

## ХАРАКТЕРИСТИКИ И СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ni-Cr И Co-Cr ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

А.Д. Погребняк<sup>\*,\*\*\*</sup>, Ш.М. Рузимов<sup>\*\*</sup>, О.П. Кульментьева<sup>\*</sup>, В.С. Русаков<sup>\*\*\*\*</sup>,  
Д.Л. Алонцева<sup>\*\*\*\*</sup>, К.А. Дядюра<sup>\*,\*\*\*</sup>, В.В. Понарядов<sup>\*\*\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Сумский институт модификации поверхности  
Украина

<sup>\*\*</sup>Национальный университет Узбекистана (Ташкент)  
Узбекистан

<sup>\*\*\*</sup>Отдел пучковой модификации поверхности института Металлофизики НАН Украины

<sup>\*\*\*\*</sup>Московский государственный университет, физический факультет (Москва)  
Россия

<sup>\*\*\*\*\*</sup>Восточно-Казахстанский технический университет (Усть-Каменогорск)  
Казахстан

<sup>\*\*\*\*\*</sup>Белорусский государственный университет (Минск)  
Беларусь

Поступила в редакцию 27.07.2005

Представлен обзор результатов авторов, полученных в нескольких сериях исследований на защитных покрытиях на основе Ni-Cr и Co-Cr (ПГАН-33; ПГ-10Н-01; ПГ-19Н-01 и АН-35), нанесенных на конструкционную сталь 3, толщиной от (50 до 300) мкм с помощью высокоскоростной плазменной и суперскоростной струи. Затем часть образцов были обработаны сильноточным электронным пучком (СЭП) или плазменной струей в режиме полного или частичного плавления покрытий. Для анализа были использованы методы: SEM с микроанализом, два вида XRD, мессбауэровская спектроскопия (МС) и конверсионная электронная мессбауэровская спектроскопия (СЕМС), а также тесты на нано- и микротвердость, износ, коррозионную стойкость и адгезию.

Обнаружено формирование  $FeNi_3$ ;  $Fe_{0,64}Ni_{0,36}$ ;  $Ni_3B$ ;  $Ni_{71,58}Cr_{15,41}Fe_{7,75}$  – фаз. В процессе осаждения (нанесения) покрытий на основе Co-Cr (АН-35) в структуре покрытия происходят фазовые превращения: образуется  $v(fcc)$  и  $b(hcp)$  кобальт, а также  $Co_{60}Cr_{40}$  фаза. Дополнительное оплавление плазменной струей покрытия приводит к образованию в поверхностном слое  $MoO_2$ ,  $Mo_4O_{11}$ , а концентрация CoCr около 5% (уменьшается). Обнаружено уменьшения износа почти на порядок, повышение микро- и нанотвердости, и коррозионной стойкости в агрессивной среде.

### ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что сплавы на основе Ni-Cr (Mo; Fe; Cu и др.) имеют хорошие свойства для защиты от коррозии (даже от смеси кислот HCl;  $H_2SO_4$ ;  $HNO_3$ ; HF и др.) при повышенных температурах. Никель обладает способностью растворять в большом количестве легирующие элементы, такие как Cr, Mo, а также Fe, Cu. В ряде работ было показано [1 – 3], что Cr в никелевых сплавах, а молибден в никелево-молибденовых сплавах тормозят активное растворение их никелевой основы, хотя хром обеспечивает ее пассивность, а Mo затрудняет. Благодаря этим свой-

ствам, Ni-Cr сплавы устойчивы в окислительных средах [3].

С другой стороны использование новых современных технологий расширяет и может улучшать свойства этих сплавов. Одним из наиболее перспективных и современных методов получения материалов являются комбинированные, дуплексные, гибридные методы обработки материалов [4 – 6]. В последнее время нашли широкое применение высокоскоростные плазменные струи для нанесения покрытий из тугоплавких материалов, металлокерамики (твердых сплавов на основе WC-Co;  $Cr_3C_2$ -Ni и др.), керамики ( $Al_2O_3$ ;

$Cr_2O_3+Al_2O_3$ ) [7 – 10], что дает возможность получать достаточно хорошего качества покрытия и развивать при этом достаточно высокую производительность.

Уже имеется достаточный опыт использования данных технологий в разных отраслях промышленности [11 – 15], где показаны пути и примеры возможного использования данных технологий в производстве. Однако имеются проблемы, такие как наличие пористости от 0,5 до 1,8 %, окисление на верхней или межфазной границах, что в конечном итоге снижает служебные свойства изделий с такими покрытиями. Для решения этих вопросов используют, например, обработку высокоэнергетическими электронными пучками или потоками плазмы, которые позволяют не только оплачивать приповерхностный слой (залечивая при этом поры), но и изменять элементный состав, т.е. усиливать процессы массопереноса [1, 7, 9].

Поэтому с целью защиты поверхности конструкционной стали 3 (0,3 wt%С) от коррозии, износа при трении, увеличении адгезии были использованы порошковые покрытия из никелевых сплавов до и после обработки концентрированными потоками энергии (КПЭ), например, высокоэнергетическим электронным пучком или высокоскоростной плазменной струей в режиме плавления, при этом изменяя концентрацию Сг и других элементов в исходном порошке.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И УСЛОВИЯ ОБРАБОТКИ ОБРАЗЦОВ

Были приготовлены образцы размерами 50×50×3 мм (стали 3, С ≈ 0,14÷ 0,22; Мп ≈ 0,4 ÷ 0,65; Si ≤ 0,15) поверхность которых обрабатывали струйно-абразивной методикой.

Для нанесения покрытий использовали порошки на основе Ni: ПГАН-33 (Сг – 22 – 24%; Мо – 4%; Si ≈ 2%; В ≈ 2%; W ≈ 1%); ПГ-10Н-01(Сг ≈ 14 ÷ 20%; В ≈ 3,3%; Si ≈ 4,8%; Fe до 7%; С ≈ 0,8%); ПГ-19Н-01 (Сг ≈ 8 ÷ 14%; Fe ≈ 5%; Si ≈ 1,2÷3,2%; В ≈ 2,3%; С ≈ 0,5%вес%). Фракция порошка ≈(63 – 80) мкм. Расход порошка ≈22,5 г/мин. Частота следования импульсов 4 Гц. Емкость конденсаторных батарей 800 мкФ. Расстояние до образцов 60 мм, скорость перемещения образцов 380 мм/мин.

Часть данных по условиям нанесения покрытий из ПГ-19Н-01 на подложку из стали 3.

Мо и W в исходный состав порошка вводят для увеличения твердости получаемых покрытий также как и эродируемый (расходуемый) электрод из Мо или WC. В свою очередь такие добавки как Si и В позволяют уменьшить силу поверхностного натяжения расплавленного покрытия в момент оплавления поверхности концентрированными потоками энергии. Из этих образцов были приготовлены поперечные и косые шлифы. Образцы были разрезаны на части и были использованы в виде анализов и тестов. Часть данных по покрытиям из ПГ-19Н-01, нанесенных на подложку ст. 3, представлена в табл. 1а.

Таблица 1а

Режимы обработки и толщина покрытия

№ образца	Кол-во проходов	Толщина образца, мм	Толщина образца с покрытием, мм	Толщина покрытия, мм	Подогрев	Обработка
21	3	2,630	2,920	0,290	подогр.	без обраб.
22	3	2,630	2,940	0,310	подогр.	без обраб.
23	3	2,630	2,920	0,290	подогр.	обраб.
24	3	2,630	2,910	0,280	подогр.	обраб.
27	1	2,680	2,810	0,130	без подогр.	без обраб.
28	1	2,700	2,850	0,150	без подогр.	без обраб.
29	1	2,700	2,850	0,150	без подогр.	обраб.
30	1	2,720	2,840	0,120	без подогр.	обраб.
31	2 + 2	2,630	2,930	0,300	подогр.	без обраб.
32	2 + 2	2,630	2,930	0,300	подогр.	обраб.

Оплавление электронным пучком проводилось с тремя режимами: частичное оплавление покрытия; полное оплавление покрытия и поверхностного слоя подложки; полное проплавление покрытия и, примерно, на толщину покрытия оплавление поверхностного слоя подложки. На части образцов, оплавленных очень сильно (3 серия), с покрытия снимали толщиной от 15 до 40 мкм. Облучение образцов со стороны покрытий проводили высокоэнергетическим электронным лучом на ис-

точнике “У-212” 30 кВ [7, 13 – 15]. В плазменно-детонационной установке “Импульс-6” [13 – 15] на подложке из нержавеющей стали 12Х18М9 формировались защитные покрытия (толщина от 300 до 500 мкм) из порошкового сплава АН-35 на основе кобальта с добавками: Cr (8 ÷ 32%); Ni ( $\leq$  3%), Si (1,7 ÷ 2,5%), Fe ( $\leq$  3%); С (1,3 ÷ 1,7%) и W (4 ÷ 5%). Для напыления применялся порошок с размером фракций от 56 до 260 мкм.

В качестве материала подложки использовались стальные образцы размером 20×30×2 (мм), поверхность которых предварительно поддавалась пескоструйной обработке. Плазменно-детонационные порошковые покрытия осаждались при следующих режимах импульсно-плазменного напыления: расстояние от образца до среза сопла плазматрона 60 мм, скорость перемещения образца 360 мм/мин, частота следования импульсов свыше 4 Гц, расход порошка 21,6 г/мин, емкость конденсаторной батареи 800 мкФ, в качестве горючих и плазмообразующих газов использовали пропан, кислород и воздух. Материалом эродирующего электрода плазматрона был выбран Мо [19, 21 – 23]. После охлаждения образцов в камере плазматрона половина образцов закрывалась, а на другую воздействовали потоками импульсной плазмы в режиме оплавления (от одного до трех проходов) [24 – 27]. Режимы работы плазматрона были такими же как, и при напылении, однако частота следования импульсов равнялась 2,5 Гц [28 – 30]. После этого образцы разделялись на части с помощью электроискровой резки и на них проводились различные исследования и испытания.

## МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ И ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

Исследования структуры поверхности и морфологии проводили на микроскопе РЭММА-102 (Selmi, Сумы, Украина) с микроанализом (EDS и WDS). Фазовый состав поверхности изучался на ДРОН-2 в  $\text{Cu}_\alpha$  излучении и на рентгеновском дифрактометре Д8 Advance (производство фирмы Bruker AFS, Германия 2000) в  $\text{Cu}_\alpha$  излучении. Интерпретация пиков дифрактограмм проводилась с помощью

справочных пособий [18] и лицензионных данных PCP DFWIN (140000 соединений) и Diffrac Plus. Измерение твердости проводили прибором ПМТ-3 при нагрузках на пирамидку Виккерса 2; 5; 10Н. Испытания на износостойкость проводили на СМТС-2 (Украина) по схеме “плоскость-цилиндр” в среде технического вазелина. Объемный унос измерялся путем микровзвешивания через каждые 500 циклов, общее число оборотов составляло 10000. Измерялась длина и ширина на площадке износа, возникающей при соприкосновении с контр телом с тестируемым образцом, в зависимости от числа оборотов контр тела. Эксперименты проводили на материале основы (подложки) и на поверхности покрытий до и после оплавления концентрированными потоками энергии [23, 25].

Также проводились тесты на испытания на нанотвердость [16, 17]. Испытания проводились трехгранным индентором Берковича на нанотвердомере Nano Indentor II, MTS Systems Corporation, Oak Ridge, Tn, USA. В процессе испытаний с высокой точностью регистрировались зависимость перемещения вершины индентора Берковича от нагрузки. Точность измерения глубины отпечатка равна  $\pm 75$  нН. Испытания проводились по схеме:

1. Нагрузка до 10 мН ( $\approx 1$  ГПа).
2. Выдержка в течение 15 сек.
3. Уменьшение нагрузки на 80%.
4. Выдержка при постоянной нагрузке в течение 30 сек для измерения теплового дрейфа.
5. Полная разгрузка индентора. Для нахождения твердости и модуля упругости при максимальной нагрузке на индентор применялась методика Оливера и Фарра.

Снимались мессбауровские спектры путем регистрации электронов конверсии в геометрии обратного рассеяния (КЭМС-спектры) и  $\gamma$ -квантов в геометрии прохождения (МС-спектры). МС-спектры были сняты с порошкообразных образцов, полученных путем напильничной стружки с поверхности исходных образцов. Все спектры обрабатывались методом восстановления функций распределения сверхтонких параметров (эффективного магнитного  $H_n$  поля, квадрупольного смещения и сдвига мессбауровской линии [27]).

Относительная интенсивность парциальных мессбауровских спектров в предположении об одинаковых динамических свойствах атомов Fe в различных позициях равна отношению содержания фаз (в атомных единицах железа) или количеству атомов Fe в различных позициях.

Для спектрального флуоресцентного анализа использовался спектрометр СРВ-1, включающий в себя блок детектирования рентгеновского излучения XR-100СК (Si(Li)), спектрометрический тракт PSI-1-008. Полупроводниковый детектор охлаждался до рабочей температуры 177-185 К электроохлаждением.

Размер зерен и объемную долю фаз определяли методом произвольных секущих, согласно рекомендациям работы [7]. Размеры структурных единиц определяли, рассчитывая средний размер по формуле:

$$d = 1,74 L, \quad (1)$$

где  $L$  – средняя длина отрезка секущей, проходящей на одну структурную единицу.

В каждом измерении охватывали не менее 20 структурных единиц. Степень вытянутости зерен рассчитывали как отношение средних диаметров в продольном и поперечном направлениях. Размер зерен определяли по формуле:

$$d = \frac{L \cdot P \cdot 10^3}{Z \cdot B}, \quad (2)$$

где  $B$  – увеличение,  $Z$  – число зерен,  $P$  – количество секущих,  $L$  – длина линии.

Объемную долю перлитных зерен считали по формуле:

$$f = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta l_i}{T_i}. \quad (3)$$

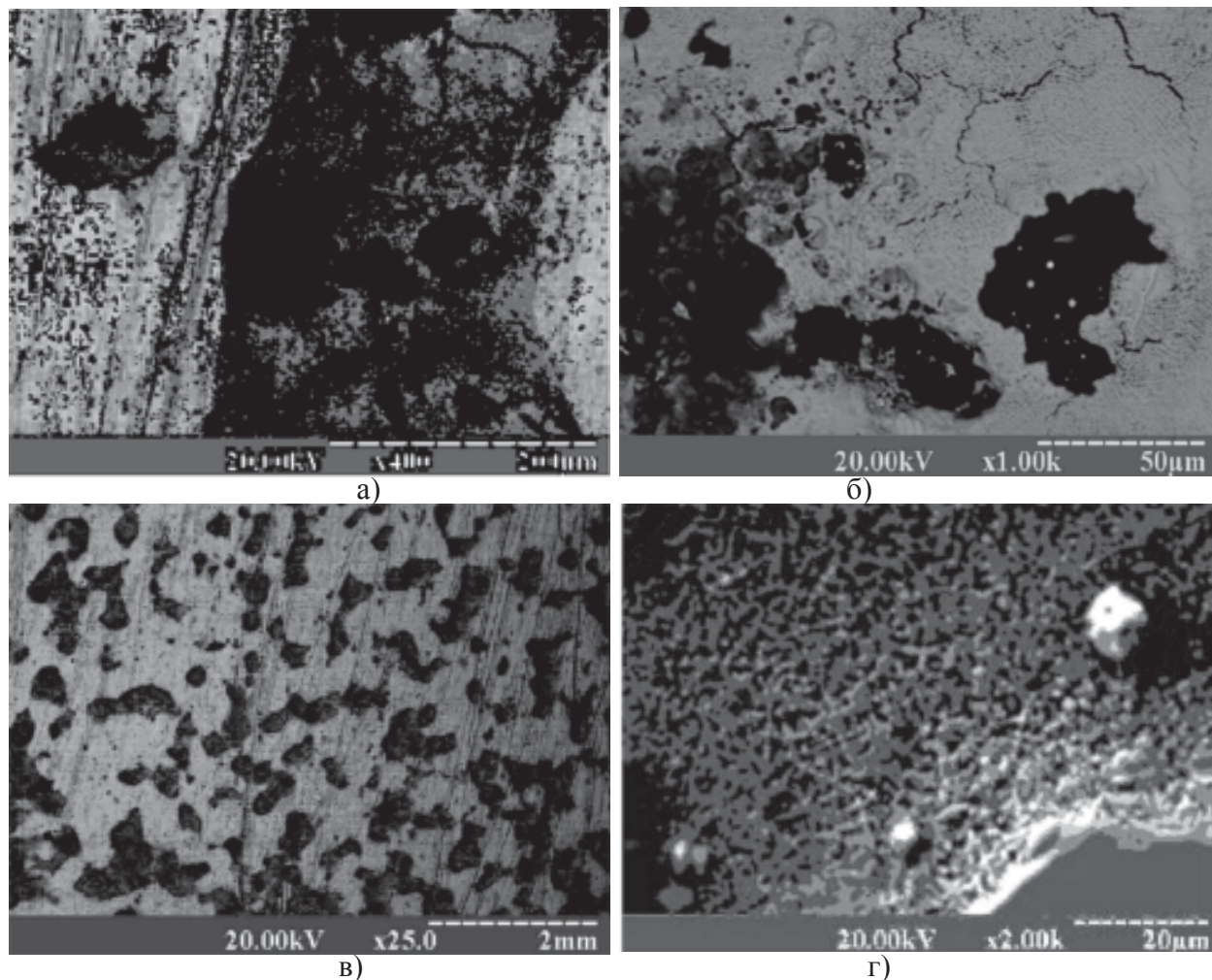


Рис. 1. Структура поверхности порошкового покрытия (ПГАН-33) после оплавления электронным пучком, плотностью мощности  $10^3$  Вт и последующего “частичного” полирования поверхности с разным увеличением: а) – 200 мкм; б) – 50 мкм; в) – 20 мкм; г) – 20 мкм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ ПГАН-33 ДО И ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

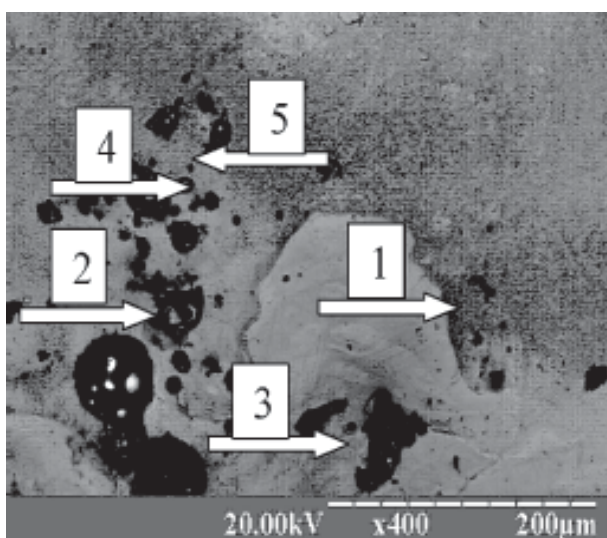
На рис. 1а, б, с представлены изображения поверхности образцов с покрытием из порошкового сплава ПГАН-33, после облучения сильноточным электронным пучком в режиме полного проплавления покрытия и частичного оплавления подложки. Как видно из рис.1, имеются участки с различной окраской, от очень темных, серых и до светлых участков, различной шероховатости и формы. Также имеются участки, рис. 1г, в виде небольших по форме капель (по-видимому, легкоплавкие фракции сплава на основе Ni). Локальный анализ этих участков показывает,

что они сильно различаются по элементному составу.

