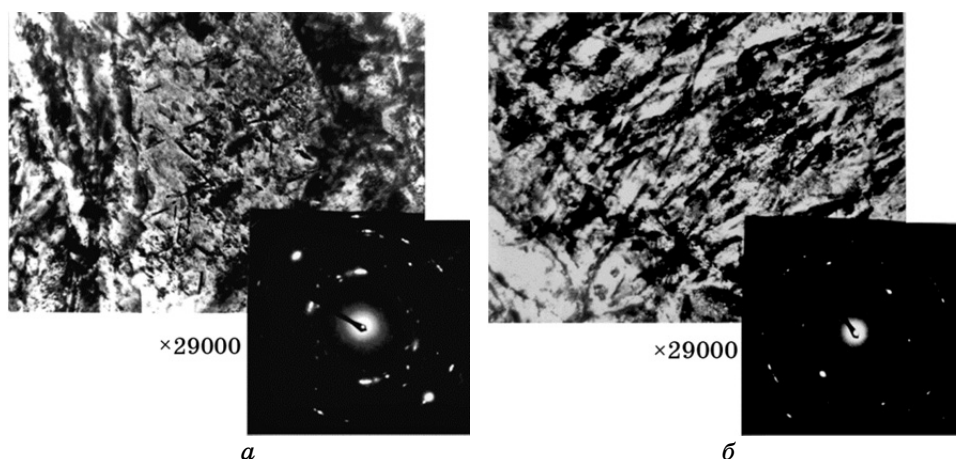
#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

##### 4.1. Морфология и элементный состав поверхностного слоя после ПДО

Оценка влияния ПДО на свойства материала показывает, что после такой обработки на поверхности формируется тонкий оплавленный слой толщиной до 5 мкм, содержащий, в основном, легирующие элементы.

Результаты исследований структуры слоя образцов после ПДО с использованием электрода из молибдена позволяют говорить о том, что на поверхности формируется структура, имеющая в целом общий игольчатый и полосчатый характер, причем в структурах обоих типов видны (рис. 1) темные риски выделения карбидов [27–30]. Об измельчении структуры поверхностного слоя после импульсно-плазменной обработки до ультрадисперсного состояния свидетельствует появление на электронограмме почти сплошного тонкого кольца, соответствующего рефлексам (110)  $\alpha$ -Fe (рис. 1, б).

На поверхности образцов формируется слой, обогащенный молибденом. В этом слое молибден присутствует в сочетании с железом. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что основной фазой материала после облучения является ОЦК-решетка Fe с параметром  $d = 2,866 \text{ \AA}$ , однако дополнительно формируется фаза  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$  с параметрами решетки  $2,157 \text{ \AA}$  ( $2,15 \text{ \AA}$ ),  $2,086 \text{ \AA}$  ( $2,08 \text{ \AA}$ ),  $1,811 \text{ \AA}$  ( $1,80 \text{ \AA}$ ), а также возможно образование фазы  $\text{FeMo}$ :  $2,157 \text{ \AA}$  ( $2,14 \text{ \AA}$ ),  $2,086 \text{ \AA}$  ( $2,09 \text{ \AA}$ ). Элементный анализ, проведенный мето-



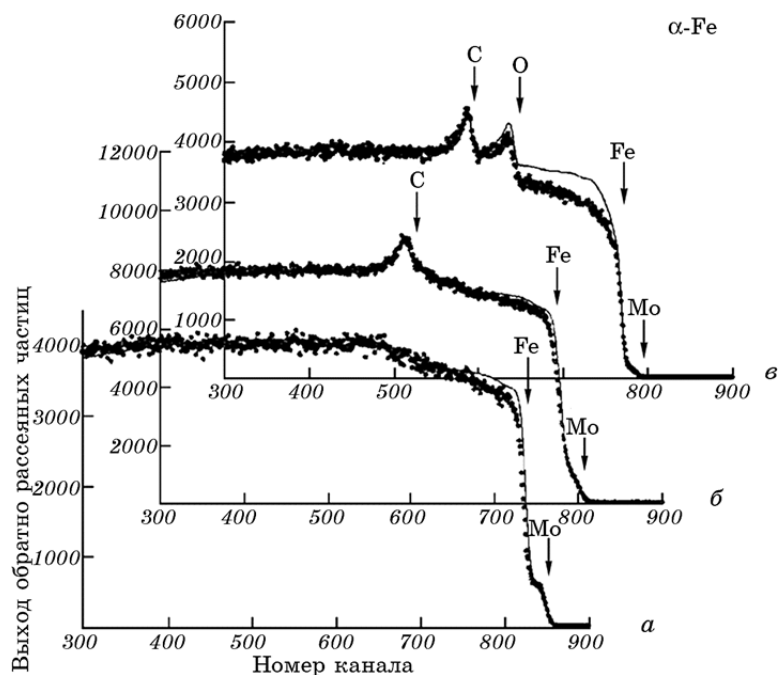
**Рис. 1.** Структура поверхностного слоя в сплаве 40Х, полученная при помощи просвечивающей электронной микроскопии для сплава, не подвергнутого упрочняющей обработке (*а*), и после импульсно-плазменной обработки (*б*) с электродом из молибдена.

