

УДК 621.793.7:621.762

СРАВНЕНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ ИЗ САМОФЛЮСУЮЩИХСЯ И НЕСАМОФЛЮСУЮЩИХСЯ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ СТАЛЕЙ АУСТЕНИТНОГО КЛАССА, НАНЕСЕННЫХ ПЛАЗМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

А. Ф. ПАНТЕЛЕЕНКО

*Белорусский национальный технический университет,
г. Минск*

Доказана эффективность раскисления оксидных пленок на поверхности образцов для плазменного напыления флюсующими элементами (в первую очередь бором и кремнием). Приведены результаты исследования адгезионных характеристик плазменно-напыленных покрытий из диффузионно-легированных частиц порошка на основе аустенитных сталей. Показан эффект влияния бора на прочность сцепления напыленных покрытий с основой и их увеличение с 86 до 116 МПа. При дальнейшей обработке высококонцентрированными источниками энергии (лазерным лучом) происходит возрастание адгезии полученных покрытий со 116 до 135 МПа.

Ключевые слова: диффузионное легирование, порошок на основе сталей аустенитного класса, плазменное напыление, адгезионная прочность.

ADHESIVE PROPERTY COMPARISON OF COATINGS MADE OF SELF-FLUXING AND NON-SELF-FLUXING POWDERS BASED ON AUSTENITIC GRADE STEEL APPLIED BY PLASMA SPRAYING

A. F. PANTELEYENKO

Belarusian National Technical University, Minsk

The deoxidation efficiency of oxide films on the sample surface has been proved for plasma spraying with fluxing elements (primarily boron and silicon). The adhesion characteristic study results of plasma-sprayed coating made of diffusion-alloyed powder particles based on austenitic steel are presented. The boron effect on the adhesion strength of sprayed coatings with a base and their increase from 86 to 116 MPa are shown. Upon further processing with highly concentrated power sources (laser beam), the obtained coatings adhesion increases from 116 to 135 MPa.

Keywords: diffusion alloying, powder based on austenitic steel, plasma spraying, adhesive strength.

Введение

Как отмечается во многих литературных источниках [1]–[4], напыленные газотермические покрытия, в том числе плазменные, имеют слабое сцепление с основой и пониженные адгезионные и когезионные свойства по сравнению с наплавленными покрытиями. Это вызвано повышенной пористостью напыленных покрытий, наличием оксидных пленок на поверхности основы, а также тем, что сцепляемость покрытия с основой обеспечивается преимущественно за счет сил механического сцепления (Ван-дер-Ваальса), при которых отсутствуют прочные и надежные химические, ионные, ковалентные или металлические (как в случае наплавки) силы взаимодействия материала покрытия с материалом основы.

Если рассматривать непосредственно покрытие, то его когезионная прочность σ_k зависит как от прочности частиц, так и от прочности межчастичных границ. Причем, как показывает практика, при когезионном характере разрушение покрытий в большинстве случаев проходит по межчастичным и межслойным границам (в случае многослойного напыления). Это объясняется наличием хрупких оксидных пленок по поверхности частиц и преимущественной локализацией пор. Аналогичное негативное влияние на адгезию покрытия с основой происходит со стороны оксидов на поверхности основы.

В настоящее время основными направлениями улучшения адгезионных и когезионных характеристик газотермических покрытий являются следующие:

1) травление; специальная подготовка поверхности, направленная на увеличение площади и рельефа контакта покрытия с основой (нарезание на основе специальной «рваной» резьбы, создание рельефа основы песко- или дробеструйной обработкой, электроискровой обработкой) [1], [3], [5];

2) увеличение кинетико-энергетических параметров струи с напыляемым материалом (например, применение вместо газопламенного детонационного напыления, вместо обычной металлизации гиперзвуковой металлизацией). В первом случае отмечается увеличение прочности сцепления (адгезии) покрытия с 50 до 60–70 МПа. Увеличение скорости потока при металлизации до 1000 м/с [6], [7] также позволяет повысить адгезию на 37 % при одновременном уменьшении пористости, и, следовательно, улучшении когезионных свойств;

3) термическая или химическая активация (подогрев), нанесение специальных подслоев (фосфатных и др.), в том числе, например, никель-алюминиевых, обеспечивающих химические реакции с экзотермическими эффектами материала подслоя с материалами покрытия и основы. Важной функцией материалов подслоев является обеспечение более плавного перехода коэффициентов линейного расширения и напряжения в покрытии во избежание отслоения покрытия от основы [3], [4];

4) обработка напыленных покрытий высококонцентрированными потоками энергии (непрерывной и импульсной плазмой с оплавлением, оплавление лазерным, электронным лучами [3], [5], [8] и др.) и уменьшение в результате пористости покрытий, активизация диффузионных процессов. Как отмечается в [8], уменьшение пористости на границе «покрытие – подложка» увеличивает площадь фактического контакта материалов покрытия и основы и повышает адгезионную прочность.