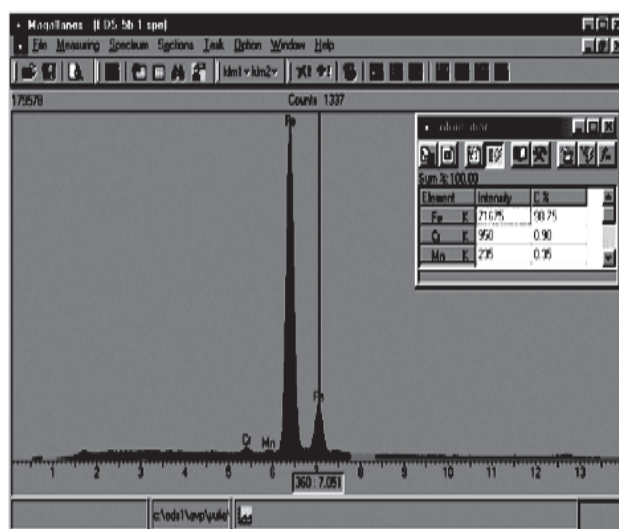
В светлых участках рис. 2а, б, в основном присутствует Fe (почти 98%) с небольшими добавками Cr и Mo. В темных участках присутствует большой спектр элементов (Al ~ 48%, O ~ 18%, Si – 13%, Cr – 12% и в небольших количествах Fe, Ti, Ni).

Области светлого фона на темных участках состоят из Ni до 85%, Mo до 6,7%, Fe ~ 6,23% и Cr ~ 1,24%. Серые участки рис. 3 – 4, состоят из высокой концентрации Fe до 50%, O ~ 19%, Cr ~ 15%, Si – 10%, Al ~ 5% и небольшие концентрации Ti и Ni.

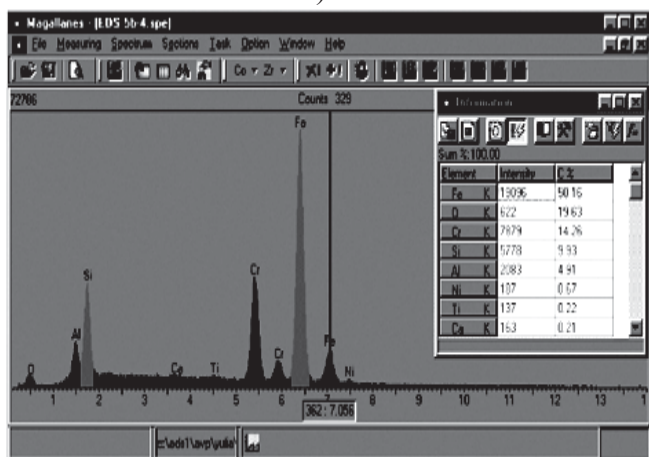
На других участках образцов (5,5 и 5,6) имеющих светлый фон, обнаружена также значительная концентрация Fe (около 50%), и, кроме того, Ni и Mo и целый спектр элементов, имеющих очень низкую концентрацию меньше, чем 1%.



а)

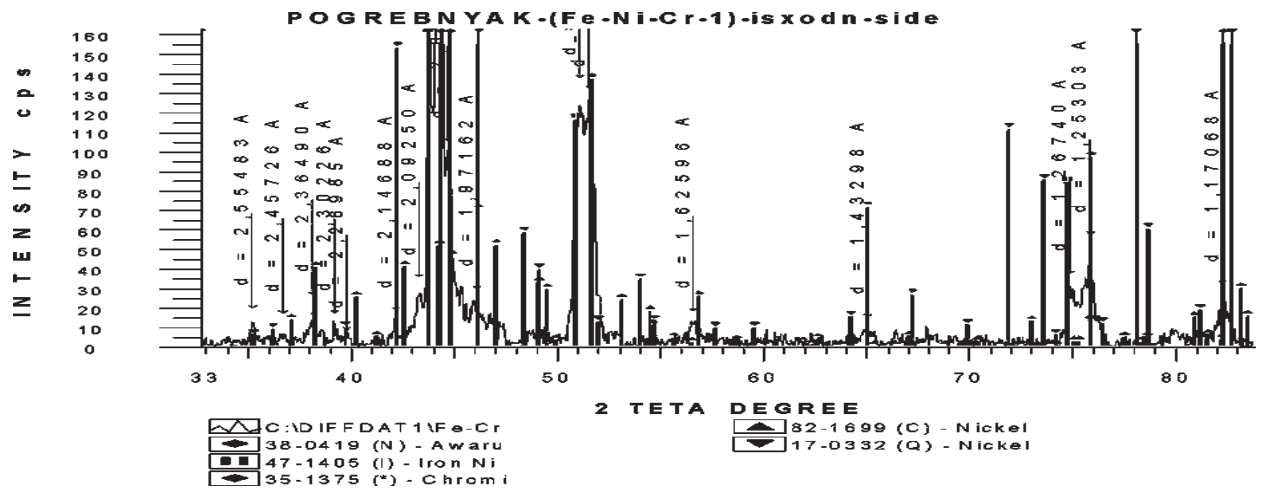


б)

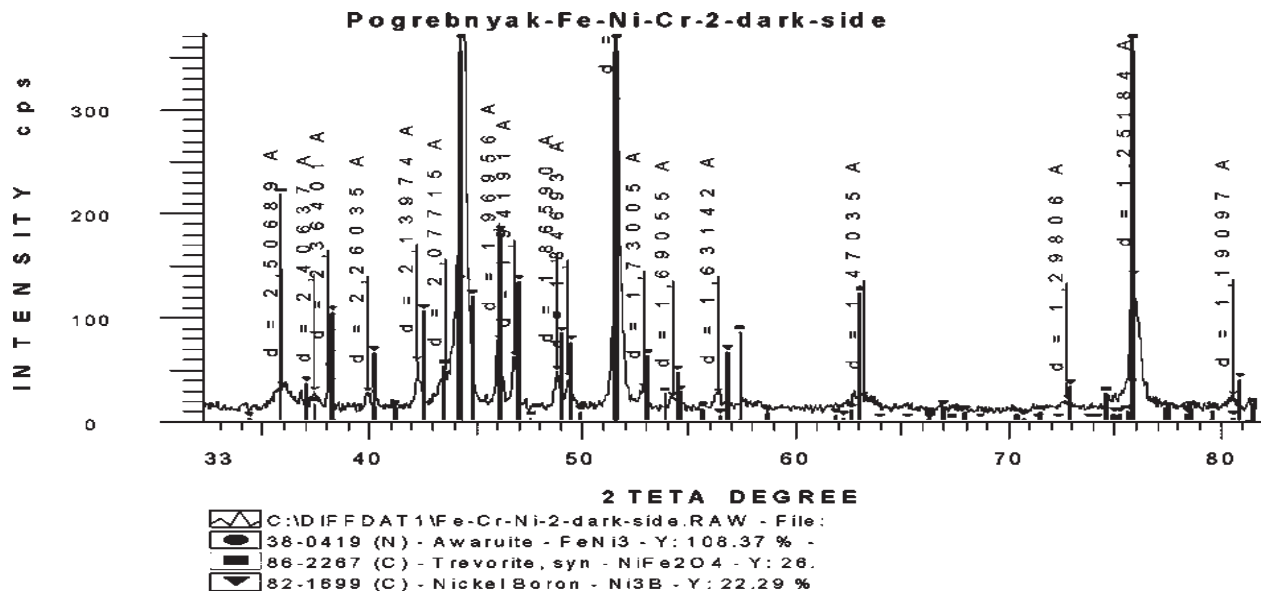


в)

Рис. 2. Структура поверхности порошкового покрытия ПГАН-33 (те же условия): а) – стрелками и номерами показаны участки, с каких проводился микроанализ; б) – локальный элементный анализ в точке (5b-1); в) – локальный элементный анализ в точке (5b-4).



а)



б)

Рис. 3. а) – дифрактограмма образца с порошковым покрытием из ПГАН-33 до облучения электронным пучком и его фазовый состав; б) – дифрактограмма образца с порошковым покрытием из ПГАН-33 после обработки плазменной струей и его фазовый состав.

XRD анализ, проведенный для этих образцов (рис. 3) и их расшифровка, которая приведена в табл. 1б показывают то, что в покрытии после облучения электронами (в режиме плавления) присутствуют фазы  $FeNi_2$ ,  $NiFe_2O_4$  и  $Ni_3B$ . В покрытии же, облученном плазменной струей, наблюдается следующий спектр фаз (табл. 2)  $Ni_{71,58}Cr_{15,41}$  (эталон 35-1375),  $Ni_{16}Cr_6Si_7$  и  $Ni_3B$ .

Если предположить случайный характер (в соответствии с биномиальным распределением) распределения атомов примеси внедрения по матрице  $\alpha-Fe$ , то можно оценить содержание примеси из соотношения интенсивностей наблюдаемых локальных максимумов

функции распределения эффективного магнитного поля в области расположения ядер

$${}^{57}Fe - k = \frac{I_1}{I_0}. \quad (4)$$

Биномиальное распределение:

$$P_n(m) = C_n^m p^m (1-p)^{n-m} = \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m (1-p)^{n-m}, \quad (5)$$

где  $n$  – число ближайших соседей атома Fe,  $m$  – число атомов примеси в ближайшем окружении атома Fe,  $p$  – вероятность появления

Таблица 16  
Рентгенометрические данные с покрытием из ПГАН-33 после плазменно-детонационного нанесения покрытия и его фазовый состав

Angle 2θ°	d value, Angstrom	Intensity, Count, %		
35,096	2,55483	20,0	6,1	Ni <sub>16</sub> Cr <sub>6</sub> Si <sub>7</sub>
36,538	2,45726	17,3	5,2	Ni <sub>3</sub> B
38,019	2,36490	27,0	8,2	Ni <sub>3</sub> B
39,095	2,30226	17,5	5,3	Ni <sub>16</sub> Cr <sub>6</sub> Si <sub>7</sub>
39,676	2,26985	8,77	2,7	Ni <sub>3</sub> B
42,053	2,14688	19,0	5,8	Ni <sub>3</sub> B
43,200	2,09250	36,0	10,9	Ni <sub>16</sub> Cr <sub>6</sub> Si <sub>7</sub>
43,726	2,06852	163	49,2	Fe <sub>0,64</sub> Ni <sub>0,36</sub>
44,187	2,04804	331	100,0	FeNi <sub>3</sub>
44,575	2,03110	106	32,1	Ni <sub>3</sub> B
45,995	1,97162	30,1	9,1	Ni <sub>3</sub> B
51,017	1,78871	139	42,0	Fe <sub>0,64</sub> Ni <sub>0,36</sub>
51,467	1,77412	133	40,2	FeNi <sub>3</sub>
56,556	1,62596	18,6	5,6	Ni <sub>3</sub> B
65,034	1,43298	15,8	4,8	Ni <sub>71,58</sub> Cr <sub>15,41</sub> Fe <sub>7,75</sub>
74,858	1,26740	38,0	11,5	Fe <sub>0,64</sub> Ni <sub>0,36</sub>
75,868	1,25303	58,1	17,6	FeNi <sub>3</sub>
82,294	1,17068	32,6	9,8	Ni <sub>71,58</sub> Cr <sub>15,41</sub> Fe <sub>7,75</sub>
91,140	1,07869	42,4	12,8	Fe <sub>0,64</sub> Ni <sub>0,36</sub>
92,084	1,07008	42,3	12,0	FeNi <sub>3</sub>

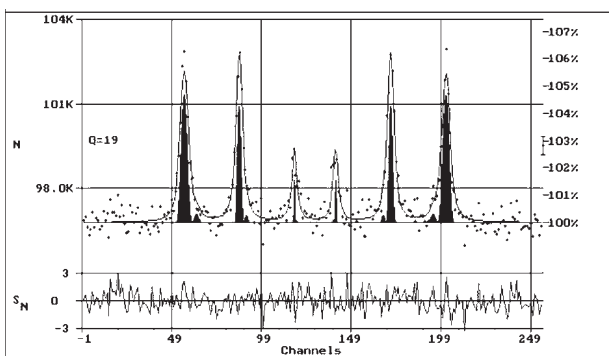


Рис. 4. а, б – КЭМС спектр образца № 1.; с – результат восстановления функций распределения эффективности магнитного поля  $\rho(H)$  после обработки покрытия электронным пучком в режиме плавления.

одного атома примеси в ближайшем окружении атома Fe.

На рис. 4 и рис. 5 представлены результаты анализа для образца после нанесения

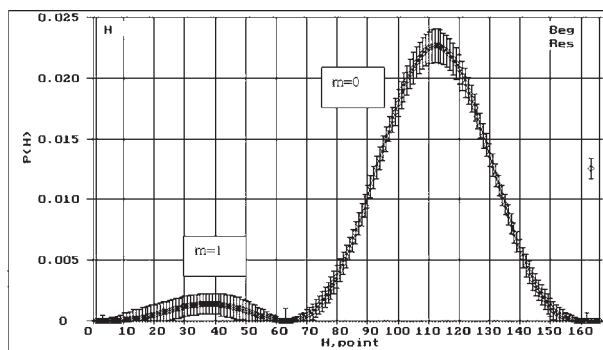


Рис. 5. Результаты восстановления функции распределения эффективности магнитного поля  $\rho(H)$  для КЭМС – спектры № 1а.

покрытия из ПГАН-33 (конверсионный спектр) и рис. 6 и рис. 7 (для МС-спектра).

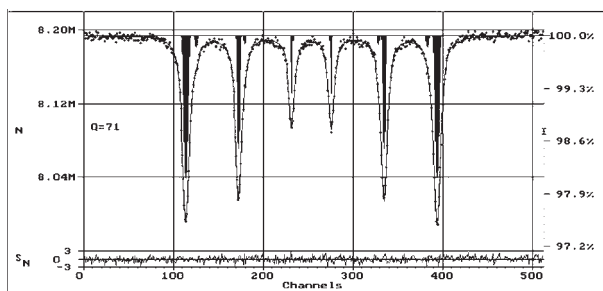


Рис. 6. МС – спектр образца № 1а.

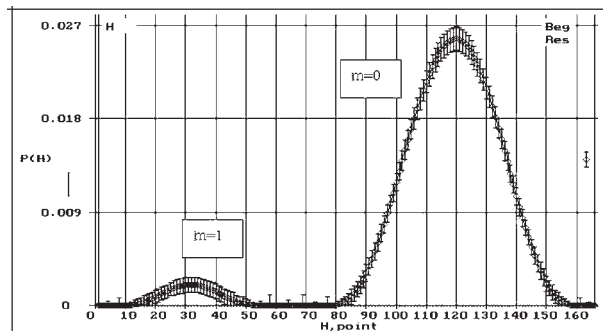


Рис. 7. Результат восстановления функции распределения эффективного магнитного поля  $\rho(H)$  для МС – спектра образца 1а.

Поскольку среднее значение сдвига мессбауэровской линии первого парциального спектра парамагнитного типа близко к нулю (как в случае спектра  $\alpha$ -Fe), и функция распределения квадрупольного смещения включает в себя в значительной мере значение  $\epsilon = 0$  (как для  $\alpha$ -Fe), то можно предположить, что этот парциальный спектр соответствует либо малым частицам  $\alpha$ -Fe, либо аморфизированному  $\alpha$ -Fe (во всяком случае, атомы Fe находятся в металлической матрице, в том числе и в качестве примеси). Наличие распределения квадрупольного смещения  $\rho(\epsilon)$

Таблица 2  
Рентгенометрические данные образцов покрытия из ПГАН-33 с нанесением плазменно-детонацией после дополнительного воздействия импульсной ступей в режиме плавления

Angle 2θ°	d value, Intensity, Angstrom	Intensity Count, %		
30,555	2,92340	29,0	3,6	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
35,790	2,50689	36,3	4,5	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
37,339	2,40637	30,8	3,9	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
38,033	2,36401	53,5	6,7	Ni <sub>3</sub> B
39,850	2,26035	29,9	3,8	Ni <sub>3</sub> B
42,200	2,13974	59,8	7,5	Ni <sub>3</sub> B
43,536	2,07715	46,2	5,8	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
44,279	2,04399	798	100,0	Ni <sub>3</sub> B
46,046	1,96956	80,7	10,1	Ni <sub>3</sub> B
46,741	1,94191	64,3	8,1	Ni <sub>3</sub> B
48,765	1,86590	50,8	6,4	Ni <sub>3</sub> B
49,300	1,84693	44,4	5,6	Ni <sub>3</sub> B
51,596	1,76998	310	38,9	FeNi <sub>3</sub>
52,878	1,73005	34,4	4,3	Ni <sub>3</sub> B
54,214	1,69055	25,4	3,2	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> B
56,350	1,63142	29,0	3,6	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> B
63,187	1,47035	25,4	3,2	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
72,801	1,29806	22,7	2,8	Ni <sub>3</sub> B
75,952	1,25184	143	18,0	FeNi <sub>3</sub> Ni <sub>3</sub> B
80,599	1,19097	26,3	3,3	Ni <sub>3</sub> B
82,736	1,16555	33,5	4,2	Ni <sub>3</sub> B
92,297	1,06818	121	15,2	FeNi <sub>3</sub>
97,691	1,02306	50,8	6,4	FeNi <sub>3</sub>

со средним значением, существенно отличным от нуля, свидетельствует о наличии локальной неоднородности в ближайшем окружении атомов Fe, вызванной примесями.

Сдвиг мессбауэровской линии второго парциального спектра парамагнитного типа соответствует трехвалентным ионам железа, находящимся в октаэдрическом кислородном окружении.

Шпинели NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в магнитоупорядоченном состоянии не обнаружено. В явном виде сое-

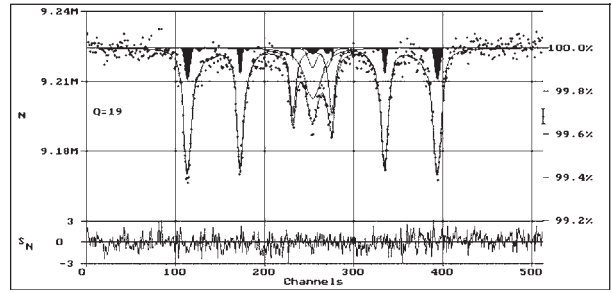


Рис. 8. МС – спектр образца № 2а.

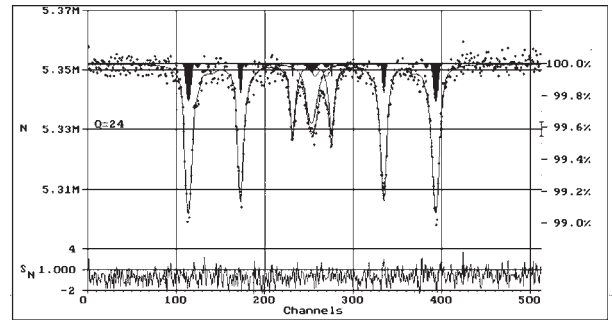


Рис. 9. МС – спектр образца № 1б.

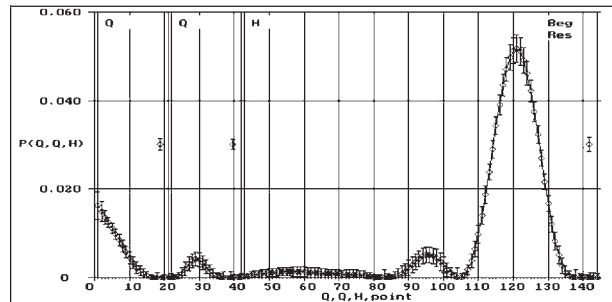


Рис. 10. Результаты восстановления функции распределения эффективного магнитного поля  $\rho(H_e)$  и двух функций распределения квадрупольного смещения  $\rho(\epsilon)$  для МС – спектра образца № 1б.

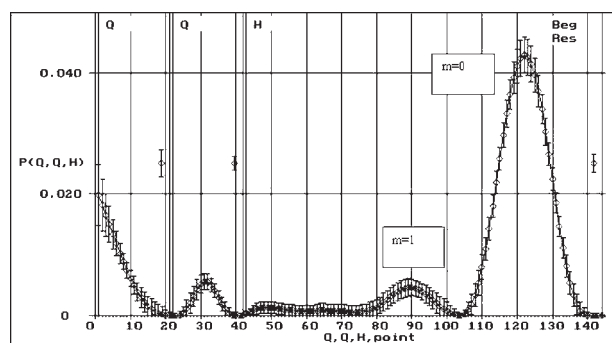


Рис. 11. Результаты восстановления функции распределения эффективного магнитного поля  $\rho(H_e)$  и двух функций распределений квадрупольного смещения  $\rho(H_e)$  для МС – спектра образца № 2а.