дом РОР, показывает наличие молибдена (около 5 ат.%) в матрице образца на глубине порядка несколько микрон. Кроме того, по всей глубине проведения анализа обнаруживается высокая концентрация азота, углерода и кислорода [27].

На рисунке 2 приведены энергетические спектры РОР (рис. 2, *а*), полученные для образцов из  $\alpha$ -Fe после воздействия плазменной струи, и спектр РОР на протонах с энергией 1745 кэВ (рис. 2, *б, в*) для этого же образца. Образование небольшой «полочки» (рис. 2, *а*) на спектре свидетельствует о том, что вблизи поверхности (в слое толщиной около 300 нм) формируется соединение с составом  $\text{FeMo}_2$ . Кроме того, на спектре, полученном с помощью резонанса на протонах, отчетливо виден пик, соответствующий углероду. На рисунке 2, *в* приведен спектр упругого резонанса на протонах для образца  $\alpha$ -Fe, обработанного большим числом импульсов. Как видно из приведенного рисунка, концентрация кислорода вблизи поверхности достаточно высокая — уже после 15 импульсов обработки концентрация кислорода достигает 40 ат.%. Дальнейшее увеличение количества импульсов обработки приводит к еще большему увеличению концентрации кислорода на поверхности. В то же время, при увеличении количества импульсов обработки, концентрация углерода в поверхностном слое увеличивается незначительно.

Для легирующего элемента (продукта эрозии и испарения электрода) наблюдается несколько иная картина: в случае электрода из Mo его наибольшая концентрация обнаруживается вблизи поверхности (в слое толщиной до 10 мкм). Содержание легирующего Mo в



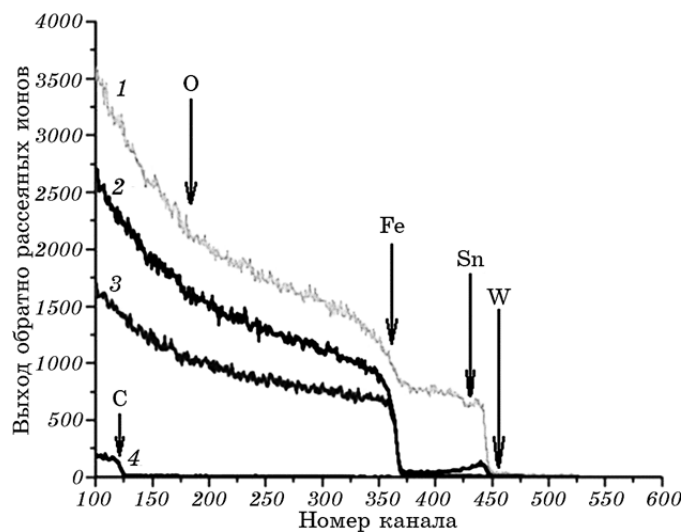


**Рис. 2.** Спектр РОР, полученный при использовании  ${}^4\text{He}^+$  с энергией 1,847 МэВ для образца  $\alpha\text{-Fe}$  после импульсной плазменной обработки 10 импульсами (а); спектр, полученный методом упругого резонанса протонов с  $E_p = 1,745$  МэВ, для определения концентрации углерода, азота на образце  $\alpha\text{-Fe}$  (режим тот же) (б); спектр, полученный методом упругого резонанса протонов с  $E_p = 1,745$  МэВ для определения концентрации углерода и кислорода для  $\alpha\text{-Fe}$ , обработанного в режиме ПДО 20 импульсами.

поверхностном слое проходит через максимум при увеличении количества импульсов от 4 до 20 и достигает максимальной концентрации около 8 ат. % после воздействия 10 импульсов на поверхность  $\alpha\text{-Fe}$  высокоскоростной импульсной струей; ее максимум находится на глубине около 7 мкм от поверхности.

Обработка спектров РОР, полученных на образцах  $\alpha\text{-Fe}$ , оплавленных плазменной струей в различных режимах с использованием расходоуемого электрода из WC-Co (рис. 3), позволяет сделать вывод о том, что в середине плазменного пятна W почти не регистрируется ( $\leq 0,03\text{--}0,07$  ат. %), однако при этом обнаруживается высокое содержание Co ( $\cong 16\text{--}32$  ат. %) (табл. 1). Вблизи границы воздействия плазменной струи, наоборот, обнаруживается высокое содержание W (до 8,5 ат. %) (табл. 2). Отметим, что глубина проникновения легирующих элементов с указанной концентрацией составляет не менее 12,5 мкм.

Таким образом, можно утверждать, что в данном случае проис-



**Рис. 3.** Энергетический спектр РОР ионов гелия, снятый для образца Fe, оплавленного 10 импульсами плазмы: 1 — на границе зоны оплавления, 2 — в центре пятна от воздействия плазменной струи, 3 — исходный (необработанный) образец Fe (расходуемый электрод — WC-Co), 4 — углеродная мишень.

ходит легирование Fe не только W, но также и Co и C (концентрация углерода составляет от 8 до 12,5 ат.%). Результаты, полученные с помощью XRD-анализа, показали, что в поверхностном слое  $\alpha$ -Fe также образуется сложный карбид  $Fe_6W_6C$ , объемная доля которого составляет не менее 12%. Формирование карбидной фазы, так же, как и закалка из жидкого состояния способствует формированию упрочненного приповерхностного слоя  $\alpha$ -Fe.