Как известно [3], [8], адгезионный контакт «металлическое покрытие – основа» реализуется в виде трех основных стадий:

- физический контакт;
- активация поверхности контакта «покрытие – основа»;
- химическое (металлургическое) взаимодействие материалов покрытия и основы.

При этом наиболее медленной (лимитирующей весь процесс) является стадия активации поверхности основы [8].

В [9] применительно к пайке отмечаются три следующих стадии процесса: 1 – физический контакт, заключающийся в смачивании расплавом припоя основного металла; 2 – химическое взаимодействие расплава припоя с основой, образование прочных связей, диффузионные процессы; 3 – кристаллизация.

В связи с этим важнейшим направлением повышения адгезии и когезии является раскисление оксидов как на поверхности основы, так и в зоне межчастичных контактов, т. е. активация взаимодействующих поверхностей. Относительно технологии сварки известно применение раскисления металла сварочной ванны и удаление химическим путем в шлак оксидов, прежде всего оксида железа марганцем, кремнием, титаном, алюминием [10]. В полной мере это справедливо и для родственных сварке наплавочных технологий.

В [11] отмечается, что в самофлюсующихся сплавах в качестве основных легирующих и раскисляющих элементов применяются Cr, C, B, Si, Ni. Такой элементный состав самофлюсующихся сплавов обеспечивает без применения дополнительных флюсов и защитных сред пониженную температуру плавления, хорошее смачивание наплавляемой поверхности, удаление оксидных пленок и в итоге – прочное соединение (адгезию) покрытия к материалу основы [11].

Аналогичные проблемы удаления окисных пленок и активации поверхности возникают и в процессах пайки [9].

При этом эффективное смачивание и растворение оксидных пленок обеспечивают флюсы, по составу напоминающие сварочные (SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 и др.). Одним из характерных комплексов при раскислении оксидов железа является $2\text{FeO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, который способствует разрушению оксидной пленки и удалению ее в расплав флюса [9].

В [9] особое внимание уделяется применению самофлюсующихся припоев при пайке нержавеющей сталей ввиду наличия на поверхности этих сталей стойких окисных пленок, которые содержат оксиды Cr, Ti, Al, плохо смачиваемые обычным припоем.

При этом отмечается, что наибольшее распространение в составах самофлюсующихся припоев получили B, Si, Li, которые в комплексе, особенно $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, хорошо смачивают поверхность основы и защищают ее от окисления [9].

Механизм процессов раскисления оксидов, протекающий при напылении и наплавке, подобно процессам при пайке, исследован по отношению к самофлюсующимся объемнолегированным сплавам (порошкам) на основе никеля и железа.

Вместе с тем системные исследования о механизме поведения частиц порошка и степени влияния на адгезию и когезию применительно к диффузионно-легированным бором самофлюсующимся порошкам на основе порошка нержавеющей стали отсутствуют.

Поэтому с учетом вышеприведенного анализа было сделано предположение о том, что диффузионное введение бора в поверхность частиц порошка нержавеющей стали позволит радикально воздействовать на лимитирующую стадию активации основы и удалить как межчастичные окислы, так и оксиды на поверхности основы. В результате возрастет как когезия, так и адгезия.

При дополнительной высокоэнергетической обработке плазменных покрытий равномерно распределенные в покрытии борсодержащие фазы предположительно будут оказывать дополнительное рафинирующее (раскисляющее) воздействие.

Таким образом, целью данной работы является сравнение адгезионно-когезионных характеристик плазменно-напыленных покрытий из самофлюсующихся и несамофлюсующихся порошковых материалов на основе сталей аустенитного класса.

Исходные материалы: 1) порошок из стали аустенитного класса ПР-Х18Н9; 2) порошок из стали аустенитного класса ПР-Х18Н9 диффузионно-легированный бором в течение трех часов.

Технология приготовления образцов. Испытания прочности сцепления покрытия с основой проводили согласно [5], [7]. Схема образца для проведения испытания на прочность сцепления представлена на рис. 1. Основа (верхняя часть образца) 1 диаметром 20 мм, в центральное отверстие которой устанавливается штифт 2 диаметром 2 мм. Причем штифт устанавливается так, чтобы поверхности основы и штифта находились заподлицо. Для исключения выпадения штифта из образца во время напыления и транспортировки он фиксируется винтом 3. Размеры основы и штифта (20 и 2 мм) были выбраны согласно рекомендациям [5]. Штифты были изготовлены из стали марки Ст3. Общая схема образца для испытания адгезии представлена на рис. 1.

Для активации поверхности образцов перед нанесением плазменных покрытий рабочая поверхность подвергалась абразивно-струйной обработке корундом при рабочем давлении сжатого воздуха 0,6 МПа.

Нанесение покрытий из аустенитного порошка ПР-Х18Н9 осуществлялось на установке УПУ-ЗД при следующих параметрах: $I = 350$ А; $U = 65-70$ В; плазмообразующий газ – азот; дистанция напыления $L = 100$ мм; толщина нанесения слоя – 0,4–0,5 мм. Лазерную обработку напыленных покрытий выполняли на установке Комета-2 на следующих режимах: мощность лазера $P = 1$ кВт, удельная энергия $E = 150$ Дж/мм². Для испытаний было напылено 15 образцов (пять образцов с напылением исходного порошка ПР-Х18Н9; пять образцов с напылением диффузионно-легированного порошка ПР-Х18Н9 и пять образцов с напылением диффузионно-легированного порошка ПР-Х18Н9 с дополнительной обработкой лазерным лучом).