динений железа с другими компонентами системы не обнаружено (проверить интерметаллиды, находящиеся в парамагнитном состоянии – FeNi<sub>3</sub> и др.).



Таблица 3

Результат анализа восстановленной функции распределения  $p(H_n)$  для КЭМС – спектра образца № 1а

$m$	$\delta$ , мм/с	$\bar{\epsilon}$ , мм/с	$\sigma$ , кЭ	$I$ , %	$c$ , %
0	-0,01±0,04	0 – fix	330,8±0,1	96,0±0,9	0,52±0,07
1	-0,01±0,03	0 – fix	298,7±0,9	4,0±0,6	

Таблица 4

Результат анализа двух восстановленных функций распределения  $p(\epsilon)$  для КЭМС – спектра образца № 1б

№	$\bar{\delta}$ , мм/с	$\bar{\epsilon}$ , мм/с	$I$ , %
1	-0,03 ± 0,02	0,11 ± 0,01	5,0 ± 0,3
2	-0,37 ± 0,05	0,25 ± 0,04	2,7 ± 0,6

Таблица 5

Результат анализа восстановленной функции распределения  $p(H_n)$  для КЭМС – спектра образца № 1б

$m$	$\bar{\delta}$ , мм/с	$\bar{\epsilon}$ , мм/с	$\sigma$ , кЭ	$I$ , %	$c$ , %
0	0,00±0,01	0,00±0,01	329,3±0,1	77,9±1,9	0,79±0,12
1	0,00±0,01	0,00±0,01	304,2±0,9	5,0±0,8	

Таблица 6

Результат анализа восстановленной функции распределения  $p(H_n)$  для КЭМС – спектра образца № 1а

$m$	$\bar{\delta}$ , мм/с	$\bar{\epsilon}$ , мм/с	$\sigma$ , кЭ	$I$ , %	$c$ , %
0	0,00±0,01	0,00±0,01	329,8±0,1	95,8±0,8	0,55±0,06
1	0,01±0,01	0,01±0,01	303,5±0,4	4,2±0,5	

Таблица 7

Результат анализа двух восстановленных функций распределения  $p(\epsilon)$  для КЭМС – спектра образца № 2а

№	$\bar{\delta}$ , мм/с	$\bar{\epsilon}$ , мм/с	$I$ , %
1	0,00 ± 0,01	0,13 ± 0,01	14,6 ± 1,0
2	0,33 ± 0,03	0,32 ± 0,02	4,3 ± 0,5

Результат анализа спектра образца 2а (рис. 8) тот же, что и в случае образца 1б (рис. 9 и рис. 10 и 11). Результаты восстановления функций распределения эффективного магнитного поля, соответственно, для образцов 2а и 1б. Различия заключаются только в

Таблица 8

Результат анализа восстановленной функции распределения  $p(H_n)$  для КЭМС – спектра образца № 2а

$m$	$\delta$ , мм/с	$\bar{\epsilon}$ , мм/с	$\sigma$ , кЭ	$I$ , %	$c$ , %
0	0,00±0,01	0,00±0,01	330,5±0,2	71,5±1,3	1,19±0,13
1	0,00±0,01	0,00±0,01	298,0±0,8	6,9±0,7	

соотношении интенсивностей парциальных спектров – интенсивности первого (по-видимому, интерметаллида) и второго (ионы Fe<sup>3+</sup> в октаэдрическом окружении атомов кислорода) парциальных спектров парамагнитного типа. В табл. 3 – 8 представлены результаты расчетов полученные из анализа восстановленной функции  $p(H_n)$ , для образцов 1а, 2а, 1б.

Для обоих образцов 1б и 2а наблюдается ( $I \sim 3\%$ ) парциальный спектр магнитоупорядоченного типа со значениями эффективных магнитных полей  $\sim 270$  кЭ, который мо-

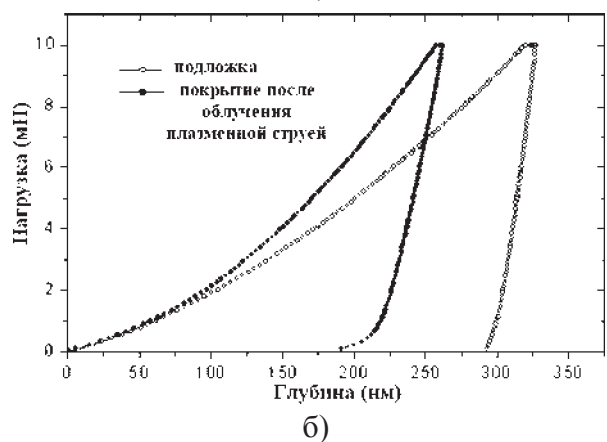
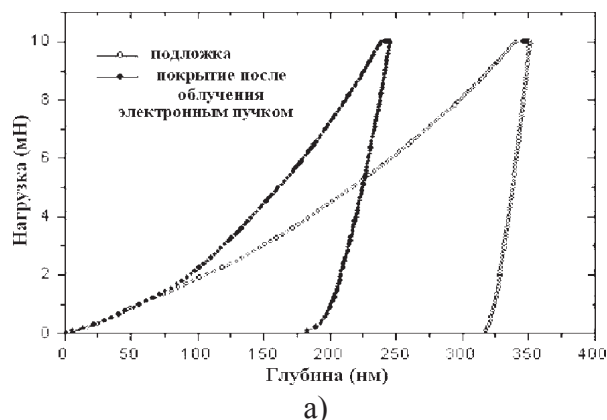


Рис. 12. Кривые нагружения для образцов с покрытием из ПГАН-33: а) – косой шлиф оплавлен электронным пучком; б) – поперечный шлиф этого покрытия оплавлен плазменной струей.

Таблица 9  
Результаты испытаний

		$E$ , ГПа	$H$ , ГПа
Большой образец	Подложка	$217 \pm 7$	$3,7 \pm 0,5$
	Покрытие	193	6,8
Маленький образец	Подложка	$229 \pm 10$	$3,9 \pm 0,2$
	Покрытие	171	6,1

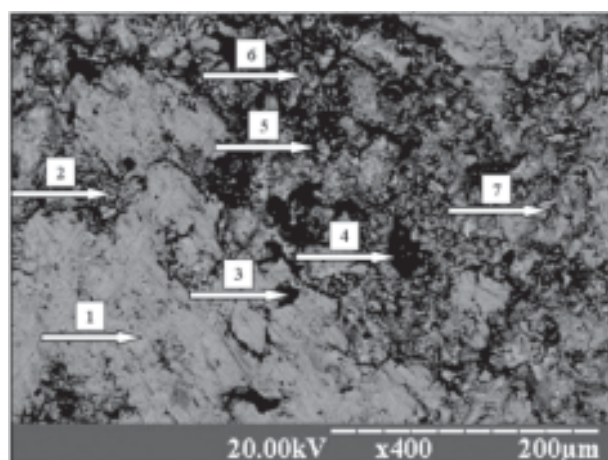
жет быть обусловлен атомами Fe в матрице  $\alpha$ -Fe в окружении двух атомов примеси.

Несмотря на такое различие, спектры очень похожи. На части образцов были сде-

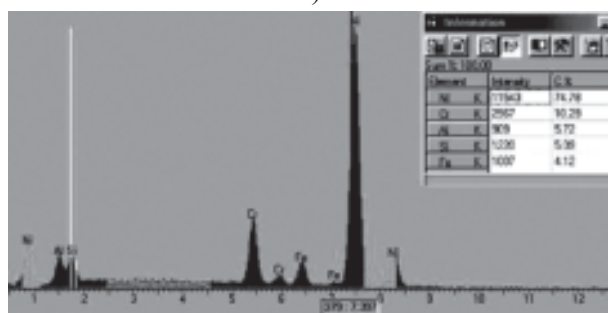
ланы шлифы (поперечный и косой) и проведены измерения микро- и нанотвердости.

На рис. 12 представлены кривые нагружения для образцов, оплавленных электронным пучком в режиме полного плавления, максимальная твердость немного меньше (табл. 9) (6,1 ГПа). А там где покрытия образцов были оплавлены плазменной струей, максимальное значение нанотвердости составляет 6,8 ГПа, а сама подложка в то же самое время составляет  $3,7 \pm 0,5$  ГПа.

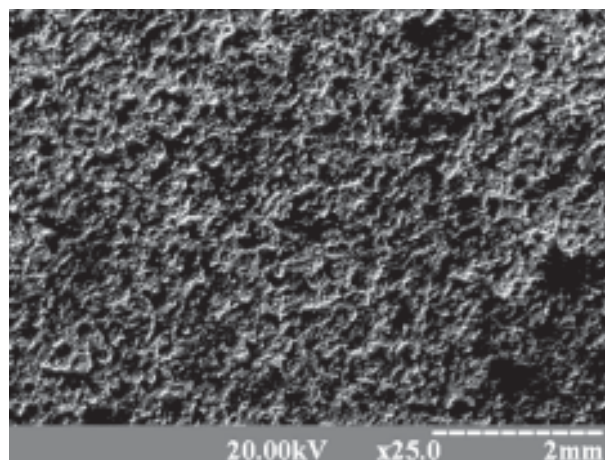
Микроанализ (рис. 13), проведенный с разных участков (светлого тона) данной поверхности нанесенного покрытия, показывает, что основными оставляющими поверхности (точка 1) являются Ni ~ (70 ÷ 80)% и Cr ~ (11 ÷ 12)%, кроме этого обнаружены также Si ~ (5 ÷ 6)% и Fe ~ (3 ÷ 11)% (в основном (3 ÷ 5)% и на отдельных участках выше 10%). Однако в очень маленьком количестве (по площади не больше нескольких



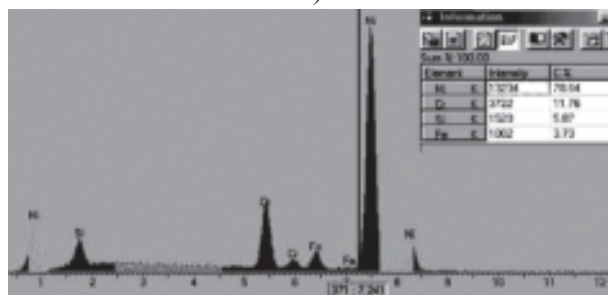
а)



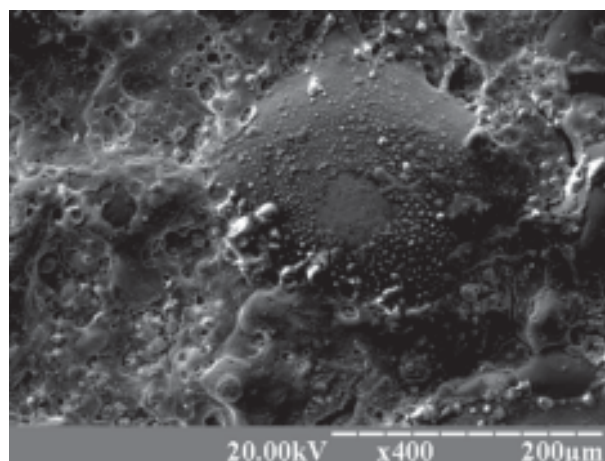
б)



а)

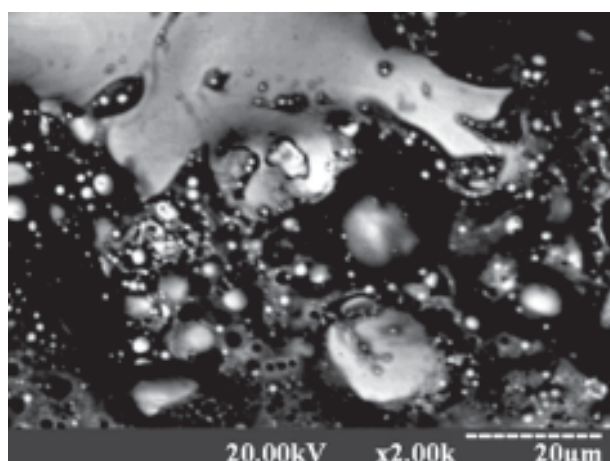


в)

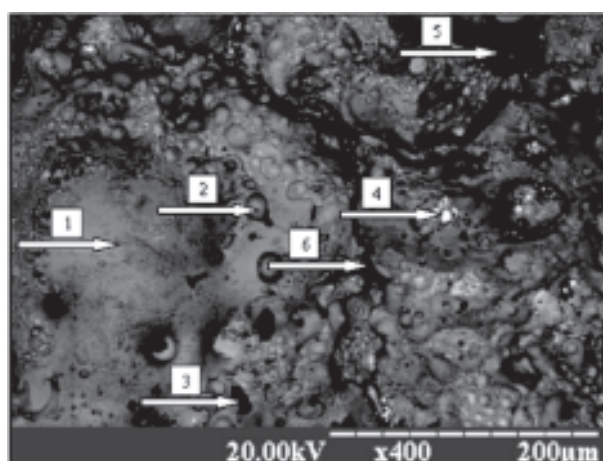


б)

Рис. 13. Структура поверхности порошкового покрытия ПГ-19Н-01 после нанесения: а) – стрелками и номерами указаны участки, с которых проводился микроанализ; б) – локальный элементный анализ в точке (4-1); в) – локальный элементный анализ, интегральная характеристика по всем точкам (4-1 ÷ 4-6).



в)



а)

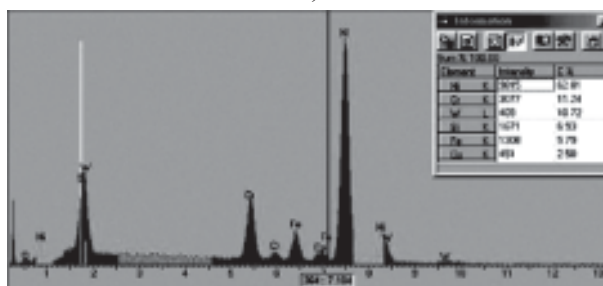
Рис. 14. Структура поверхности порошкового покрытия ПГ-19Н-01, оплавленного импульсной плазменной струей 2 прохода, испаряющийся электрод из WC-Co. Анализ проведен с разным увеличением: а) – 2 м; б) – 200 мкм; в) – 20 мкм.

процентов) имеются темные участки 4 – 4, 4 – 5, где появляются большие концентрации Al и кое-где O, Ti и W. Трудно сказать, откуда могли взяться эти элементы, однако можно предположить, что в данном эксперименте не использовался отдельно новый ствол плазматрона, поэтому Al, Ti и O могли попасть в поверхностный слой со стенок ствола или реакционной камеры во время продолжения полета плазменной струи.

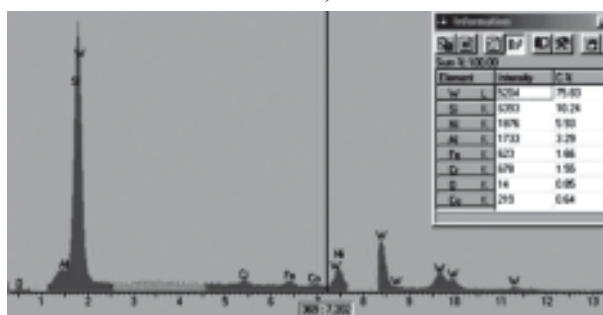
Ниже, на рис. 14а, б, с представлено изображение поверхности того же покрытия после изображения поверхности того же покрытия после воздействия импульсно-плазменной струи в режиме оплавления (испаряющийся или эродирующий электрод из Mo – 2 прохода).

Как видно из рис. 14, поверхность покрытия заметно отличается от покрытия без воздействия. Шероховатость заметно уменьшилась, имеются участки в виде застывших капель, вздутий и “кратеров”, а также имеются кое-где небольшие трещины (не проходящие на свою толщину покрытия). Возможно, эти трещины возникают в момент быстрого охлаждения поверхностного слоя покрытия после его быстрого расплавления и из-за стимулирующих сил, происходило быстрое растрескивание поверхности.

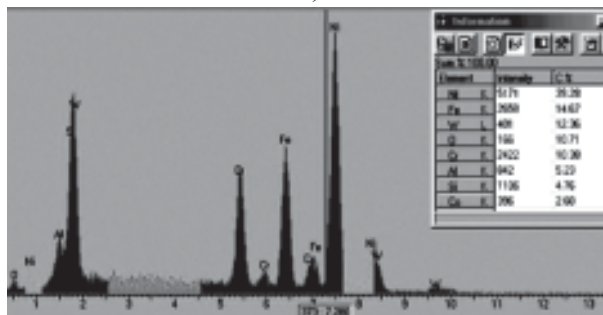
На рис. 15а, б, с, д приведен микроанализ участков поверхности в разных точках, отмеченных на рис. 15а, б. В составе покрытия



б)



в)



г)

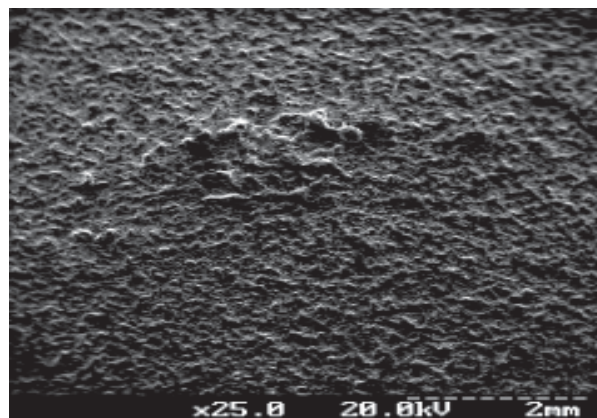
Рис. 15. Структура поверхности порошкового покрытия ПГ-19Н-01, оплавленного импульсной плазменной струей 2 прохода, испаряющийся электрод WC-Co с локальным микроанализом с разных участков: а) – разметка участков, с которых делали микроанализ (стрелками); б) – участок 6,1; в) – участок 6,4; г) – интегральная характеристика со всех участков анализа.

мы видим также большое количество Ni, в большинстве покрытия от 80 до 40%, однако, на всех участках анализа присутствует W

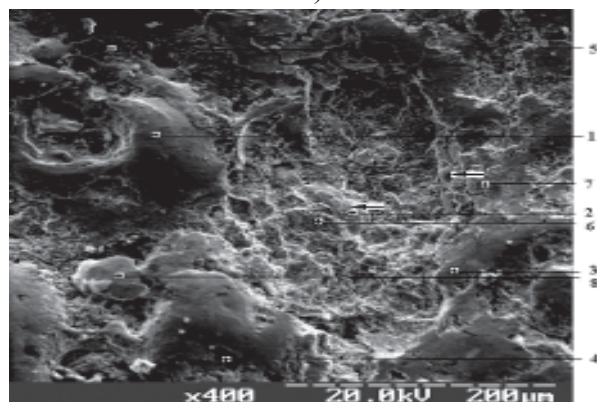
в отдельных, очень редких концентрациях, достигает 75%, а в массиве от 2,8 до 11%.

Интегральная характеристика, получаемая с большого участка поверхности, дает следующий состав (Ni ≈ 39,28%, Fe ≈ 14,67%, W ≈ 12,36%, O ≈ 10,71% Cr ≈ 10,38%, Al ≈ 5,23%, Si ≈ 4,76%, Co ≈ 2,6%). Со так же как W впрыскивается плазменной струей из эродирующего (испаряющегося) электрода из WC-Co на поверхность покрытия и перемешивается в жидком состоянии в момент плавления поверхностного слоя плазменной струей. Результаты проведенных исследований микроструктуры поверхности свидетельствуют о разных морфологических особенностях поверхности покрытий, формирующихся под действием потока импульсной плазменной струи (с оплавленным или расплавленным порошком) и электронного пучка.