На рисунке 4 приведены результаты анализа стали 40X после оплавления плазменной струей при использовании эродирующего электрода из W. Как видно из рисунка, вблизи поверхности образо-

**ТАБЛИЦА 1.** Концентрация элементов по глубине образца Fe в центральной области воздействия плазменной струи (обработка в три прохода).

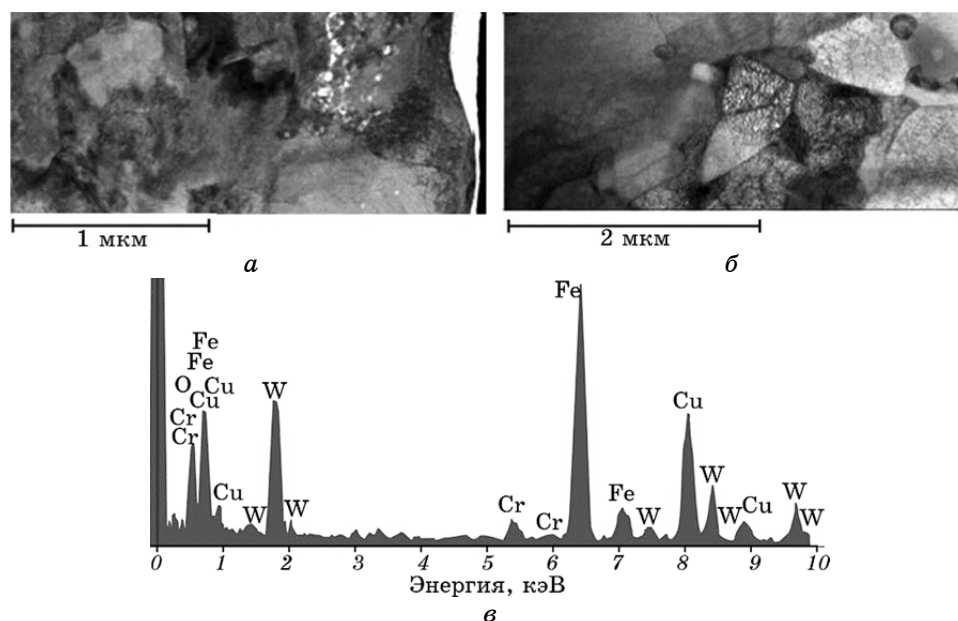
Глубина, нм	Концентрация элементов, ат.%							
	W	Cu	Co	Cr	Al	O	C	H
31,1	0,03	3,29	16,63	2,87	7,42	6,98	23,01	39,77
54,7	0,04	3,98	24,27	4,09	9,31	7,90	27,66	22,75
84,1	0,06	5,54	32,96	5,68	12,13	9,85	33,78	0,00
11133,0	0,07	5,33	32,27	5,81	12,58	9,57	34,39	0,00

**ТАБЛИЦА 2.** Концентрация элементов по глубине образца Fe вблизи границы оплавления (обработка 10 импульсами).

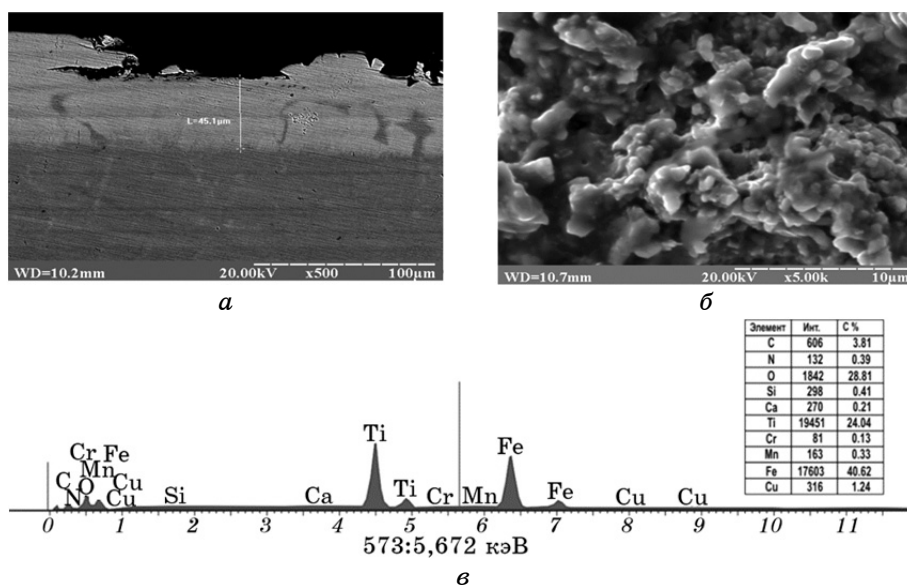
Глубина, нм	Концентрация элементов, ат. %					
	W	Sn	Cu	Fe	O	C
29,5	7,98	3,27	3,16	48,99	24,72	11,87
53,7	8,54	3,56	3,25	61,18	15,87	7,60
87,0	8,50	3,85	3,30	70,28	9,51	4,56
12458,7	8,49	3,96	3,35	76,60	5,17	2,44

вался белый след, а в стали формируется слой с мелкозернистой структурой, за которым расположен слой с более мелкой структурой с типичным размером зерна порядка от сотен нанометров до нескольких микрон. В составе полученного упрочненного слоя обнаружена высокая концентрация W, также обнаруживаются Cu и Cr (в исходном состоянии).