На рис. 16 представлены изображения общего вида покрытий ПГАН-33 после импу-



а)



б)

Рис. 16. Структура поверхности порошкового покрытия: а) – только после воздействия высокоскоростной импульсной плазменной струей; б) – с последующей обработкой электронным пучком с напряжением  $E = 30$  кВ; плотностью мощности около  $6 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>.

льсно-плазменной обработки, полученные на разных увеличениях. Судя по характеру микрорельефа поверхности, модифицированной импульсно-плазменной струей, даже на столь малых увеличениях (рис. 16а), можно отметить наличие очень высокой шероховатости. Частичное оплавление некоторых частичек порошка в импульсно-плазменном потоке и их последующее высокоскоростное деформирование на поверхности подложки является причиной формирования поверхности в виде застывшей лавы. В некоторых местах вообще можно увидеть явное очертание застывших деформированных частичек (обозначение стрелкой на рис. 16б). На поверхности также четко видны отдельные ровные темные участки покрытия, имеющие явную зернистую структуру. Наблюдается также присутствие впадин с сильно рельефным дном и чередующимися темными и светлыми участками.

На рис. 17 приведены спектры, снятые в разных областях поверхности покрытия после импульсно-плазменного оплавления. Интегральная характеристика участка поверхности покрытия, представленного на рис. 16б, указывает на то, что его основными составляющими являются Ni (52%), Fe (9%),

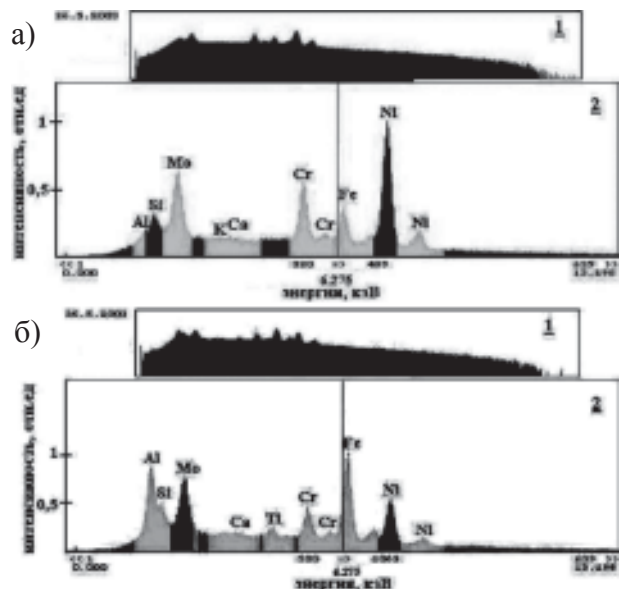


Рис. 17. Спектры элементного состава порошкового покрытия, полученные с помощью рентгеновского волнового спектра WDS-2: а) – локальный элементный анализ поверхности покрытия в точке 5-1 (обозначенной на рис. 16б); б) – интегральная характеристика участка покрытия, оплавленная электронным пучком (испаряющийся электрод из Ta).

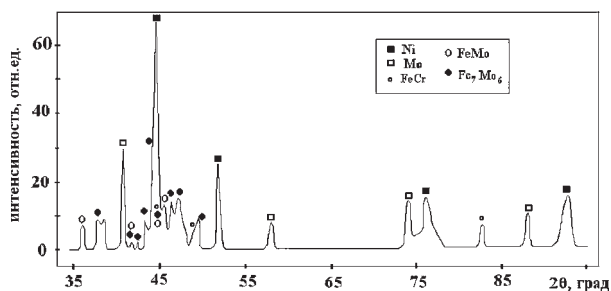
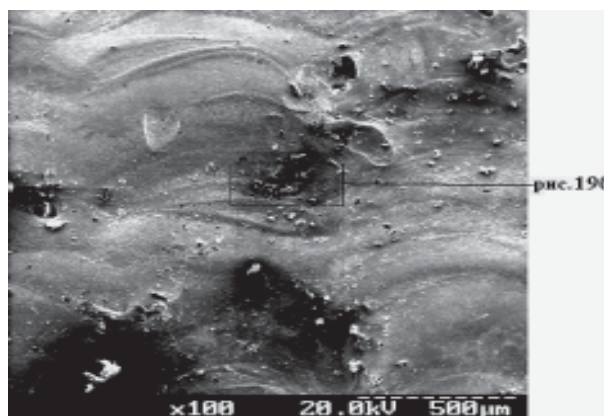


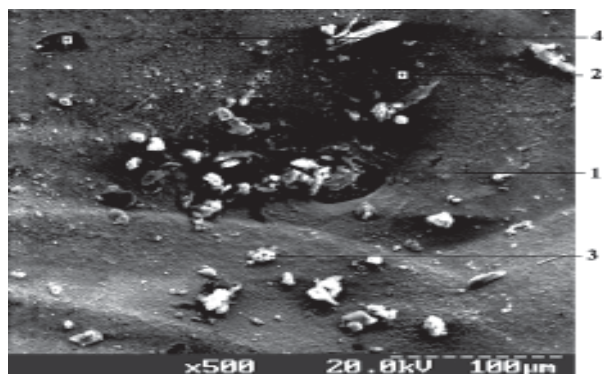
Рис. 18. Фрагмент рентгенограммы поверхности порошкового покрытия ПГАН-33.

Cr (12,5%) и Mo (21%). Наблюдаются также небольшие концентрации (до 10%) Al, Si и Ti (рис. 17а). Локальный элементный анализ наводит на мысль о неоднородном перераспределении элементов, входящих, как в исходный состав порошка, так и в газовую атмосферу плазматрона. Для наглядности на рис. 17б, в представлены спектры элементного состава поверхности, снятые в разных точках покрытия. Нами были обнаружены области, в которых максимальная концентрация Ni составляла порядка 75%, а минимальная – порядка 3%. При этом концентрация молибдена на участках с минимальным составом никеля достигает 84%. Учитывая то, что молибден является составляющим элементом порошка ПГАН-33 и то, что при нанесении покрытий использовали эродируемый электрод из молибдена, считаем, что такое локальное увеличение концентрации элемента вполне возможно [5, 15].

Исследования фазового состава исходного порошка показали, что он является ГЦК структурой, подобную твердому раствору никеля с замещенными атомами хрома. Порошковое покрытие после импульсно-плазменной обработки является многофазным соединением. На рис. 18 представлен фрагмент рентгенограммы, полученной с поверхности порошкового покрытия. Согласно проведенных расчетов, основу матрицы составляют такие элементы как Ni (48%) и Mo (20%). Согласно расчетам, решетка Ni претерпевает некоторые изменения. Наблюдается возникновение растягивающих напряжений с последующим увеличением его параметра решетки:  $a(\text{Ni}) = 3,53 \text{ \AA}$  ( $a_{\text{таб}}(\text{Ni}) = 3,524 \text{ \AA}$ ) [18]. Оплавляясь, исходный порошок образует соединение FeCr, массовая доля которого может сос-



а)



б)

Рис. 19. Структура поверхности порошкового покрытия ПГ-10Н-01 с последующей обработкой электронным пучком (напряжение  $E = 30 \text{ кВ}$ ; плотность мощности около  $6 \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^2$ ): а) – общий вид поверхности; б) – рельеф поверхности впадины покрытия.

тавлять 15%. Кроме того, в покрытии образуется интерметаллидное соединение  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$  и, возможно,  $\text{FeMo}$  (явное поднятие области фона на рентгенограммах в районе  $2\theta - ((42 - 50)^\circ)$ ). Они составляют соответственно 12 и 4% от общего состава поверхности покрытия [5, 15].

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПГ-10Н-01

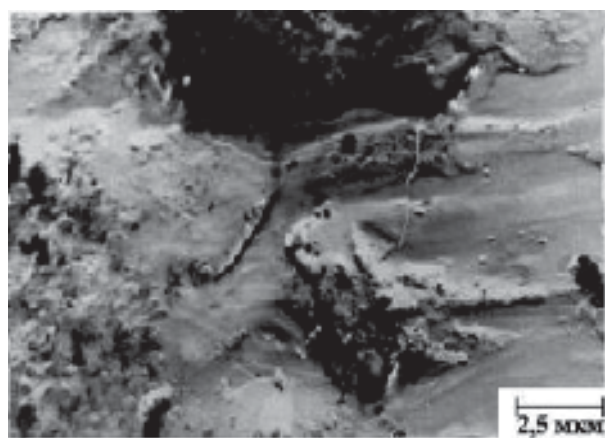
На рис. 19а приведен общий вид морфологии поверхности порошкового покрытия ПГ-10Н-01, оплавленного электронным пучком в мягком режиме. Следует отметить, что обработка поверхности СЭП влечет за собой формирование волнистого микрорельефа. На поверхности в некоторых областях наблюдаются мелкие впадины. Исследование рельефа поверхности этих впадин (рис. 19б), показало, что они являются центрами скопления мелких включений. Согласно данным элементного анализа, в их состав входят значитель-

ные доли S, Al и Ta. Их основным составляющим элементом является железо. На поверхности покрытия обнаружено неравномерно распределенные темные области, основным компонентом которых является железо. Его максимальная концентрация на таких участках достигает порядка 94%. На рис. 14а был приведен спектр, снятый в одной из таких точек покрытия. Интегральная характеристика элементного состава поверхности после электронного оплавления (рис. 14б) указывает на увеличение концентрации железа почти в 6 раз относительно его доли в исходном материале порошка. Вероятнее всего, что в процессе оплавления поверхности электронным пучком происходит полное проплавление порошкового покрытия, оплавление поверхности подложки и локальное перемешивание компонентов подложки и покрытия. Кроме этого, в состав покрытия входит около 15% Cr и 40,5% Ni.

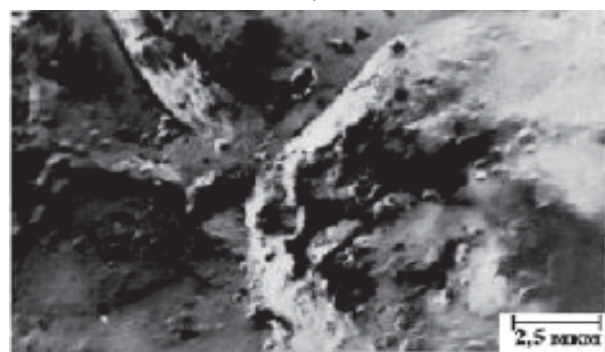
Зафиксировано сильное влияние оплавления поверхности покрытия электронным пучком на его формирующийся состав. По прове-

денным расчетам рентгенограмм, в состав исходного порошка ПГ-10Н-01 входят 72% Ni, 20% FeCr и 8% CrB. Оплавления поверхности СЭП приводит к тому, что основными составляющими покрытия являются Ni и Fe. Они составляют около 65 и 6% соответственно от общего фазового состава поверхности. Решетка Ni сильно растянута:  $a(\text{Ni}) = 3,55 \text{ \AA}$ , а параметр решетки  $\alpha\text{-Fe}$  равен  $2,86 \text{ \AA}$ . Одновременно модификация покрытия приводит к образованию на поверхности оксидных соединений Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9%), NiO (4%) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9%). В состав поверхности покрытия входит также около 6,5% Cr.

На рис. 20 приведены фотографии поверхности покрытий ПГ-10Н-01 после обработки поверхности СЭП в жестком режиме и после импульсной плазменной обработки. Структура поверхности покрытий была рассмотрена на больших увеличениях. Судя по характеру микрорельефа, плазменно-детонационное напыление сопровождается образованием зернистой структуры. Обработка поверхности СЭП приводит к сплавлению этих зерен и делает ее более однородной. Следует отметить, что в покрытии выявлено присутствие незначительного количества маленьких пор (круглые или овальные участки). Размер и количество этих пор в покрытии после импульсно-плазменной модификации увеличено по сравнению с результатами, полученными после модификации поверхности СЭП. Но в таких покрытиях более наглядно формирование четкой зернистой структуры. Проведенные исследования фазового состава покрытий, обработанных СЭП в жестком режиме, дали следующие результаты. В состав поверхности покрытия входят 50% Ni ( $a(\text{Ni}) = 3,54 \text{ \AA}$ ) и 11% Cr ( $a(\text{Cr}) = 2,88 \text{ \AA}$ ). Увеличение плотности мощности СЭП при облучении покрытия СЭП явилось причиной увеличения на поверхности концентрации основного компонента матрицы подложки – железа и образования интерметаллидных соединений между составляющими элементами порошка. На рентгенограмме (рис. 21) четко видно наличие пиков, соответствующих соединениям CrB и FeCr. Массовая доля этих соединений



а)



б)

Рис. 20. Структура поверхности порошкового покрытия ПГ-10Н-01, обработанного: а) – СЭП ( $2 \cdot 10^3 \text{ Вт/см}^2$ ); б) – импульсно-плазменным потоком.

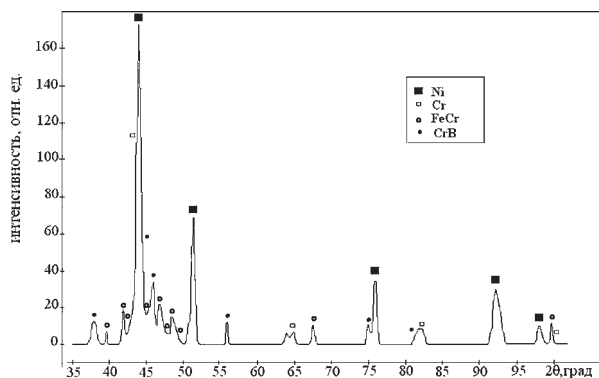


Рис. 21. Рентгенограмма, полученная с поверхности порошкового покрытия ПГ-10Н-01, после ее модификации сильноточным электронным пучком ( $2 \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>).

в покрытии толщиной около 1 мкм составляет соответственно 13 и 26%.

На рис. 22 представлены зависимости микротвердости по глубине покрытия и подложки для разных режимов обработки. Самое большое увеличение микротвердости наблюдается у образцов, облученных электронным пучком при наибольшей плотности мощности. Относительно исходного материала подложки микротвердость поверхности после оплавления увеличилась в 4,5 раза. Четко наблюдается прирост микротвердости на глубине свыше 300 мкм. В то же самое время облучение покрытия электронным пучком с частичным оплавлением подложки увеличивает твердость только в 3 с лишним раза и, соответственно, максимальная глубина упрочненного слоя составляет всего около 100 мкм, т.е. примерно на глубину самого порошкового покрытия. Значения микротвер-

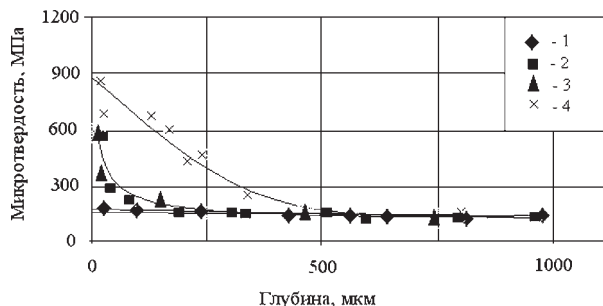


Рис. 22. Зависимость микротвердости по глубине поверхностного слоя покрытия из сплава на основе Ni: 1 – подложка; 2 – материал покрытия в исходном состоянии (после плазменно-детонационного напыления); 3 – покрытие, облученное СЭП ( $10^3$  Вт/см<sup>2</sup>); 4 – покрытие, облученное СЭП ( $2 \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>).

дости у покрытия без обработки электронным пучком (сразу после нанесения высокоскоростной импульсной плазменной струей) значительно меньше от результатов, полученных после термического отжига поверхности электронным пучком. Установлено, что протяженность области термического влияния плазменной струи достигает приблизительно 200 мкм, а электронного пучка в жестком режиме оплавления – 500 мкм.

На рис. 23 представлены кривые износа в зависимости от числа оборотов и времени их стирания. Анализ экспериментальных данных показал, что эффективность плазменно-детонационного напыления покрытия составила приблизительно 2 раза, а электронно-лучевой технологии 9 раз для мягкого режима и 90 раз для жесткого режима. Это можно объяснить тем, что после обработки СЭП в мягком режиме происходит уменьшение пористости поверхности покрытия из Ni-сплава, а после обработки в жестком режиме происходит оплавление покрытия и перемешивания поверхностного слоя покрытия с основой. Кроме этого, увеличение износостойкости поверхности образцов после ПДО и СЭП можно объяснить изменением структурно-фазового состояния поверхности.

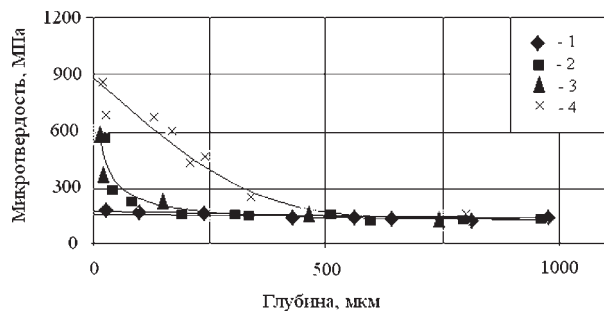


Рис. 23. Зависимость износа поверхности порошковых покрытий на основе Ni при сухом трении от времени: 1 – покрытие, облученное СЭП ( $2 \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>); 2 – покрытие, облученное СЭП ( $10^3$  Вт/см<sup>2</sup>); 3 – поверхность, модифицированная импульсно-плазменным потоком; 4 – материал подложки.

Здесь можно также отметить, что минимальное значение износа соответствует режиму обработки электронным пучком при проплавлении покрытия и оплавлении поверхности подложки на глубину примерно такую же, как и само покрытие, глубины подложки.

Таблица 10  
 Результаты тестов на стойкость  
 к коррозии в 0,5 м Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Образцы	<i>E</i> , мВ	<i>i</i> <sub>корр.</sub> , мА	<i>i</i> <sub>пасс.</sub> , мА	<i>E</i> <sub>пасс.</sub> , мВ
Подложка без обработки	-685	5,7	2,52	1352
Нанесение покрытия из порошка	-330	0,78	1,1	1035
Покрытия из порошка с последующей обработкой электронным пучком	-278	0,59	0,82	984

Как видно из табл. 10, наилучшие результаты по коррозионным испытаниям получены у образцов с покрытием и последующей обработкой электронным пучком (наименьший потенциал коррозии *E*, токи коррозии и пассивации). Такая стойкость к коррозии объясняется тем, что поверхность оплавлена, измельчены зерна, уменьшена пористость и, самое главное, происходит перераспределение элементов вблизи поверхности покрытия.

Таким образом, проведение исследований элементного состава порошковых покрытий указывают на то, что основной составляющей поверхности покрытий после электронно-лучевой обработки является Ni. Облучение электронным пучком с последующим перемешиванием компонентов влечет за собой появление в никелевой матрице покрытия составных компонентов подложки. Установлена связь между фазовым, химическим составом и морфологией поверхности покрытий с механическими характеристиками: микротвердостью, износе при трении и стойкости к коррозии в растворе серной кислоты и кислых средах в результате обработки электронным пучком.

Основой для изменения служебных характеристик является измельчения размеров зерна с десятков микрон до единиц микрон (и сотен нанометров), залечивание пор, увеличение адгезии покрытия к подложке и, возможно, уменьшение размеров шероховатости за счет расплавления электронным пучком (лучом).

Обнаружено значительное влияние плотности энергии КПЭ на характер изменения фазового состава поверхностного слоя покрытия. Например, резкое повышение плот-

ности энергии приводит к формированию разных фаз FeNi<sub>3</sub>, Fe<sub>0,64</sub>Ni<sub>0,36</sub>, Ni<sub>71,58</sub>Cr<sub>15,41</sub>Fe<sub>7,75</sub>. Из данных КЭМС следует, что в поверхностных слоях этих покрытий после облучения СЭП возможна частичная аморфизация такого соединения NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а по данным XRD возможна аморфизация таких соединений Ni<sub>16</sub>Cr<sub>6</sub>Si<sub>7</sub> и Ni<sub>3</sub>B.