На рисунке 5 приведены изображения участков шлифа стали 40X после обработки плазменной струей в три импульса в атмосфере N при использовании электрода из Ti. Толщина модифицированного



**Рис. 4.** Результаты исследования стали 40X после оплавления плазменной струей с эродирующим электродом из W: изображение сечения поверхности при различном увеличении (а, б) и результаты элементного анализа (в).



**Рис. 5.** Изображение поперечного шлифа образца 40X, оплавленного плазменной струей с эродирующим электродом из Ti в три импульса (а); РЭМ-изображение поверхности того же образца (б) и ее энергодисперсионный спектр (в).

слоя, сформировавшегося в результате оплавления и перемешивания в жидкой фазе (рис. 5, а), составляет 42,5 мкм. Результаты микроанализа, проведенного с помощью EDS по сечению шлифа, показывают постепенное уменьшение концентрации Ti с увеличением глубины, в то время как азот обнаруживается только в поверхностном слое толщиной не более чем 2 мкм, а его концентрация составляет около 1% вес.

На рисунке 5, б приведено изображение поверхности стали 40X после ПДО-обработки в режиме оплавления плазменной струей. Оценка плотности дислокаций, проведенная с помощью рентгеновского анализа, и предварительные результаты о дефектной структуре, полученные с помощью ПЭМ-анализа, показали, что плотность дислокаций достигает  $(1,2-2,5) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . На рисунке 5, в приведен энергодисперсионный рентгеновский спектр, из которого четко видно, что приповерхностный слой содержит Ti (24%), Fe (40%), O (29%), C (3,8%) и другие примеси, внесенные со стенок камеры плазмотрона и его сопла [30–35].

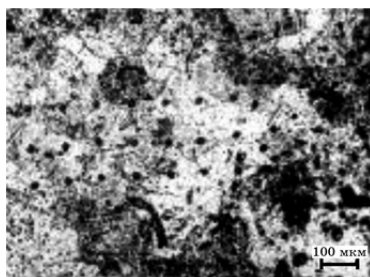
#### 4.2. Структура и свойства железа и сталей после ПДО

Результаты рентгенофазового анализа позволяют говорить о нали-

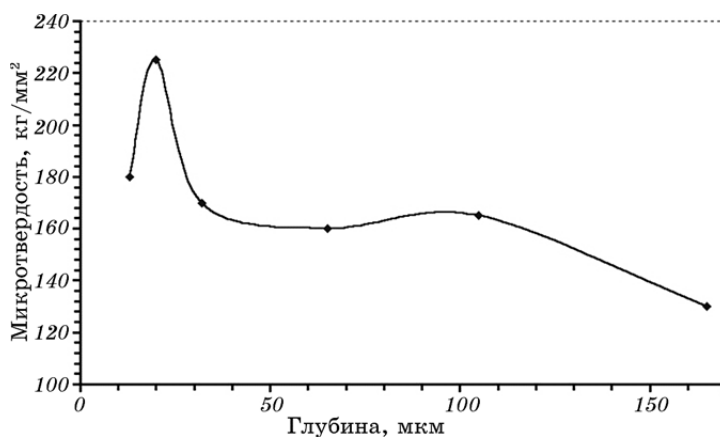
чии в модифицированном слое остаточного аустенита. При увеличении количества импульсов обработки интенсивность линий аустенита на спектре возрастает. Так, при увеличении количества импульсов обработки от 3 до 8 доля остаточного аустенита в образцах из стали 40Х увеличивается от 9% до 38%, что существенно выше по сравнению с образцами, полученными после объемной закалки (в этом случае доля остаточного аустенита в материале не превышает 14%). Такой результат, по нашему мнению, может быть обусловлен более высокой температурой нагрева, а также возможной стабилизацией аустенита легирующими элементами, находящимися в плазме. [33, 35].

По рисунку 6 можно судить о морфологии поверхности образцов после оплавления импульсной плазменной струей с эродирующим электродом из WC-Co. Видно, что кристаллизация отдельных фрагментов по площади поверхности покрытия происходит по-разному — формируются как отдельные частицы размером порядка 20 мкм, так и довольно большие зерна размером 200 мкм, причем на исследуемой площади крупные зерна (с размером от 150 до 200 мкм) занимают менее 50% площади. В зоне термического влияния импульсно-плазменной струи максимальный размер зерен составляет 150 мкм. На участке поверхности, оплавленном плазменной струей (рис. 6), обнаруживаются участки с крупными черными пятнами, которые представляют собой вкрапления материала расходуемого электрода. На тех участках поверхности, где просматриваются границы зерен материала, микротвердость увеличивается на 100% по сравнению с исходным состоянием образцов. Средний размер видимых зерен не превышает 50 мкм, поэтому можно говорить о том, что в результате плазменно-детонационной обработки происходит уменьшение размера зерен почти в 3 раза.

На рисунке 7 приведена зависимость микротвердости по глубине упрочненного слоя  $\alpha$ -Fe после ПДО. Как видно из рисунка, максимальное значение микротвердости обнаруживается на глубине око-



**Рис. 6.** Металлографическая структура поверхности образца в зоне термического влияния импульсно-плазменной струи (расходуемый электрод — WC-Co).