Для построения поляризационных кривых с помощью потенциостата в работе [35] получили зависимости силы тока от потенциала для меди (рис. 24, ряд 1). Для того чтобы кривые отражали сущность коррозионного процесса, нужно вычесть фон электролита (вклад силы тока, задаваемый самим раствором). Это можно сделать, сняв поляризационные кривые коррозионной среды (рис. 24, фон). С этой целью в ячейку вместо исследуемого электрода устанавливают электрод из того же материала, что и вспомогательный (в нашем случае это платина).

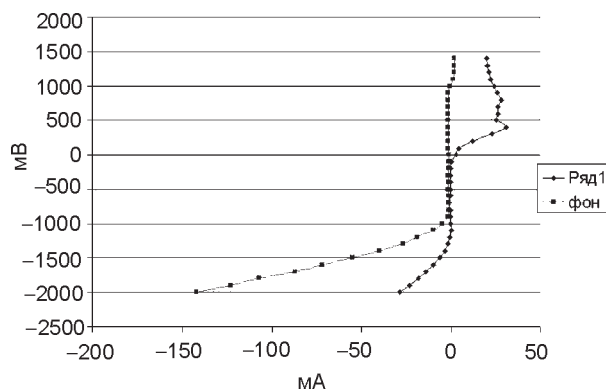


Рис. 24. Поляризационные кривые для меди (кривая 1, кривая 2, фон).

Отработав методику съемки поляризационных кривых на медных образцах, перешли к построению кривых для материала напыления и материала подложки стали 3, результаты представлены на рис. 25.

Для нахождения тока коррозии нам необходимо знать потенциал коррозии —  $\Phi_{корр}$  (разность потенциалов между исследуемым электродом и электродом сравнения, возникающую вследствие протекания коррозионного процесса). Найти его можно как аналитически, так и прямым измерением, при помощи вольтметра. В настоящей работе использовался второй, более простой способ. При помощи вольтметра в цепи исследуемый



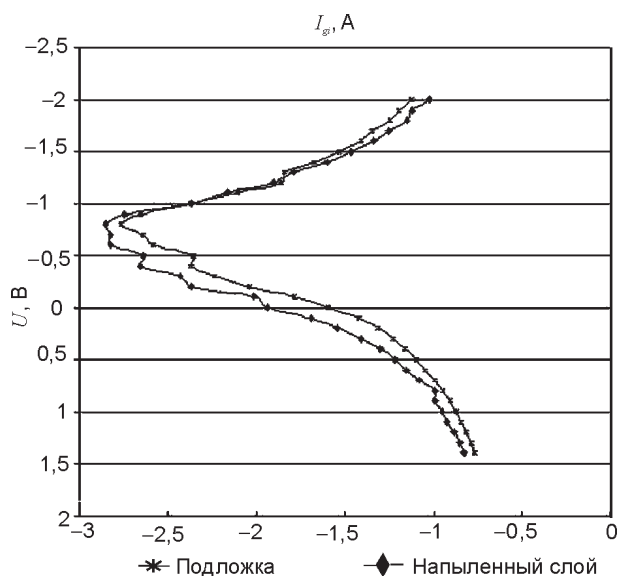


Рис. 25. Потенциостатические кривые подложки и напыленного слоя на потенциостате ПИ 50.1.1. в 3% растворе NaCl в режиме потенциостатирования при  $T = 298 \text{ K}$ .

электрод (ИЭ) – электрод сравнения (ЭС), определялось установившееся значение потенциала –  $\phi_{\text{корр}}$ , с помощью которого можно найти  $i_{\text{корр}}$ . Для этого строили потенциостатическую кривую в координатах потенциал – плотность тока, по которой оценивали  $i_{\text{корр}}$ . Потенциал коррозии для стали 3 составил  $\phi_{\text{корр}} = -0,38 \text{ В}$ ; для напыленного слоя –  $\phi_{\text{корр}} = -0,49 \text{ В}$ . Соответственно  $i_{\text{корр}} \text{ (ст)} = 3,7 \text{ мм/год}$ ,  $i_{\text{корр}} \text{ (нап)} = 2,2 \text{ мм/год}$ .

1. Потенциалы коррозии подложки и напыления достаточно высокие:  $\phi_{\text{корр}} = -0,38 \text{ В}$  для подложки и  $\phi_{\text{корр}} = -0,49 \text{ В}$  для покрытия, но покрытие проявляет склонность к межкристаллитной коррозии за счет своей многофазности, если оно нанесено исключительно плазменной струей. Дополнительное электронное облучение улучшает свойства покрытия.
2. Скорость коррозии существенно выше у подложки, что указывает на преимущества дуплексной обработки поверхности. Соответственно  $i_{\text{корр}} \text{ (ст)} = 3,7 \text{ мм/год}$ ,  $i_{\text{корр}} \text{ (нап)} = 2,2 \text{ мм/год}$ .

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПГ-19Н-01

На рис. 26 а, б, в представлены дифрактограммы, полученные на порошке (а) и на по-

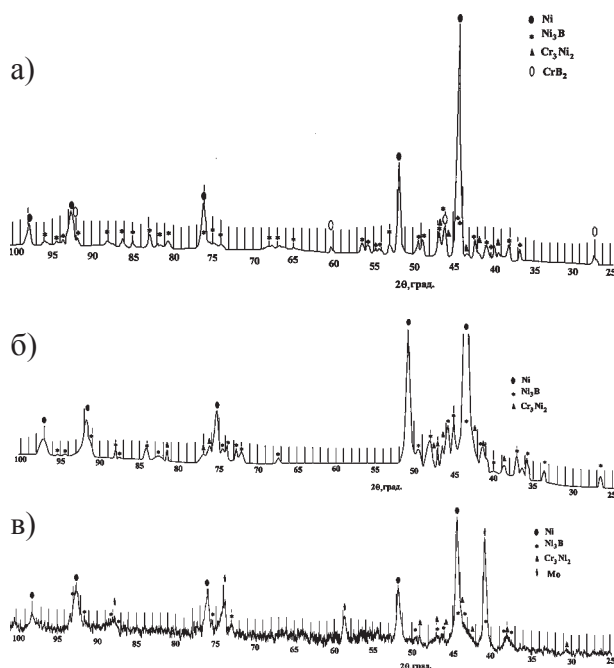


Рис. 26. а, б, в – дифрактограммы получения для порошка ПГ-19Н-01; б) – для покрытия, нанесенного высокоскоростной плазменной струей; в) – после повторного оплавления покрытия (толщина покрытия  $\approx 300 \text{ мкм}$ ).

крытия из ПГ-19Н-01 (б) и после последующего оплавления высокоскоростной плазменной струей (в), при толщине покрытия около 300 мкм. Объемный состав фаз в покрытии в виде гистограмм приведен на рис. 27.

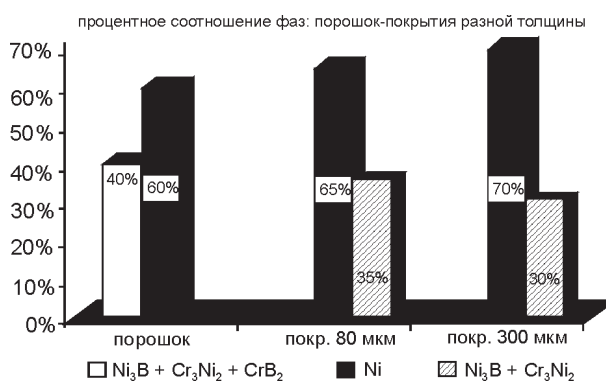


Рис. 27. Гистограммы объемных долей фаз в покрытиях, полученных из данных XRD для порошка, покрытия толщиной 80 мкм и покрытия толщиной 300 мкм.

Как видно из рис. 27, около 40% приходится на целый спектр фаз ( $\text{Ni}_3\text{B} + \text{Cr}_3\text{Ni}_2 + \text{CrB}_2$ ) и около 60% составляет Ni. В покрытии толщиной около 300 мкм процентное соотношение меняется, на долю всех фаз приходится всего 30%, а на Ni – около 70%.

После оплавления покрытия плазменной струей, рис. 28, появляются новые фазы, связанные с Мо и происходит перераспределение фаз (число их уменьшается до двух:  $Ni_3B$  и  $Cr_3Ni_2$ ).

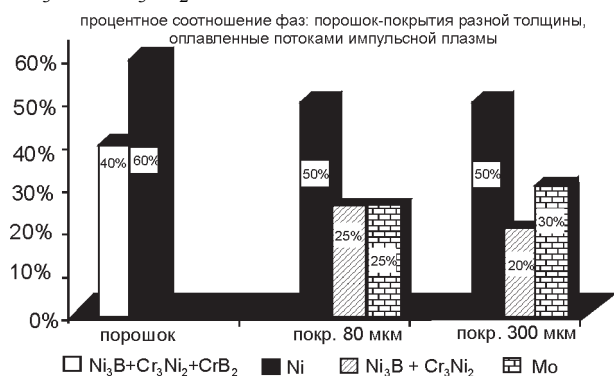


Рис. 28. Гистограммы объемных долей фаз в покрытиях, оплавленных импульсной плазменной струей, полученные из данных XRD для порошка (исходного) покрытия толщиной 80 мкм; покрытие толщиной ≈300 мкм.

На рис. 29 приведены сравнительные гистограммы для покрытий до и после оплавления плазменной струей. Из рис. 29 наглядно видно заметное отличие в процентном отношении и составе покрытия.

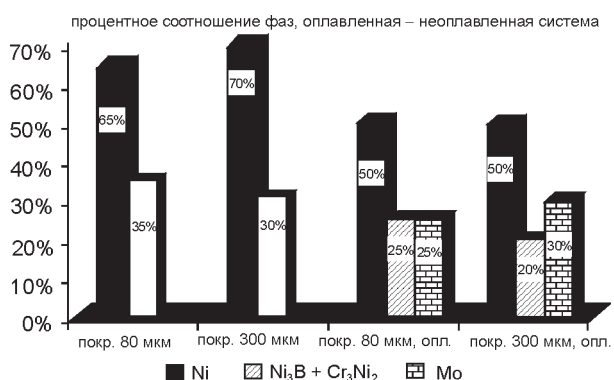


Рис. 29. Гистограммы объемных долей фаз в покрытиях до и после оплавления плазменной струей (полученных из данных XRD – анализа)

В табл. 11 сведены все полученные экспериментальные результаты в сравнении с литературными данными.

Из результатов анализа структуры поверхности покрытий с помощью SEM с микроанализом видно, что после оплавления рельеф сглаживается. Однако значительные (или крупные, по размерам деформированные) частицы не успевают расплавиться даже за два прохода, рис. 30.

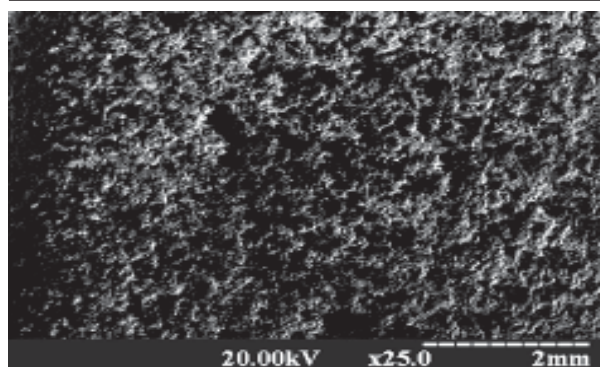
Таблица 11

Экспериментальные результаты

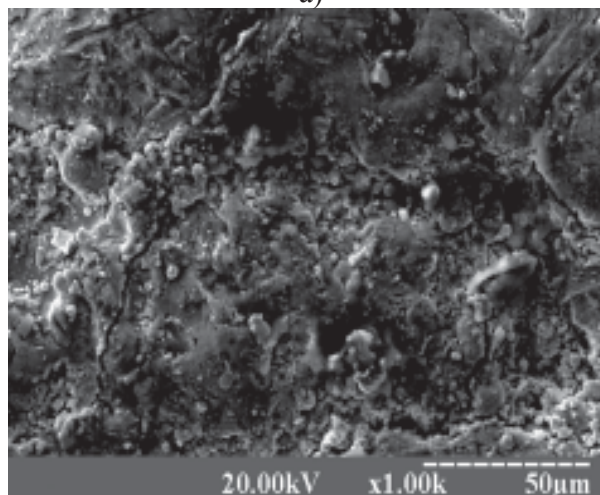
Покрытие из порошка ПГ-19Н-01	Исходные данные, покрытия без оплавления		Покрытия, оплавлены потоками импульсной плазмы				Табличные данные		
	фазовый состав, вес. %	параметр решетки никеля, Е	фазовый состав, вес. %		параметр решетки, Е	параметр решетки, Е			
Порошок	Ni	$Ni_3B + Cr_3Ni_2 + CrB_2$	$a(Ni)$	Ni	Mo	$a(Ni)$	$a(Mo)$	$a(Ni)$	$a(Mo)$
	$Ni_3B + Cr_3Ni_2$		$Ni_3B + Cr_3Ni_2$						
62	38%, ( $Ni_3B$ 32%)	3,54						3,5238	3,147
Покрытие 80 мкм, обр. 14	65	35	3,533	51	25	24	3,549	3,149	
Покрытие 300 мкм, обр. 7	69	31	3,537	54	18	18	3,545	3,147	

Также следует отметить, что микроанализ, проведенный с поверхности покрытий, показал на значительное увеличение концентрации Мо, почти в два раза (см. рис. 31а, б). Заметно, что слегка уменьшается содержание Cr, почти на 3% и увеличивается содержание Si, также незначительно уменьшается концентрация Fe, а на отдельных участках обнаружен кислород.

Анализ, проведенный с помощью SEM и оптического микроскопа на поперечных шлифах, полученных на покрытиях, показывает, что они почти не имеют пор. Граница между подложкой и покрытием имеет “волнистый” характер, т.е. происходит частичное внедрение частиц в поверхность подложки, поршинки деформируются. Зона стыка не имеет

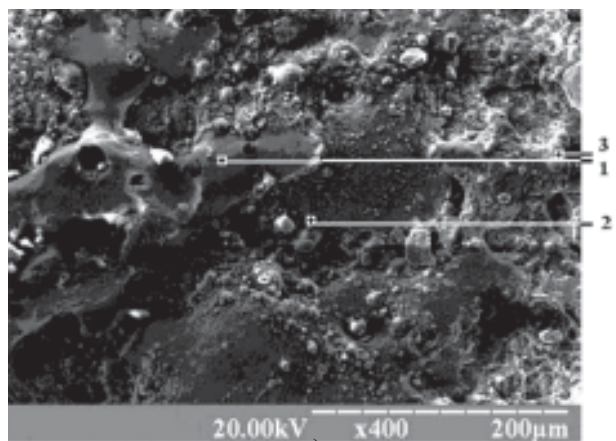


а)

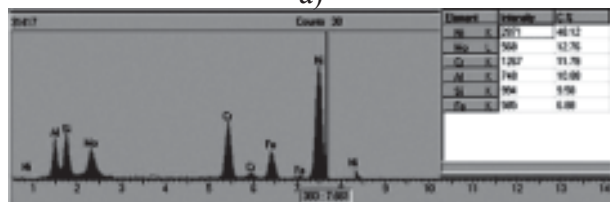


б)

Рис. 30. Изображения поверхности покрытий из ПГ-19Н-01 толщиной 80 мкм (обр.14), оплавленных импульсной плазменной струей (2 прохода): а) – с небольшим увеличением; б) – с большим увеличением.

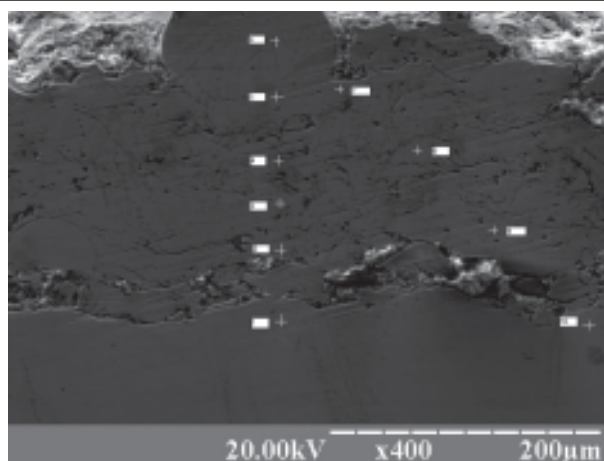


а)

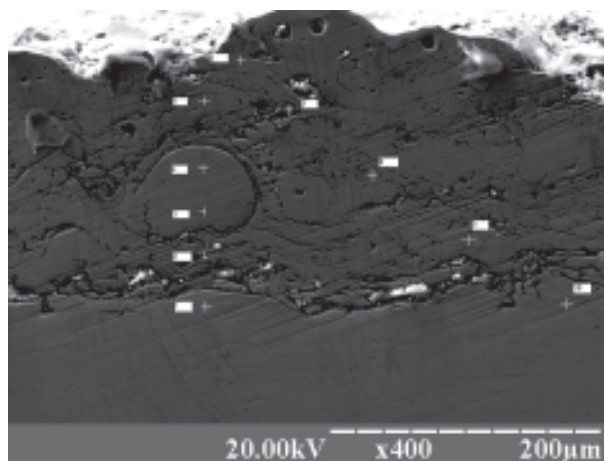


б)

Рис. 31. Изображения поверхности покрытия, оплавленного импульсной плазменной струей и участков на ней, из которых проводился микроанализ: б) – интегральная характеристика участка (микроанализ); в правом углу концентрация примесей в вес. %.



а)



б)

Рис. 32. Схема элементного анализа покрытий на глубине поперечного шлифа (покрытие-подложка): а) – исходное состояние покрытия сразу после нанесения импульсной плазменной струей (толщина покрытия 300 мкм); б) – после последующего оплавления плазменной струей (2 прохода, толщина 300 мкм).

больших окисных частиц, при этом некоторые участки подложки также деформированы. Можно предположить, что сильно влияет подготовка поверхности, т.е. в процессе абразивной обработки на поверхности образуется “наклеп”, который затем увеличивается. Дополнительно был проведен микроанализ по глубине поперечного шлифа в покрытии как на оплавленном, так и на не оплавленном участке покрытия.

На рис. 32а, б приведена схема анализа участков по глубине. Как видно из изображения, первая точка попадает в не оплавленную область, а на подложку.

Рассмотрим более подробно рис. 32а и 32б. Обратим внимание, что имеется на поверхности деформированная частица (поро-

шинка), рис. 32а, а на рис. 32б такая порошинка (срез) находится в глубине покрытия, примерно на половине толщины покрытия. Был проведен микроанализ с этих порошинок, который показывает то, что в случае нахождения порошинки внутри покрытия (та часть покрытия, которая была повторно обработана плазменной струей дополнительно двумя проходами), концентрация легирующих элементов заметно изменяется, также меняется концентрация Мо. Причем следует отметить то, что анализ проводился примерно из середины порошинки. Это свидетельствует о том, что во время разогрева порошинки в плазменной струе и во время динамического удара о поверхность, в ней (порошинке) происходят процессы “номального” массопереноса. Мы понимаем “аномальность” в том, что величина коэффициента диффузии (или массопереноса) больше на 2 порядка, чем коэффициенты в жидкой фазе. Поэтому в этой порошинке мы видим совсем другой состав, а именно, около 90% Fe; 6,72% С; 0,77% Mn; 0,97% P; 0,21% Cr и 1,96% Al (рис. 33). Во второй точке резко возрастает концентрация Ni  $\approx$  68%; Cr до 10,8%; Si  $\approx$  3,25%; C  $\approx$  8,27%; Mo  $\approx$  1,28%; Fe  $\approx$  5,78%. В точке 6 вблизи поверхности покрытия (не оплавленного) C  $\approx$  0,77%; Si  $\approx$  2,91%; Fe  $\approx$  5,18%; Ni  $\approx$  77,8%; Cr  $\approx$  12,18%; Mn и С меньше 1%. В точке 10 снова анализ подложки, где Fe  $\approx$  98,5%; Mn  $\approx$  0,69%; Ni  $\approx$  0,49%; Cr  $\approx$  0,2%.