**Рис. 7.** Зависимость микротвердости по глубине оплавленного (модифицированного) слоя Fe (10 импульсов, дорожка).

ло 15–20 мкм и составляет 2,2–2,4 ГПа, что почти в 2,5 раза больше, чем у исходного материала (в исходном состоянии микротвердость железа составляла около  $0,92 \pm 0,025$  ГПа). Оценки показывают, что толщина упрочненного слоя около 150–160 мкм.

Дальнейшее увеличение количества импульсов обработки до 10 позволяет увеличить толщину упрочненного слоя до нескольких сотен микрометров, причем разброс значений микротвердости этого слоя от 1,95 до 2,04 ГПа. Полученные кривые нагрузки–разгрузки при измерении нанотвердости показывают, что после оплавления плазменной струей с количеством импульсов до 10 на отдельных участках поперечного (косого) шлифа, отдельные участки в оплавленной области имеют очень высокие значения твердости (до 7,9 ГПа). По-видимому, эти области состоят из карбидов вольфрама и (или) сложного карбида  $Fe_6W_6C$ .

На рисунке 8 приведены изображения поверхности  $\alpha$ -Fe, оплавленного плазменной струей при использовании эродирующего электрода из вольфрама, полученные после проведения испытаний на стойкость к истиранию. Видно, что после цикла испытаний на поверхности материала формируются «ямки» диаметром от 2 до 8 мкм.

На рисунке 9 приведены спектры обратного рассеяния ионов, полученные на тех же образцах после испытаний на износостойкость. Как видно из спектра, в поверхностном слое обнаруживается высокая (почти 1,2 ат.%) концентрация W, причем в результате плавления поверхности образца, легирования W при обработке плазменной струей и последующего истирания, массоперенос W осуществляется на глубину почти 70 мкм.

Таким образом, можно утверждать, что воздействие плазменной струи на  $\alpha$ -Fe приводит к оплавлению поверхностного слоя на глу-

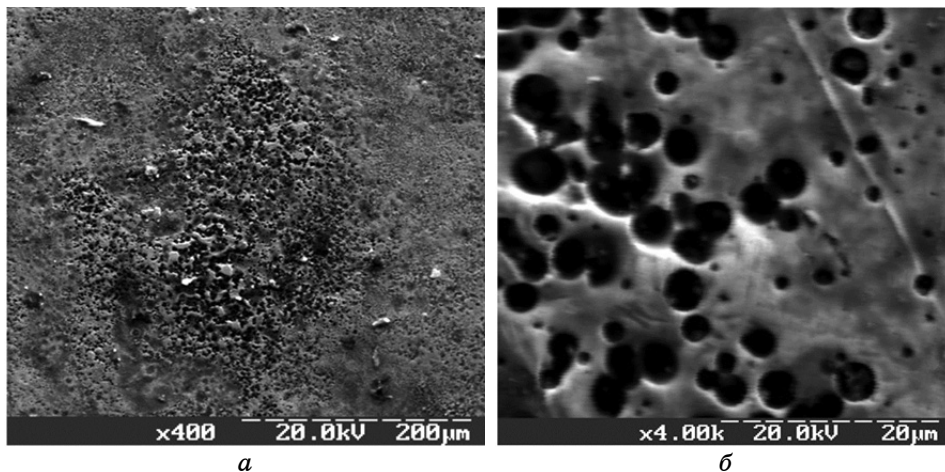


Рис. 8. Изображение поверхности после истирания с различным увеличением:  $\times 400$  (а),  $\times 4000$  (б).

бину 40–60 мкм, при этом происходит легирование поверхностного слоя элементами эродирующего электрода и образование в тонком приповерхностном слое мелкодисперсных карбидов за счет насыщения углеродом из атмосферы.

На рисунке 10 показана зависимость расхода материала поверхности образца  $\alpha$ -Fe после ПДО при трении цилиндра по поверхности. Как видно из рисунка, ПДО материала в режиме оплавления поверхностного слоя и его легирование ионами металлов (материала электрода) приводят к уменьшению как минимум в 2 раза уноса материала с поверхности. Толщина унесенного слоя при испытании

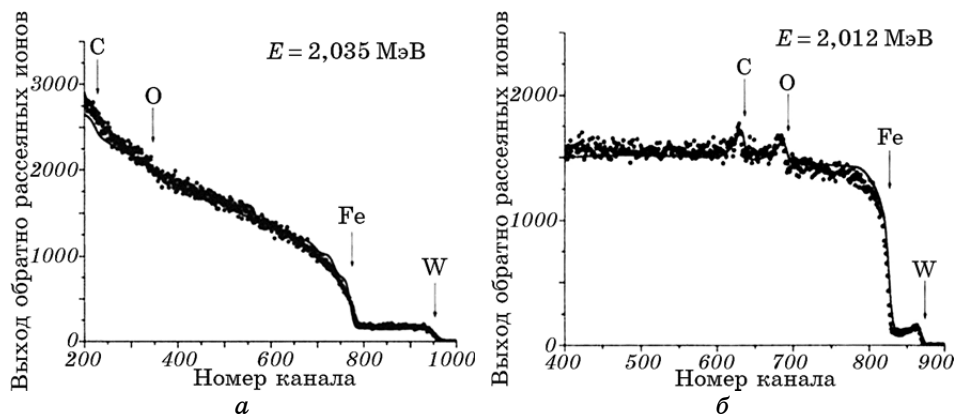
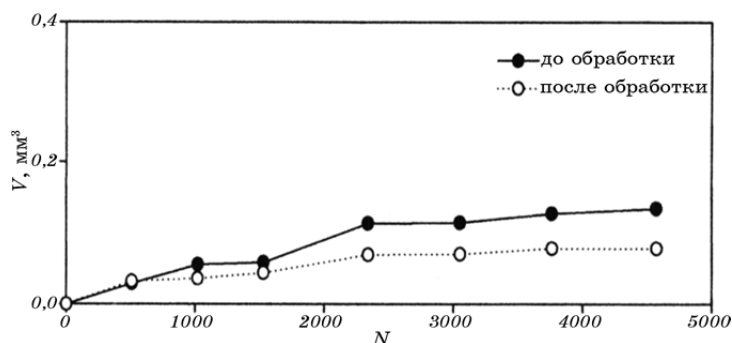


Рис. 9. Спектры ROP ионов (а — гелия, б — протонов) в образце железа, оплавленного плазменной струей в 3 прохода (после истирания, см. рис. 8).



**Рис. 10.** Зависимость уноса материала образца  $\alpha$ -Fe цилиндром (схема плоскость–цилиндр) от числа оборотов  $N$ :  $\bullet$  — исходное состояние,  $\circ$  — после оплавления плазменной струей (3 имп.).

ях составила около 12–15 мкм.

Как отмечалось выше, после импульсно-плазменной обработки практически все металлические материалы имеют аномально высокие значения твердости поверхностного слоя. При сравнимых по мощности режимах обработки увеличение количества импульсов приводит к увеличению микротвердости и увеличению толщины упрочненного слоя. В работе [27] при измерении микротвердости участков поверхности материала с вплавленными элементами расходного электрода было показано, что такие участки характеризуются повышенной твердостью, однако при этом наблюдается значительный разброс её значений — от  $8,7 \pm 0,5$  ГПа до  $14,8 \pm 0,8$  ГПа. В ряде работ авторами отмечается, что наибольшая твердость (до 21 ГПа) и максимальная толщина упрочненного слоя (до 50 мкм) при ПДО достигается при использовании электродов из вольфрама или молибдена [6, 8].

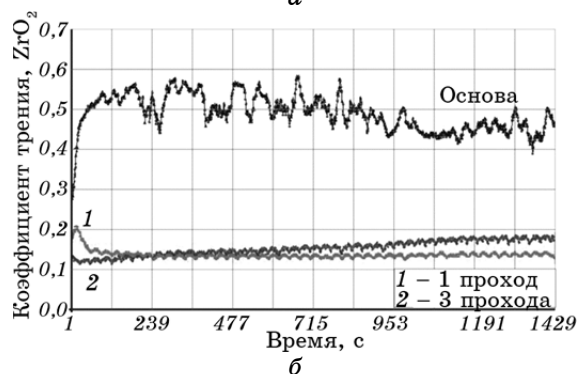
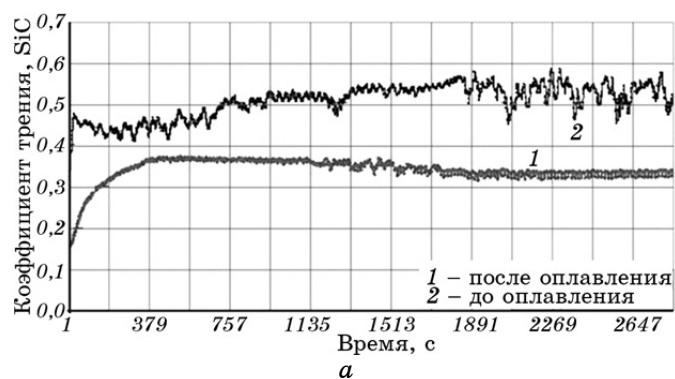
При использовании эродирующего электрода из Mo твердость отдельных участков обработанного плазмой  $\alpha$ -Fe возрастает до  $7,5 \pm 0,4$  ГПа, однако среднее значение твердости по поверхности составляет  $2,50 \pm 0,27$  ГПа. Для сравнения, при лазерной закалке углеродистых сталей микротвердость на поверхности достигает значений 7–14,5 ГПа [12, 17], при обработке электронным пучком микротвердость находится в диапазоне 8–11 ГПа [41, 42], а при обработке мощным ионным пучком — 12,7–14,8 ГПа [35, 36].

Значительный интерес с практической точки зрения представляют результаты измерения коэффициентов трения поверхности образцов после ПДО. Анализ результатов, полученных на скрэтч-устройстве для стали 40X после ПДО с легированием молибденом (материал испаряемого электрода) показывает, что в исходном состоянии почти по всей глубине материала при истирании шариком из SiC сталь имеет достаточно высокий коэффициент трения (от 0,5



до 0,7). У обработанного плазмой образца коэффициент трения заметно меньше (около 0,4), причем разброс его значений незначительный. Аналогичная картина наблюдается при истирании шариком из  $ZrO_2$ . Подобные результаты были получены и в случае импульсно-плазменной обработки с легированием вольфрамом (рис. 11). Эти результаты свидетельствуют о высоких триботехнических свойствах стали 40X после обработки плазменной струей в режиме плавления и легирования ионами металлов.