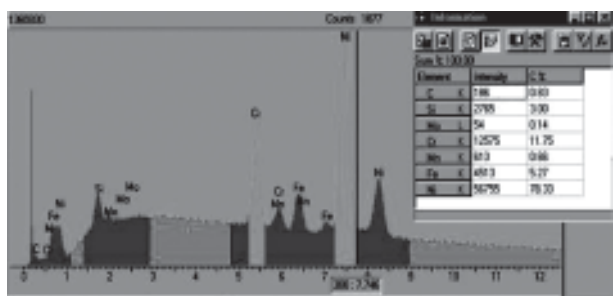


Рис. 33. Элементный состав покрытия из ПГ-19Н-01, нанесенного высокоскоростной плазменной струей на глубину от 10 до 15 мкм от поверхности (нерасплавленной порошинке) (точка 1 обозначена на рис. 32а).

На оплавленном участке (в поверхностном слое подложки) в точке 1 (рис. 34) Fe  $\approx$  88,35%; C  $\approx$  8,64%, Mo  $\approx$  1,10%; Mn  $\approx$  0,85%; Si  $\approx$  0,73% и т.д. В точке 2 в покрытии карти-

на резко меняется: Ni  $\approx$  71,32%; Cr  $\approx$  10,06%; Fe  $\approx$  5,88%; C  $\approx$  8,15%; Si  $\approx$  2,62% и т.д. Вблизи поверхности покрытия (на оплавленной части) около 70% Ni; Mo  $\approx$  1,79%; Fe  $\approx$  5,85%; Cr  $\approx$  9,75%; Si  $\approx$  2,95%; C  $\approx$  6,34%; Mn  $\approx$  1,01%.

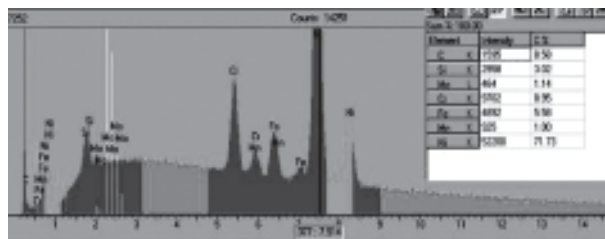


Рис. 34. Элементный состав покрытия из ПГ-19Н-01, нанесенного высокоскоростной плазменной струей с последующим оплавлением поверхностного слоя покрытия (на глубине около 60 мкм от поверхности, неоплавленная порошинка (точка 3 примерно около 15 мкм от межфазной границы покрытие-подложка).

Можно обратить внимание на то, что концентрация Ni по глубине покрытия находится в пределах  $72\% \pm 1,2\%$ ; концентрация Cr меняется от 9,2% до 10,6%; содержание Fe не превышает 6%; Mo от 0,8% до 1,2%; Si около 3%, а концентрация углерода на глубине изменяется почти в два раза, вблизи поверхности около 6,96% до 10% вблизи подложки. Следует отметить и то, что и в глубине покрытия С распределены неравномерно.

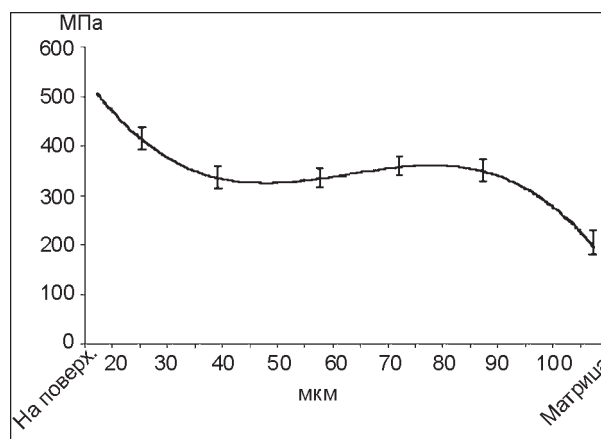


Рис. 35. Зависимость микротвердости по глубине покрытия и подложки (поперечный шлиф), толщина покрытия около 80 мкм (ПГ-19Н-01).

Как видно из рис. 35, область, где было оплавлено плазменной струей покрытие, там максимальная твердость. Затем имеется учас-

ток зависимости (не подверженный плавлению), на котором значения микротвердости почти не меняется. Там, где покрытие заканчивается, наблюдается уменьшение значения микротвердости.

На рис. 36 представлены данные по нанотвердости.

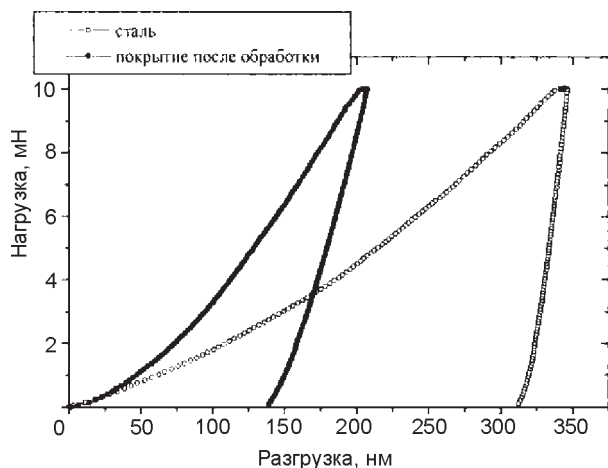


Рис. 36. Кривые нагружения и разгрузки для измерения на покрытии из ПГ-19Н-01 после нанесения покрытия на подложку и последующего оплавления (левая кривая) покрытия и исходной подложки (правая кривая).

Необходимо отметить также то, что после оплавления покрытия плазменной струей разброс значений значительно уменьшается (в области воздействия плазменной струи), что свидетельствует о более однородной структуре.

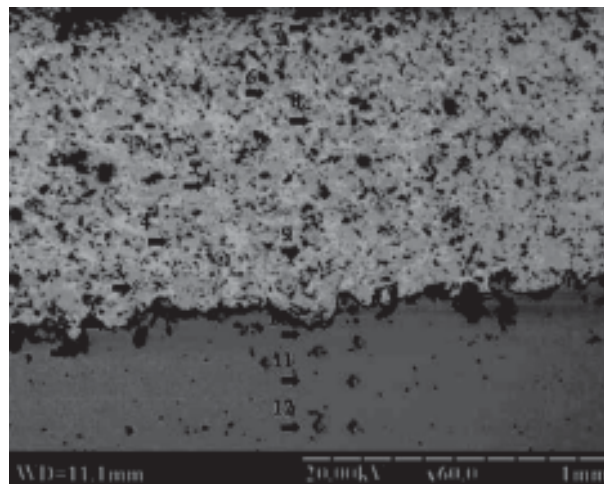
С помощью рентгено-фазового анализа, растровой электронной микроскопии с микроанализом (EDS), оптической микроскопии, измерения микро- и нанотвердости, износа при трении и адгезии были исследованы защитные покрытия на основе Ni (ПГ-19Н-01) до и после воздействия высокоскоростной, импульсной плазменной струей в режиме оплавления. Обнаружено образование нескольких фаз:  $Ni_3B$ ;  $Cr_3Ni_2$ ;  $CrB_2$ , а также Ni и Mo в поверхностном слое покрытия после дуплексной обработки. Показано, что повторная обработка плазменной струей покрытия приводит к изменению рельефа и структуры поверхности, перераспределению элементов (за счет массопереноса), уменьшению размера зерен, что в свою очередь значительно изменяет механические свойства покрытий. На-

нотвердость подложки составляет 3,603 ГПа; покрытие  $7,0 \pm 4,6$  ГПа, а после обработки  $8,6 \pm 1,1$  ГПа.

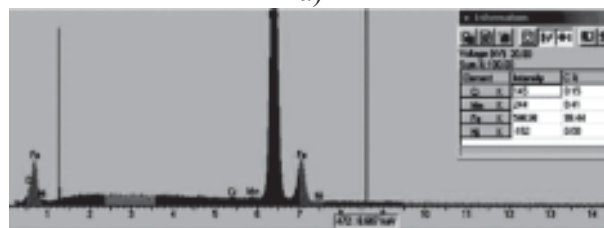
Таким образом, без оплавления покрытие имеет значительный разброс значения нанотвердости из-за разного состава фаз. Оплавление плазменной струей в покрытии слоя толщиной около  $60 \div 80$  мкм приводит к уменьшению разброса почти в 4 раза за счет гомогенизации (плавления приповерхностного слоя).

### ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПГ-19Н-01, НАНЕСЕННЫХ СУПЕРДЕТОНАЦИОННОЙ СТРУЕЙ НА ПОДЛОЖКУ ИЗ СТАЛИ 3

Как видно из результатов анализа, полученных с помощью растровой электронной микроскопии (поперечный шлиф), рис. 37а, проведенных с помощью микроанализа по точкам, обозначенных на поперечном шлифе (в т. 1), присутствует всего 0,15% Cr; Mn  $\approx$  0,41%; остальное Fe  $\approx$  99,44% (рис. 37б). Необходимо сразу отметить то, что присутству-



а)



б)

Рис. 37. а) – Схема измерения элементного состава по глубине покрытия из ПГ-19Н-01, нанесенного супердетонационной струей на подложку из стали 3 (на поперечном шлифе микроанализ); б) – элементный состав покрытия в точке (1) см. схему.

ет Cr в подложке (по-видимому, за счет массопереноса в момент динамического и температурного воздействия плазменной струи). Со стороны покрытия вблизи подложки (межфазная граница со стороны покрытия) обнаружено уже Si ≈ 4,65%; Cr ≈ 12,30%; Fe ≈ 5% и Ni ≈ 76,4%.

В следующей точке (3) концентрация Fe увеличилась до 15,67%; Si ≈ 3,4%; Cr ≈ 12,59%; остальное Ni (рис. 38).

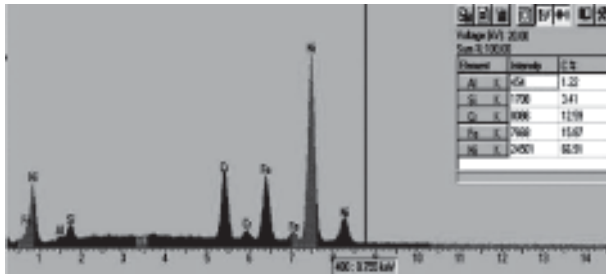


Рис. 38. Элементный состав в точке 3, покрытия из ПГ-19Н-01, нанесенного с помощью супердетонационной струи (справа в углу табл. с содержанием элементов).

К следующей точке (4) концентрация Fe уменьшается до 7,82%, а Si возрастает до 5,7%; Cr уменьшается до 11,64%. Однако уже в следующей точке (6), оказалось 52% Fe; Cr – концентрация уменьшилась до 4,73%; Si ≈ 2,34%; а Ni ≈ 33,64% (рис. 39). Можно подчеркнуть, что в исходном состоянии порошка Fe присутствует около 5%; Cr ≈ 10 ÷ 14% и т.д., поэтому изменение значений концентрации Fe связано с процессами массопереноса его (по-видимому, из подложки в покрытие). Образуется как бы “периодическая” структура расположения железа. Вблизи поверхности покрытия элементный состав покрытия (почти соответствует содержанию состава исходного порошка из ПГ-19Н-01: а именно Cr ≈ 11,40%; Si ≈ 4,59%; Fe ≈ 7,32%.

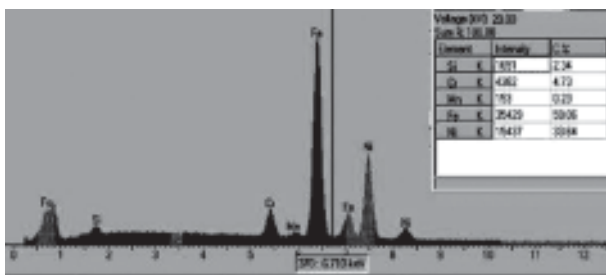


Рис. 39. Элементный состав в точке 6 покрытия из ПГ-19Н-01, нанесенного с помощью супердетонационной струи (справа в углу табл. с содержанием элементов).

Однако в точке (8) обнаружен участок близкий по содержанию и составу к подложке материала Fe ≈ 99,45%; Mn ≈ 0,55%. С чем это связано, нам пока трудно объяснить. Возможно, в процессе приготовления, шлифования поверхности образуются и поперечные шлифы.

При анализе следующей точки все соответствует (или близко соответствует) к содержанию и составу покрытия Cr ≈ 11,89%; Fe ≈ 4,35%; Si ≈ 4,72%. Имеется небольшая концентрация Al (по-видимому, попала из внутренней поверхности ствола плазматрона), а остальное – Ni.

Анализ дифрактограммы показал, что основной фазой покрытия является твердый раствор на основе никеля с параметром решетки 3,533 Е. Объемное количество этой фазы около 90%. Остальные 10% занимают интерметаллидные соединения Cr<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub> и Ni<sub>3</sub>B. Составляя фазовый состав исходного порошка (60 об.% твердого раствора Ni, 30 об.% Ni<sub>3</sub>B, Cr<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> и CrB<sub>2</sub>), плазменно-детонационного покрытия (80 об.% твердого раствора Ni, Ni<sub>3</sub>B и Cr<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>) и порошкового покрытия после оплавления импульсными потоками следует отметить наличие фазовых преобразований в результате высокотемпературной обработки исходного материала. В процессе осаждения порошка на подложку происходит перегрев исходного материала, во время которого повышается растворимость атомов бора в никеле, что сопровождается исчезновением фазы борида хрома. Ее восстановление исключено условиями высокоскоростного охлаждения поверхности после осаждения порошка на поверхность подложки. Последующее высокотемпературное оплавление поверхности активизирует аналогичный механизм фазовых преобразований, который объясняет повышение количественного содержания фазы твердого раствора на основе никеля. Более наглядно результат полученных расчетов представлено на рис. 40.

Проведение измерений микротвердости по поперечному шлифу показало то, что наблюдается заметный разброс значений от 305 кг/мм<sup>2</sup> до 598 кг/мм<sup>2</sup>. Если смотреть на места, которые были продавлены пирамид-

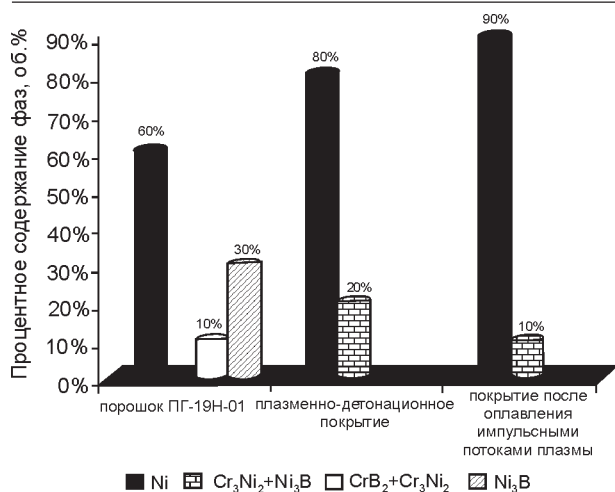


Рис. 40. Гистограммы объемных долей фаз в покрытии из ПГ-19Н-01, нанесенных супердетонационной струей, в порошке (исходном); в разных участках покрытия (средние и правые гистограммы).

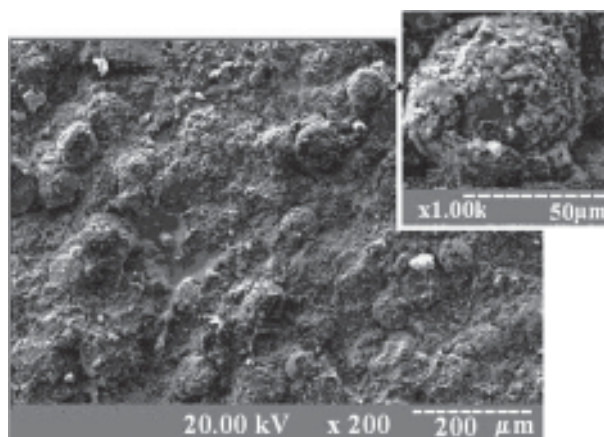
кой Виккерса, можно обратить внимание, что имеются шлифы, продавленные участки, а именно те, где, по-видимому, много Fe или связанные с образованием пор. Кроме того, как видно из результатов XRD анализа, имеется 3 разных фазы (Cr<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>; Ni<sub>3</sub>B и Ni), поэтому и значения микротвердости будут зависеть от содержания этих фаз в локальных участках. Разброс значений твердости для подложки составляет от 145 до 173 кг/мм<sup>2</sup>, что вполне поддается объяснению: попадают различные участки материала, находящегося как в состоянии поставки, так и наклепанного за счет струйно-абразивной обработки перед нанесением покрытия и динамического удара (наклепа).

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Co (Cr) ДО И ПОСЛЕ ОПЛАВЛЕНИЯ

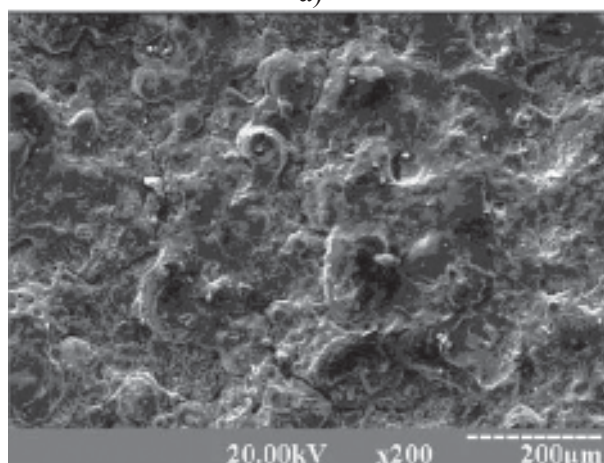
Согласно литературных данных, технология плазменно-детонационного осаждения порошковых покрытий включает в себя два основных этапа:

- подготовка поверхности напыляемого изделия (очистка и термическая активация);
- осаждение порошка на поверхность подложки потоками импульсной плазмы [8, 10].

Как видно из рис. 41а, плазменно-детонационная модификация поверхности нержавеющей



а)



б)

Рис. 41. Морфология поверхности плазменно-детонационных покрытий из порошка АН-35: а) исходное состояние поверхности; б) покрытия после оплавления ВСПС (2 прохода).

стали путем осаждения на нее порошковых покрытий на основе кобальта сопровождается формированием сильно сплавленной структуры. Структура поверхности таких покрытий носит чешуйчатый слоистый характер. Покрытия имеют высокую рельефность без острых выступов. На поверхности наблюдается множество различных деформированных бугорков, похожих на вплавленные в поверхность порошокинки.

Это в первую очередь связано с тем, что применялся очень широкий диапазон размера порошка (56 ÷ 260 мкм). Поэтому во время полета в потоке импульсной плазмы маленькие частицы оплавливались полностью, а порошокинки больших размеров лишь частично, и, деформируясь при ударе, формировали матрицу покрытия.