Полученные результаты, по нашему мнению, могут быть объяснены следующим образом. Процесс релаксации напряжений в нано- и микрокристаллических материалах характеризуется, с одной стороны, резким увеличением эффективных барьеров на пути движения дислокаций, повышением уровня деформационного упрочнения и ростом предела текучести, что обусловлено малыми размерами зерен. С другой стороны, большая протяженность межзеренной поверхности способствует увеличению вклада эффекта межзеренного проскальзывания в пластическую деформацию и интен-



**Рис. 11.** Зависимость коэффициента трения стали 40X до и после ПДО с легированием вольфрамом при использовании в скрэтч-устройстве шарика из  $SiC$  (а) и  $ZrO_2$  (б) при разных режимах обработки.

фикацию релаксационных процессов вблизи границ зерен. При высоких скоростях нагружения и пластической деформации это может привести к увеличению скорости релаксации напряжений в деформируемых слоях с нанокристаллической структурой [9]. Развитие деформации приводит к формированию рельефа, структурные элементы которого соизмеримы с толщиной деформированного слоя, с последующим разрушением этого слоя. Для повышения износостойкости поверхности необходимо, чтобы толщина наноструктурированного слоя была больше деформированного. Выполнение этого требования обеспечит распределение напряжений деформации в большей массе металла и исключит возможность разрушения поверхностного слоя.

## 5. ВЫВОДЫ

В результате импульсно-плазменной обработки на поверхности изделия формируется упрочненный слой со сложной ультрадисперсной структурой, состоящий из материала основы и легирующих элементов. С увеличением расстояния от поверхности доля легирующих элементов в таком слое уменьшается, а размер кристаллов увеличивается от нано- до субмикрокристаллического, причем на глубине 40–50 мкм от поверхности они по размеру резко переходят к микрокристаллическому состоянию, характерному для термоупрочненных сплавов на основе железа. Сформировавшийся после импульсно-плазменной обработки упрочненный модифицированный слой стали 40Х характеризуется повышенным содержанием остаточного аустенита с мелкозернистой структурой, причем доля аустенита возрастает с увеличением интенсивности импульсно-плазменной обработки.

Полученный новый материал на поверхности имеет высокую твердость, износостойкость и пониженные значения коэффициента трения. Для увеличения работоспособности изнашиваемых поверхностей необходимо формирование толстых слоев до 20–50 мкм с нано- и микрокристаллической структурой. Для достижения этой цели была разработана и применяется импульсно-плазменная технология, которая имеет существенные преимущества по производительности и эффективности по сравнению с другими [19, 20, 24].

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. B. Podgornik and J. Vizintin, *Mater. Sci. Eng. A*, **315**: 28 (2001).
2. D. Grimanelis and T. S. Eyre, *Wear*, **262**: 93 (2007).
3. В. Е. Панин, В. П. Сергеев, А. В. Панин, Ю. И. Почивалов, *Физ. мет. металловед.*, **104**, № 6: 650 (2007)
4. A. D. Pogrebnjak, M. Il'jashenko, O. P. Kul'ment'eva, V. S. Kshnjakin, A. P.

- Kobzev, Y. N. Tyurin, and O. Kolisnichenko, *Vacuum*, **62**, Iss. 1: 21(2001).
5. D. I. Pantelis, E. Bouyiouri, N. Kouloumbi et al., *Surf. Coat. Technol.*, **298**: 125 (2002).
  6. D. Manova, T. S. Mandl, and H. Neumann, *Surf. Coat. Technol.*, **200**: 137 (2005).
  7. M. Bonek, L. A. Dobrza, E. Hajduczek, and A. Klimpel, *J. Mat. Proc. Techn.*, **175**: 45 (2006).
  8. С. Ю. Тарасов, А. В. Колубаев, *Деформация и разрушение материалов*, № 1: 21 (2008).
  9. A. D. Pogrebnjak and V. M. Beresnev, *Nanocoatings, Nanosystems, Nanotechnologies* (Bentham Science Publish. USA: 2012).
  10. М. Х. Шпоршоров, *Ультрадисперсное структурное состояние металлических сплавов* (Москва: Наука: 2001).
  11. В. Х. Аль-Тибби, Ю. В. Кабиров, Д. Д. Дымочкин, *Исследовано в России*, **8**: 150 (2005).
  12. K. Lu, *Mat. Sci. Eng.*, **16**: 161 (1996).
  13. V. I. Boyko, A. N. Valyaev, and A. D. Pogrebnjak, *Physics–Uspekhi*, **42**, No. 11: 1139 (1999).
  14. A. D. Pogrebnjak and A. M. Tolopa, *Nucl. Instrum. Methods B*, **52**: 25 (1990).
  15. A. D. Pogrebnjak and Yu. N. Tyurin, *Physics–Uspekhi*, **48**, No. 5: 487 (2005).
  16. В. П. Табаков, *Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента* (Москва: Машиностроение: 2008).
  17. Ю. Н. Тюрин, М. Л. Жадкевич, *Плазменные упрочняющие технологии* (Киев: Наукова думка: 2008).
  18. Е. А. Левашов, Д. В. Штанский, *Успехи химии*, **76**, № 5: 501 (2007).
  19. Г. Г. Бородина, В. С. Крапошин, Ю. А. Романов и др., *Металловедение и термическая обработка металлов*, **4**: 32 (1983).
  20. С. Ф. Моряцев, А. А. Кислицын, Ф. К. Косырев, *Физ. и хим. обработка матер.*, № 1: 23 (1984).
  21. A. D. Pogrebnjak, O. G. Bakharev, N. A. Pogrebnjak, Y. V. Tsvintarnaya, V. T. Shablja, R. Sandrik, and A. Zecca, *Phys. Lett. A*, **265**, No. 3: 225 (2000).
  22. V. L. Yakushin, B. A. Kalin, V. I. Polsky et al., *Pulsed Plasma Flows 8th SMM Proceeding (Sept. 10–15, 2006, Tomsk)*, p. 280.
  23. V. V. Uglov, N. N. Cherenda, V. M. Anischik et al., *Pulsed Plasma Flows 7th SMM Proceeding (July 25–30, 2004, Tomsk)*, p. 153.
  24. A. D. Pogrebnjak, A. P. Shpak, N. A. Azarenkov, and V. M. Beresnev, *Physics–Uspekhi*, **52**, No. 1: 29 (2009).
  25. A. D. Pogrebnjak, A. P. Shpak, and V. M. Beresnev, *New Nanotechniques* (Eds. A. Malik and R. J. Rawat) (New York: Nova Science Publ.: 2009), ch. 2, p. 25.
  26. A. D. Pogrebnjak, O. G. Bakharev, V. V. Sushko, S. Bratushka, A. D. Mikhailov et al., *Surf. Coat. Technol.*, **99**: 98 (1998).
  27. A. D. Pogrebnjak, M. M. Danilionok, V. V. Uglov, N. Erdybaeva, G. Kirik, S. Dub, V. Rusakov, A. Shpylenko, P. Zukovski, and Y. Tuleushev, *Vacuum*, **83**, Iss. 1: 235 (2009).
  28. A. D. Pogrebnjak, S. Bratushka, V. I. Boyko, I. V. Shamanin, and Yu. V. Tsvintarnaya, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Int. Mater. Atoms*, **145**: 373 (1998).
  29. N. N. Cherenda, V. V. Uglov, M. G. Poluyanov et al., *Plasma Processes Polymers*, **6**: S178 (2009).

30. Yu. N. Tyurin and O. V. Kolisnichenko, *The Open Surface Science Journal*, No. 1: 13 (2009).
31. A. V. Khomenko and N. V. Prodanov, *Carbon*, **48**: 1234 (2010).
32. A. V. Khomenko and N. V. Prodanov, *J. Phys. Chem. C*, **114**: 19958 (2010).
33. A. D. Pogrebnyak, Yu. N. Tyurin, and A. P. Kobzev, *Tech. Phys. Lett.*, **27**, No. 8: 619 (2001).
34. А. Д. Погребняк, С. Н. Братушка, А. Д. Михалев, Н. К. Ердьбаева, О. В. Колисниченко, Ю. Н. Тюрин, *Трение и износ*, **28**, № 5: 457 (2007).
35. A. D. Pogrebnyak, A. D. Mikhailiov, N. A. Pogrebnyak, Y. V. Tsvintarnaya, V. I. Lavrentiev, M. Pljashenko, A. N. Valyaev, S. Bratushka, A. Zecca, and R. Sandrik, *Phys. Lett. A*, **241**, No. 3: 357 (1998).
36. A. D. Pogrebnyak, A. G. Lebed', and Yu. F. Ivanov, *Vacuum*, **63**, Iss. 4: 483 (2001).
37. A. D. Pogrebnyak, Sh. M. Ruzimov, D. L. Alontseva, P. Zukovski, C. Karwat, C. Kozak, and M. Kolasik, *Vacuum*, **81**, Iss. 10: 1243 (2007).
38. A. D. Pogrebnyak, O. V. Sobol, V. M. Beresnev, P. V. Turbin, G. V. Kirik, N. A. Makhmudov, M. V. Pl'yashenko, A. P. Shypylenko, M. V. Kaverin, M. Yu. Tashmetov, and A. V. Pshyk, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **31**, No. 7: 127 (2010).
39. P. Misaelides, A. Hadzidimitriou, F. Noly, A. D. Pogrebnyak, Y. N. Tyurin, and S. Kosionidis, *Surf. Coat. Technol.*, **180–181**: 290 (2004).
40. A. D. Pogrebnyak, V. A. Martynenko, A. D. Mikhailiov et al., *Tech. Phys. Lett.*, **27**, No. 3: 615 (2001).
41. A. D. Pogrebnyak, Yu. A. Kravchenko, S. B. Kislitsyn et al., *Surf. Coat. Technol.*, **201**, No. 6: 2621 (2006).
42. K. M. Zhang, J. X. Zou, and T. Grosdidier, *J. Nanomaterials*, **2013**, Article ID 978568 (2013); doi:10.1155/2013/978568.
43. J. X. Zou, T. Grosdidier, K. M. Zhang, and C. Dong, *Acta Mater.*, **54**, No. 20: 5409 (2006).