Механизм формирования порошковых покрытий был следующим:

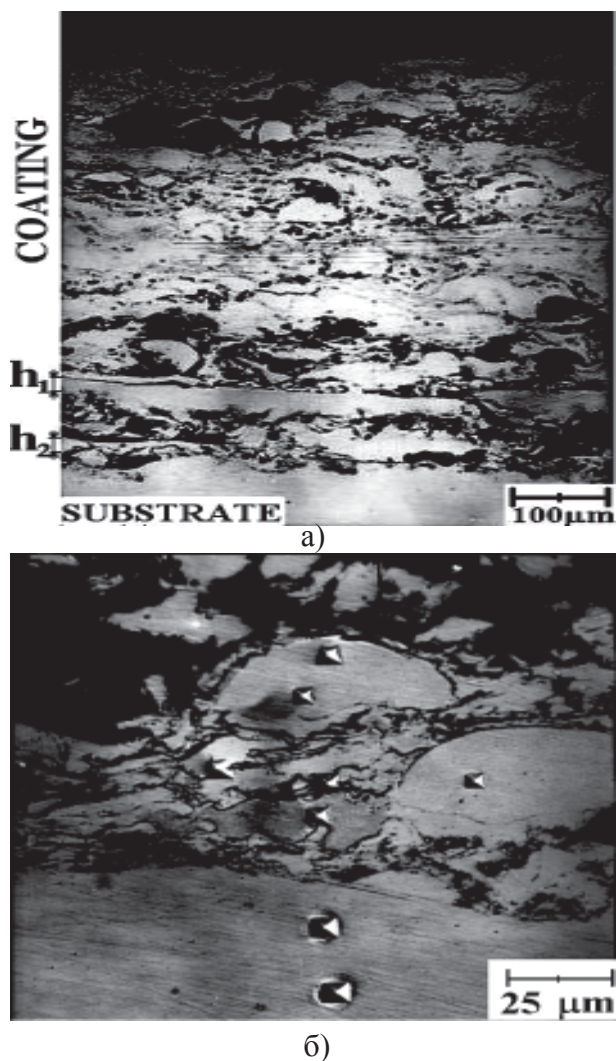


Рис. 42. Оптические снимки, полученные с помощью микроскопа: поперечных с различным разрешением: а) изображение структуры покрытия и подложки на поперечного шлифа; б) изображение участка покрытия, на котором проводились измерения микротвердости.

- обработка поверхности подложки высокоэнергетической струей плазмы с высокой плотностью ионов и электронов  $(1-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  интенсифицируют электронную теплопроводность и нагрев внешнего слоя материала подложки.
- двигаясь на большой скорости, развиваемой в процессе детонации плазмообразующих газов, частицы порошка оплавливались в высокотемпературном потоке импульсной плазмы. При первом проходе, попадая на подложку, они деформировались и заполняли различные микровпадины на поверхности подложки.

На рис. 42а, б представлены изображения шлифов, полученные на образцах с покрытием из АН-35 с помощью металлографического микроскопа. Как видно из фотографий, и структура переходной области, и структура покрытий имеют достаточно сложный характер. В результате механического и термического воздействия двухфазного плазменно-детонационного потока на поверхности подложки удалось сформировать покрытие путем динамического внедрения материала порошка в приповерхностные области подложки. После того, как были протравлены поперечные шлифы, вдоль границы контакта “покрытие-подложка” были обнаружены нетравящиеся белые полосы (рис. 42а, участок толщиной  $h_1$ ). Согласно имеющимся литературных данных [10], они представляют собой мелкодисперсный перенасыщенный раствор углерода в материале подложки. Его наличие обусловлено высокой контактной температурой на переходном участке и быстрой закалкой подложки в области, прилегающей к напыленному покрытию. Поскольку порошковые покрытия формировались за шесть проходов, то многократное осаждение слоев привело к частичному или полному разрушению таких контактных полос с продвижением вглубь поверхности подложки (участок толщиной  $h_2$ ). Анализ структуры поверхности покрытий показал, что оно состоит из участков сплошного покрытия с вплавленными частицами порошка и небольших в диаметре областей пустот.

Из фотографий (рис. 42а) также следует, что в процессе формирования покрытий большая часть порошка, двигаясь с высокой скоростью и сильно оплавливаясь в высокотемпературном потоке импульсной плазмы, попадала на поверхность подложки и при ударе сильно деформировались и растекалась. Материал порошка заполнял различные впадины на поверхности подложки и порошкового покрытия после каждого последующего прохода. Но, двигаясь с высокой скоростью, поток порошка насыщался элементами газовой атмосферы плазмотрона, а некоторые слабооплавленные частицы накрывали различные впадины, обуславливая тем самым наличие



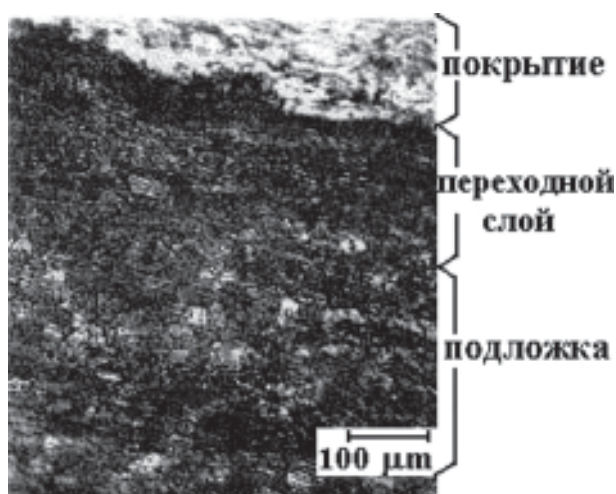
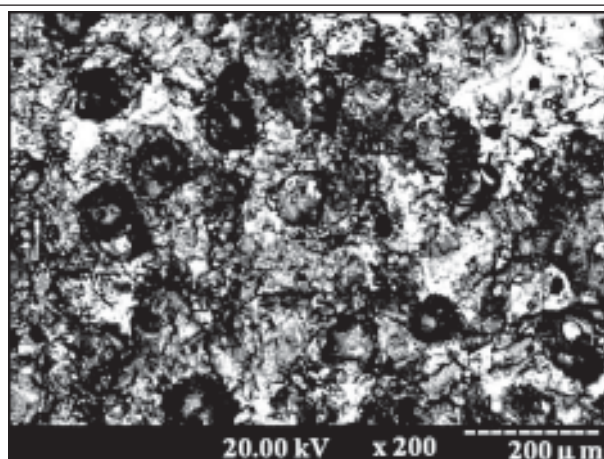


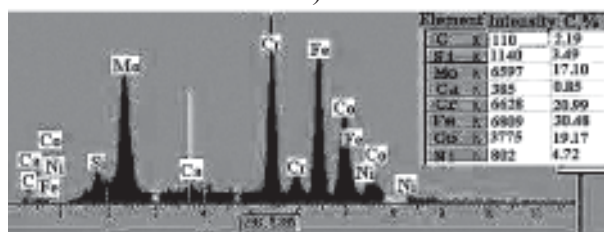
Рис. 43. Оптический снимок структуры покрытия из АН-35, переходного слоя и подложки.

пор в структуре покрытия. Чем больше диаметр частички, тем меньше она прогревалась в плазменном потоке и, попадая на поверхность подложки, создавала локальные участки напряженного состояния на поверхности, что является хорошей предпосылкой для формирования сильной адгезионной и когезионной связи. Сама структура покрытия такова, что те слои порошка, которые находятся ближе к поверхности подложки, имеют пористость намного ниже, чем приповерхностные области. Вероятнее всего, что с увеличением количества проходов при напылении покрытий, ниже лежащие слои упрочнялись под влиянием термического воздействия и механических нагрузок. Вероятно также, что после каждого последующего прохода плазмотрона при напылении поверхность успевала немного остыть и следующий слой порошка, который осаждался, частично разрушал поверхность предыдущего подслоя, внедряя туда частички порошка.

Металлографические исследования (рис. 43) структуры детонационных покрытий показали, что процесс осаждения порошка на основе кобальта при выбранных режимах сопровождается формированием развитой межфазной границы между покрытием и подложкой. Вследствие этого взаимодействия в отдельных местах поверхностного слоя подложки происходит деформация (или процесс “макроканалирования” порошинок). На межфазной границе имеются участки, на



а)



б)

Рис. 44. Структура и химический состав плазменно-детонационного порошкового покрытия: а) фотография участка поверхности (съемка в режиме вторичных электронов), на которой проводился элементный анализ; б) интегральный элементный состав поверхности.

которых на начальном этапе формирования частицы порошка внедряются в оплавленную поверхность подложки. За межфазной границей примерно на глубину покрытия распространяется область переходного слоя, который в процессе напыления подвергся высокотемпературному воздействию и механическому наклепу.

Для того чтобы подробно изучить структуру таких покрытий и оценить их элементный состав, методом РЭМ были получены изображения их поверхности во вторичных электронах. На снимках (рис. 44а) видно, что в процессе осаждения сформировалось покрытие, которое имеет высокорельефный характер. Поверхность таких покрытий состоит из большого числа не полностью оплавленных частиц порошка. Считаем, что на фотографиях круглые участки ( $\leq 50$  мкм в диаметре) – это центры твердой матрицы порошка. Исследование локального и интегрального элементного состава (рис. 44б) порошковых покрытий показывает, что его матрица имеет высокую концентрацию атомов Co

(около 46 ат.%). Кроме того, в покрытии присутствует около 28 ат.% Cr; 10 ат.% Fe; 3,2 ат.% Si; 7,73 ат.% Ni, а в качестве примесных элементов выступают углерод, молибден (материал эродирующего электрода) и кальций.

Известно [5, 9], что механические и физико-химические свойства плазменно-детонационных покрытий зависят рельефности приповерхностных слоев, а также от их элементного и фазового состава, а коррозионная стойкость покрытий определяется концентрацией пор [6]. Одним из путей устранения пористости, заплавления различных неоднородностей покрытий и повышения адгезии покрытия к подложке является уплотнение порошка под воздействием внешних термических и механических нагрузок. Улучшение механических характеристик поверхности возможно либо путем изменения фазового состава поверхности, либо путем обогащения приповерхностных слоев покрытий тугоплавкими элементами в процессе ионной имплантации или оплавления поверхности потоками импульсной плазмы. Согласно проведенным исследованиям морфологических особенностей поверхности после обработки покрытия высокоскоростной плазменной струей (ВСПС) ее оплавление приводит к значительному “сглаживанию” рельефа и уменьшению размера шероховатостей на поверхности покрытия. Однако, некоторые из частиц (в зависимости от изначального размера) при повторной обработке ВСПС не расплавляются, а только оплавляются вместе с другими неоднородностями. Анализ участков покрытия методом РЭМ показывает, что на поверхности формируется структура, как при воздействии концентрированных потоков энергии (КПЭ) [12]. Исследование морфологии поверхности покрытий показывает, что при выбранных режимах термической модификации поверхности в матрице покрытий происходят определенные изменения. Судя по полученным фотографиям, воздействие ВСПС сопровождается проплавлением поверхности, поскольку в матрице покрытия значительно уменьшается количество не полностью проплавленных

частишек порошка. Следы от некоторых порошинок на фотографиях сохранились, но они значительно меньше в диаметре (рис. 45а), а само покрытие более сплавлено. Оплавление поверхности потоками импульсной плазмы способствует также изменению элементного состава приповерхностных слоев покрытий.

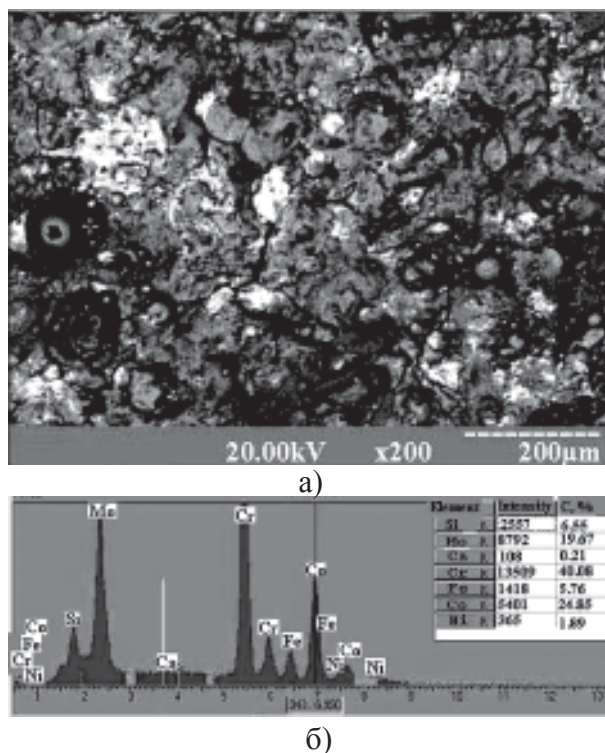
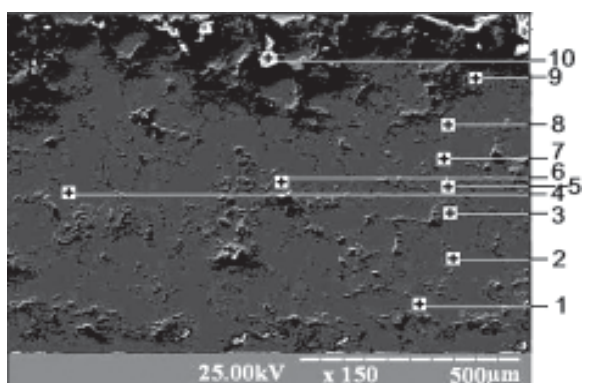


Рис. 45. Влияние высокоскоростных импульсных потоков плазмы на структуру и элементный состав поверхности покрытий из порошка АН-35: а) общий вид поверхности (фотографию получено в режиме вторичных электронов); б) интегральный химический состав участка поверхности.

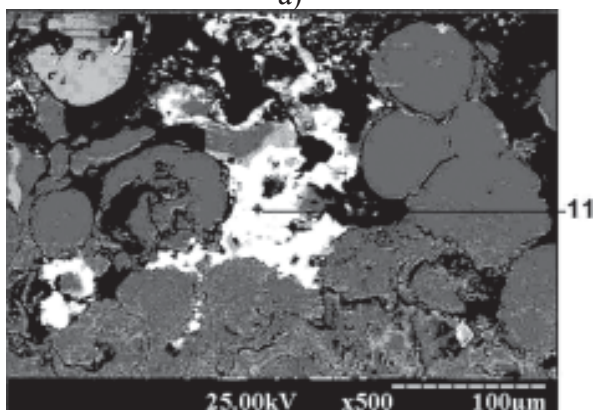
На фотографиях в приповерхностной области появилось множество ярко светящихся участков неправильной формы (рис. 46а). Ранее было установлено, что приповерхностная область покрытий без оплавления имеет пористую структуру. Но в процессе оплавления количество и размеры этих пор значительно уменьшаются, а те поры, которые остались, заполняются атомами эродирующего электрода. Более наглядно структура приповерхностных областей покрытия представлена на рис. 46б. Исследование элементного состава поверхности с помощью микроанализа показало, что такие светлые скопления больше чем на 95 ат.% состоят из

Распределение элементного состава порошковых покрытий  
(после модификации ВСПС) по глубине

№ точки	C, ат. %	Si, ат. %	Mo, ат. %	Cr, ат. %	Fe, ат. %	Co, ат. %	Ni, ат. %	W, ат. %	Mn, ат. %
1	0,45	1,34	1,00	31,56	1,86	57,35	2,71	2,73	–
2	0,53	0,33	2,64	17,56	66,19	1,08	10,69	–	–
3	0,51	1,33	1,02	30,09	1,74	58,7	3,06	2,56	–
4	–	2,26	1,38	32,32	1,52	57,42	3,48	–	0,61
5	–	2,24	1,21	30,51	1,92	55,87	7,26	–	0,48
6	–	2,51	1,39	31,86	1,59	57,41	3,56	–	0,69
7	0,48	1,13	1,08	30,07	2,82	57,86	3,05	2,5	–
8	0,78	1,12	0,99	29,61	3,17	57,86	3,01	2,45	–
9	0,62	0,98	0,95	30,45	2,45	58,27	2,7	2,55	–
10	–	–	94,33	–	1,34	3,33	–	–	–
11	–	–	97,99	0,30	–	0,71	–	–	–



а)



б)

Рис. 46. Результаты исследований распределения элементного состава покрытий по глубине после обработки ВСПС (крестиками обозначено точки локального элементного анализа): а) фотография участка косоугольного шлифа порошкового покрытия; б) структура приповерхностной области порошковых покрытий после оплавления (съемка во вторичных электронах).

атомов молибдена. На интегральных спектрах элементного состава поверхности покрытий после оплавления наблюдаются высокоинтенсивные пики хрома, железа и кобальта (рис. 45б). Распределение составных элементов покрытия по глубине в точках, обозначенных на рис. 46, представлено в табл. 12. Судя по полученным результатам, распределение составных элементов покрытия от точки к точке практически не меняется. Считаем, что наличие атомов молибдена в составе порошковых покрытий обусловлено его попаданием туда из газовой атмосферы плазмотрона в процессе напыления, поскольку распределение атомов молибдена по глубине и ширине покрытия носит однородный характер.

Однако физико-механические свойства поверхности определяются не только морфологией и элементным составом. При низкой пористости покрытий их твердость будет зависеть от фазового состава поверхности. С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено, что применяемый для напыления порошок состоит из твердого раствора  $\alpha$ - и  $\beta$ -Co. Считаем, что в качестве атомов замещения выступают Ni, Si, Fe, Cr и W. Несмотря на довольно высокое содержание

хрома в исходном порошке, его пики на дифрактограмме отсутствуют (рис. 47а). Это значит, что все атомы хрома хрома находятся в химической связи с атомами кобальта. В результате плазменно-детонационного осаждения покрытий в потоке импульсной плазмы исходный материал порошка претерпевает ряд фазовых превращений. В состав поверхности покрытий все так же входит твердый раствор  $\beta(fcc)$  и  $\alpha(hcp)$  кобальта. Как видно из дифрактограммы (рис. 47б), после нанесения покрытия пики, соответствующие отражением рентгеновских лучей от плоскостей решетки кобальта, значительно уширяются и становятся менее интенсивными. Предполагаем, что их уширение обусловлено как раз перегруппировкой атомов в исходном материале при высоких температурах. Согласно фазовой диаграмме CoCr, кроме  $\alpha$ -кобальта в покрытии должна еще формироваться фаза  $Co_{60}Cr_{40}$ , возможно образование CoCr. Поэтому, опираясь на данные фазовой диаграммы [16] и табличные данные [14], поднятие фона в области углов  $2\theta$  от 37 до 42 и от 43 до 47 градусов мы связываем с образованием в поверхности химических соединений кобальта с хромом. Расчет процентного соотношения фаз в покрытии показал, что 65 объем% занимает твердый раствор кобальта, а остальное приходится на интерметаллидное соединение кобальта с хромом.

После оплавления поверхности покрытий потоками импульсной плазмы на глубину до

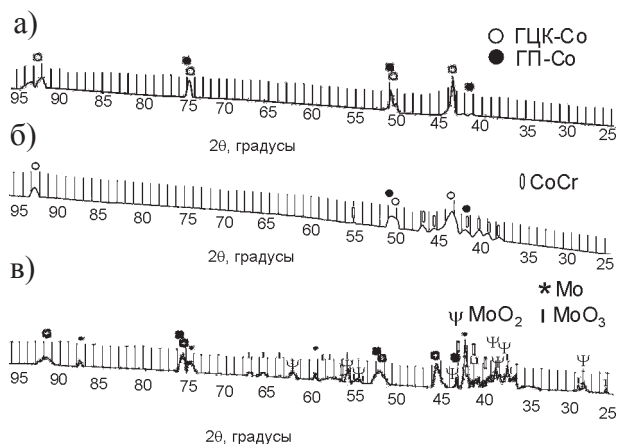


Рис. 47. Фрагменты дифрактограмм, полученные на: а) исходном порошке AN-35; б) плазменно-детонационных порошковых покрытиях; в) покрытиях из AN-35 после последующего оплавления высокоскоростной плазменной струей.

45 ÷ 60 мкм приповерхностная область покрытия также состоит из  $\alpha$  и  $\beta$ -Co. Что касается интерметаллидного соединения CoCr, то возможно его наличие на грани обнаружения ( $\leq 5$  объем%). Используя рентгеноструктурный анализ, подтверждается, что термическая активация поверхности высокоскоростными потоками импульсной плазмы способствует насыщению приповерхностных слоев покрытий атомами молибдена. На дифрактограммах (рис. 47б) появляются четкие интенсивные пики, соответствующие отражением плоскостей (110); (200); (211) ОЦК-фазы молибдена. Согласно расчетам, параметр решетки молибдена равен 3,13 Е ( $a_{\text{таб.}}(\text{Mo}) = 3,147 \text{ Е}$  [14]). На дифрактограммах обнаружено множество малоинтенсивных пиков, которые связываем с образованием в процессе оплавления на поверхности покрытий оксидных пленок молибдена. Имеющиеся на дифрактограммах пики мы объясняем образованием в поверхности окислов  $MoO_2$  и  $MoO_3$ . Расчет процентного соотношения фаз, входящих в состав приповерхностных областей порошковых покрытий показал, что его матрицу составляют 30 объем% фаз твердого раствора на основе кобальта и 20 объем% молибдена. Остальные 50 объем% занимают окислы молибдена и интерметаллидное соединение кобальта с хромом.

Измерение микротвердости плазменно-детонационных покрытий после модификации ВСПС, проведенные на поперечных шлифах дало следующие результаты:

- в приповерхностной области покрытий микротвердость достигает  $4,55 \pm 0,35$  ГПа;
- вблизи зоны оплавления плазменной струей максимальное значение достигает  $6,25 \pm 0,34$  ГПа;
- измерения микротвердости, проведенные на половине толщины покрытия (120 мкм; примерно на границе глубины оплавления) показывают среднее значение  $4,20 \pm 0,25$  ГПа;
- в контактной области “покрытие-подложка” среднее значение микротвердости составляет  $3,14 \pm 0,23$  ГПа;
- в процессе исследований было также установлено, что с увеличением толщины

покрытия среднее значение микротвердости уменьшается.

Параллельно проводились измерения нанотвердости полученных покрытий. На рис. 48 представлены кривые нагружения для подложки и покрытия из АН-35 после оплавления высокоскоростной импульсно-плазменной струей. Из этих данных следует, что твердость покрытия составляет 8,7 ГПа, а подложки около 3 ГПа (модуль упругости подложки составляет около 210 ГПа).

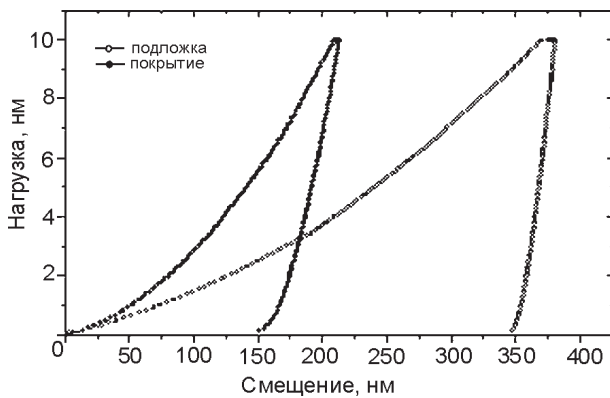


Рис. 48. Структура и морфология покрытия из АН-35 после обработки плазменной струей: а) с небольшим увеличением; б) с большим увеличением.

На рис. 49 представлены зависимости кривых износа, полученных на исходных покрытиях и после импульсно-плазменной модификации. Как видно из зависимостей, наибольший износ наблюдается у подложки из нержавеющей стали. Плазменно-детонационное осаждение порошковых покрытий значительно замедляет износ обработанной поверхности.

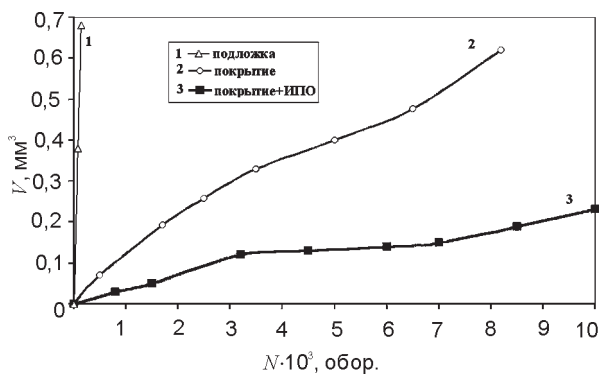


Рис. 49. Кривые нагружения, полученные при измерениях нанотвердости подложки (светлые кружочки) и покрытия из АН-35 (темные кружочки) после обработки потоками импульсной плазмы.

Термическое упрочнение покрытий потоками импульсной плазмы позволяет получить самую оптимальную комбинацию твердости и пластичности. Испытания поверхности образцов на стойкость к износу в среде технического вазелина показали, что:

- нанесение покрытий из порошка на основе кобальта при вышеуказанных режимах приводит к 12-ти кратному увеличению износостойкости поверхности относительно материала подложки;
- повторная обработка поверхности ВСПС сопровождается 25-ти кратному уменьшению износа (по-видимому, за счет образования оксидов Мо).

Предварительные испытания изделий с такими защитными покрытиями при температурах свыше 200 °С в кислой среде показали очень хорошую стойкость к коррозии и поэтому вызывают с точки зрения применения данной технологии значительный интерес.

Таким образом, плазменно-детонационное осаждение порошковых покрытий на основе кобальта сопровождается формированием сплавленной порошковой структуры с высоко развитым рельефом. Основными компонентами матрицы порошкового покрытия выступают кобальт, хром, никель, железо, молибден (элемент эродирующего электрода) и углерод (составной компонент газовой атмосферы плазмотрона). В процессе осаждения порошка в высокотемпературном плазменном потоке исходный материал претерпел ряд фазовых превращений, после которых в составе плазменно-детонационных покрытий было обнаружено наличие твердого раствора замещения кобальта и интерметаллидного соединения CoCr. Следует также отметить, что в процессе осаждения порошка удалось сформировать сильно развитую переходную область “покрытие-подложка” с сильно уплотненным покрытием вблизи этой зоны. Термическая модификация покрытий высокоскоростной плазменной струей приводит к уменьшению рельефности поверхности за счет расплавления различных неоднородностей и заполнения жидким материалом впадин на поверхности. Обнаружено также уменьшение пористости приповерхностных

слоев путем локального насыщения и одно-временного заполнения пор атомами молибдена.

Считаем, что именно изменение элементного и фазового состава (появление оксидных пленок молибдена на поверхности), уменьшение пористости и рельефности поверхности в процессе термической обработки потоками высокоскоростной импульсно-плазменной струи приводит к повышению нано- и микро-твердости, а также стойкости покрытий к износу и воздействию агрессивных сред.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, в обзоре показано, что нанесение порошковых покрытий на основе Ni-Cr и Co-Cr с различными добавками (Si, В, Fe, W, Mo) приводит к формированию многофазных плотных покрытий. Повторное оплавление поверхностного (или приповерхностного) слоя покрытий приводит к перераспределению элементов, составляющих покрытие и подложку, более плотному и равномерному распределению микро- и нано-твердости (без пор), насыщению поверхностного слоя из эродирующего электрода такими элементами Mo и W, повышению коррозионной стойкости в растворе NaCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также увеличению стойкости к износу при трении в техническом вазелине как за счет фазовых преобразований, так и образования оксидов Mo на поверхности покрытий. Поэтому покрытия из Ni-Cr и Co-Cr можно использовать для защиты запорной арматуры, изделий, работающих в агрессивных средах, а данные технологии можно рекомендовать для внедрения в промышленность.

## БЛАГОДАРНОСТИ:

Работа была выполнена при финансовой поддержке проекта № 3078 УНТЦ, а также проекта “Наноматериалы, нанопленки, наносистемы, новые физические принципы получения нанопленок, нанотехнологий и покрытий с помощью ионных, плазменных и электронных потоков” НАН Украины.

Авторы признательны сотрудникам СИМП А.Г. Бойко, А.Д. Михалеву, Ю.А. Кравченко, В.С. Кшнякину, а также

В.Н. Радзиевскому и Г.Г. Ткаченко (концерн “Укрросметалл”); С.Н. Дубу (институт сверхтвердых материалов НАН Украины); Ю.Н. Тюрину, О. Колисниченко (О.Е. Патона институт электросварки НАН Украины) за помощь в измерении и обсуждении отдельных результатов данного обзора. За поддержку данной работы авторы также благодарны Seiji Kuroda, Naoki Kishimoto (Tsukuba, Japan); Prof. P. Misaelides (Tessaloniki, Greece); Prof. Zhao (Beijing, China).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Свистунова Т.В. Коррозионностойкие сплавы для сред особо высокой агрессивности// МИТОМ.– 2005. – № 8. – С. 36-42.
2. Friend W.Z. Corrosion of nickel and alloys. – New-York: Wiley, 1980. – 459 p.
3. Шиемнев А.П., Свистунова Г.В. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы// Справочник.– М.: Интернет инжиниринг, 2000. – 232 с.
4. Misaelides P., Hatzidimitou A., Noli F., Pogrebnyak A.D., Tyurin Yu.N., Kosionidis S. Preparation, characterization and corrosion behavior of protection coatings on stainless steel deposited by plasma detonation// Surf. and Coat. Tech. – 2004. – Vol. 180-181. – P. 290-296.
5. Pogrebnyak A.D., Vasyliuk V.V., Alontseva D.L., Kravchenko Yu.A., Rusimov Sh.M., Tyurin Yu.N. The effect of electron beam fusion on the structure and properties of plasma jet sprayed nickel alloy coatings //Tech. Phys.Lett. – 2004. – Vol. 30, № 2. – P. 164-167.
6. Pogrebnyak A.D., Kul'ment'eva O.P., Kshnyakin V.S., Tyurin Yu.N., Kobzev A.P., Kuroda S., Ivanov Yu.F. Physical-chemical state of stainless steel 316L coatings deposited on low-carbon steel SS-400 substrate //Fisika Metallov I Metallovedeniye. – 2004. –Vol. 47, № 5. – P. 44-52.
7. 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.
8. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Импульсно-плазменная модификация свойств поверхности и нанесение покрытий// Успехи физики металлов – 2003. – Т. 4, № 1. – С. 1-72.
9. Pogrebnyak A.D., Vasyliuk V.V., Kravchenko Yu.A., Kul'ment'eva O.P., Alontseva D.L., Rusimov Sh.M., Tyurin Yu.N., Bondarev A.A.

- Duplex treatment of nickel alloy deposited on steel 3 substrate// Treniye I Iznos, Friction and Wear. – 2004. – Vol. 25, № 1.– P. 71-78.
10. Pogrebnjak A.D., Bazyl' E.A., Sviridenko N.V. Effect of irradiation by electron and ion beams on physical-mechanical properties of titanium alloys// Uspekhi Fiziki Metallov.- 2004. - Vol. 5. - P. 257-281.
  11. Pogrebnjak A.D., Kravchenko Yu.A., Vasyliuk V.V., Alontseva D.L., Rusimov Sh.M., Ponnaryadov V.V. Structure and properties of powder coating on Ni base after melting of its surface by concentrated energy flows//Fizika I Khimiya Obrabotki materialov. – 2005. – № 11. – P. 35-41.
  12. Tyurin Yu.N., Zhadkevich M., Babaev A.B., Pogrebnjak A.D., Kolisnichenko O.V., Likhachiov E.I. Plasma-detonation deposition and melting of coatings//Welding and metallurgy problems and relative technologies//Proc. Inter. Sci. Conf. IX., Tbilisi. – 2004. – P. 50-64.
  13. Tyurin Yu.N., Zhadkevich M., Pogrebnjak 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.
  14. Tyurin Yu.N., Zhadkevich M., Pogrebnjak A.D. Complex modification of tool surface//Availability and Repairing of Machines. Reposts. Oriol. – 2004. – P. 112-119.
  15. Tyurin Yu.N., Zhadkevich M. Experience in application of plasma technologies for tool and machine sites hardening//Mir Tekhniki I tekhnologhii. – 2005. – № 1. – P. 24-26.
  16. Oliver W.C., Pharr G.M. //J. Matter. Res. – 1992. – Vol. 7, № 6. – P. 1564-1583.
  17. Новиков И.И., Розин К.Н. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. – М.: Металлургия, 1990. – 357 с.
  18. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгеновская и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 631 с.
  19. Валяев А.Н., Погребняк А.Д., Кишимото Н., Ладисев В.С. Модификация свойств материалов и синтез тонких пленок при облучении интенсивными электронными и ионными лучами. – Усть-Каменогорск: ВКТУ, 2000. – 345 с.
  20. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. – Москва: МГУ, 2005. – 640 с.
  21. Tyurin Yu.N., Pogrebnjak A.D. Advanced in the development of Technologies and Equipment for Coating deposition//Surf. and Coat. Tech. – 1999. – Vol. III. – P. 269-275.
  22. Kuroda S. Properties and Characterization of Thermal Sprayed Coatings a Review of Recent Research Progress//Proceed. of the 15 Inter. Thermal Spray Conference. – Nice (France). – 1998. – P. 539-550.
  23. Pogrebnjak A.D., Kravchenko Yu.A., Vasylyuk V.V., Tyurin Yu.N., Alontseva D.L.//Structure and Properties of Hybrid Coatings 7<sup>th</sup> CMM Proceed. – Tomsk (Russia). – 2004. – P. 417-422.
  24. Дуб С.Н., Новиков Н.В. Испытания твердых тел на твердость // Сверхтвердые материалы. – 2004. – № 6. – С. 16-33.
  25. Чеповецкий И.Х. Триботехнология формирования поверхностей. – К.: Наукова думка, 1989. – 256 с.
  26. Марков А.Б., Ротштейн В.П. Термический и деформационно-волновой механизм упрочнения углеродистой стали при воздействии высокоэнергетического сильнофокусированного электронного пучка // ФХОМ. – 1997. – № 6. – С. 37-41.
  27. Русаков В.С. Мессбауровская спектроскопия локально неоднородных систем// Алматы: ИЯФНЦ РК. – 2000. – С.430.
  28. Колисниченко О.В. Формирование модифицированных слоев при плазменно-детонационной обработке углеродистых сталей: Автореф. дис. канд. т. наук. – Институт электросварки О.Е. Патона, 2003. – 20 с.
  29. Зверев А.И., Шаривкер С.Ю., Астахов Е.А. Детонационное напыление покрытий. – Л.: Судостроение. – 1979. – 178 с.
  30. Погребняк А.Д., Понарядов В.В., Кравченко Ю.А., Рузимов Ш.М. Особенности структуры и физико-механических свойств гибридных и комбинированных покрытий// Физическая инженерия поверхности. – 2004. – Т. 1, № 3-4. – С. 210-232.
  31. Рыкалин Н.Н., Зуев И.В., Углов А.А. Основы электронно-лучевой обработки металлов. – М.: Машиностроение. – 1978. – 456 с.
  32. Власенко Н.В. и др. Восстановление изнашиваемых деталей тонкослойными покрытиями. – К.: Вища школа. – 1988. – 225 с.
  33. Pogrebnjak A.D., Sokolov S.V., Bazyl E.A., Sviridenko N.V., Kobzev A.P. Effect of Fe and Zr Ion Implantation and High Current Electron

- Irradiation treatment on Chemical and Mechanical properties of Ti-V-Al Alloys//*Jour. of Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87, № 5. – P. 2142-2148.
34. Pogrebnjak A.D., Bratushka S.N., Boyko V.I. et.al A Review of Mixing Processes in Ta/Fe systems treated by High Current Electron Beams//*Nucl. Instrum. and Meth.* – 1998. – Vol. 145. – P. 373-390.
35. Прохоренкова Н.В., Алонцева Д.Л., Погребняк А.Д., Ерболатулы Д. Воздействие дуплексной обработки на структуру и свойства поверхности стали 3// *Вестник СумДУ.* – 2005. – № 8 (80). – С. 98-103.
36. Погребняк А.Д., Василюк В.В., Алонцева Д.Л. и др. Изменения физико-химических и механических свойств порошковых покрытий на основе Ni до и после воздействия концентрированными потоками энергии//*Металлофизика и новейшие технологии.* – 2006. – В. 1. – С. 83-104.
37. Погребняк А.Д., Кульментьева О.П., Курода Сейджи Влияние импульсной плазменной обработки и обработки сильноточным электронным пучком на структуру и свойства покрытий на основе никеля// *Поверхность (в печати).* – 2006.

**ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ Ni-Cr І Co-Cr ПІСЛЯ ОБРОБКИ КОНЦЕНТРОВАНИМИ ПОТОКАМИ ЕНЕРГІЇ**

**А.Д. Погребняк, Ш.М. Рузимов, О.П. Кульментьева, В.С. Русаков, Д.Л. Алонцева, К.А. Дядюра, В.В. Понарядов**

Представлено огляд результатів авторів, отриманих у декількох серіях досліджень на захисних покриттях на основі Ni-Cr і Co-Cr (ПГАН-33; ПГ-10Н-01; ПГ-19Н-01 і АН-35), нанесених на конструкційну сталь 3, товщиною від (50 до 300) мкм за допомогою високошвидкісного плазмового і супершвидкісного струменя. Потім частина зразків була оброблена потужнострумним електронним пучком (СЭП) або плазмовим струменем у режимі повного або часткового плавлення покриття. Для аналізу були використані методи: SEM з мікроаналізом, два види XRD, мессбауерівська спектроскопія (МС) і конверсійна електронна мессбауерівська спектроскопія (СЕМС), а також тести на нано- і мікротвердість, знос, корозійну стійкість і адгезію. Виявлено формування  $FeNi_3$ ;  $Fe_{0,64}Ni_{0,36}$ ;  $Ni_3B$ ;  $Ni_{71,58}Cr_{15,41}Fe_{7,75}$  – фаз.

У процесі осадження (нанесення) покриття на основі Co-Cr (АН-35) у структурі покриття відбуваються фазові перетворення: утворюється  $\alpha(f_{cc})$  і  $\beta(h_{cp})$  кобальт, а також  $Co_{60}Cr_{40}$  фаза. Додаткове оплавлення плазмовим струменем покриття приводить до утворення в поверхневому шарі  $Mo_2$ ,  $Mo_4O_{11}$ , а концентрація CoCr близько 5% (зменшується). Виявлено зменшення зносу майже на порядок, підвищення мікро- і нанотвердості, і корозійної стійкості в агресивному середовищі.

**CHARACTERISTICS AND PROPERTIES OF PROTECTING COATINGS BASED ON Ni-Cr AND Co-Cr AFTER CONCENTRATED ENERGY FLOW PROCESSING**

**A.D. Pogrebnjak, Sh.M. Rusimov, O.P. Kul'ment'eva, V.S. Rusakov, D.L. Alontseva, K.A. Djadura, V.V. Ponaryadov**

The review of results obtained by the authors in a series of studies of protective coatings based on Ni-Cr and Co-Cr (PGAN-33, PG-10N-01, PG-19N-01 and AN-35) of 50 to 300mm thickness, which were deposited on a structural steel 3 using a high-rate plasma and super-high-rate plasma jet, is presented. A part of the samples was processed by high-current electron beam (HCEB) or the plasma jet until full or partial coating melting. SEM with micro-analysis, two types of XRD, Mössbauer spectroscopy, conversion electron Mössbauer spectroscopy, as well as tests for nano- and micro-hardness, wear, corrosion resistance and adhesion were applied. We found the formation of phases  $FeNi_3$ ,  $Fe_{0,64}Ni_{0,36}$ ,  $Ni_3B$ ,  $Ni_{71,58}Cr_{15,41}Fe_{7,75}$ .

While depositing the coatings based on Co-Cr (AN-35) we found phase transformations in their structure: the formation of  $\alpha(f_{cc})$  and  $\beta(h_{cp})$  cobalt and  $Co_{60}Cr_{40}$  phases. Additional melting resulted in formation of  $MoO_2$  and  $Mo_4O_{11}$ , the concentration of CoCr decreasing to about 5%. Also we found a decrease in wear reaching about an order of the magnitude, the increased micro-, nano-hardness and corrosion resistance in aggressive media.