Прочность сцепления покрытия с основой определяли как отношение максимального усилия, при котором происходит отрыв покрытия к площади торца штифта. Применение конического штифта обусловлено тем, что в данном случае на экспериментальные данные не влияет сила трения между сопрягаемыми поверхностями штифта 2 и основы 1, а плотное прилегание этих поверхностей исключает зазор и затекание материала покрытия между поверхностями, что увеличивает корректность полученных результатов.

Испытания проводились на разрывной машине GALDABINI QUASAR 50 (максимальная разрывная нагрузка 50 кН) с применением программного обеспечения GRAPH WORK 6.

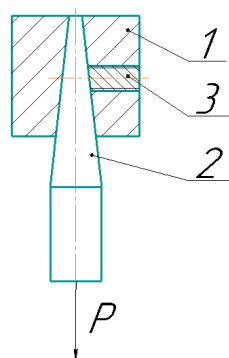


Рис. 1. Образец для проведения испытания прочности сцепления покрытия с подложкой

Для обеспечения соосности при проведении испытаний была изготовлена центрирующая оправка. Это также позволило устранить возможные напряжения сдвига и изгиба.

Результаты испытания прочности сцепления плазменно-напыленных покрытий из аустенитного порошка ПР-Х18Н9 представлены в табл. 1–3 и на рис. 2.

Таблица 1

Результаты испытания прочности сцепления плазменно-напыленных покрытий из аустенитного порошка ПР-Х18Н9

Номер образца	Толщина слоя, мм	Усилие разрыва, кН	Предел прочности покрытия, МПа
1	0,4–0,5	0,299	95,22
2	0,4–0,5	0,272	86,62
3	0,4–0,5	0,241	76,75
4	0,4–0,5	0,266	84,71
5	0,4–0,5	0,275	87,58
Среднее значение	0,4–0,5	0,271	86,17

Таблица 2

Результаты испытания прочности сцепления плазменно-напыленных покрытий из диффузионно-легированного аустенитного порошка ПР-Х18Н9

Номер образца	Толщина слоя, мм	Усилие разрыва, кН	Предел прочности покрытия, МПа
6	0,4–0,5	0,369	117,52
7	0,4–0,5	0,352	112,1
8	0,4–0,5	0,365	116,24
9	0,4–0,5	0,363	115,61
10	0,4–0,5	0,378	107,32
Среднее значение	0,4–0,5	0,365	116,37

Таблица 3

Результаты испытания прочности сцепления плазменно-напыленных покрытий из диффузионно-легированного аустенитного порошка ПР-Х18Н9 с дополнительной лазерной обработкой

Номер образца	Толщина слоя, мм	Усилие разрыва, кН	Предел прочности покрытия, МПа
11	0,4–0,5	0,432	137,58
12	0,4–0,5	0,420	133,76
13	0,4–0,5	0,418	133,12
14	0,4–0,5	0,425	135,35
15	0,4–0,5	0,428	136,31
Среднее значение	0,4–0,5	0,424	135,22

Более наглядно результаты испытаний представлены на гистограмме (рис. 2).

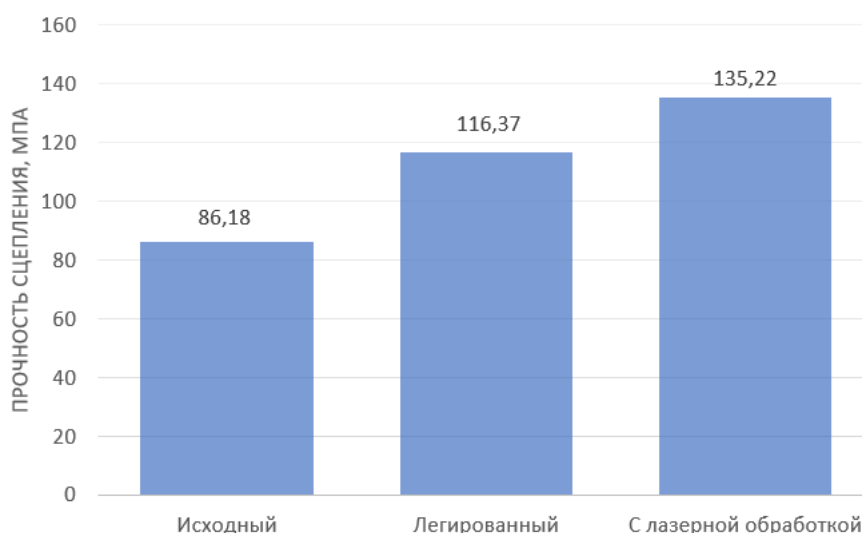


Рис. 2. Прочность сцепления покрытия с подложкой

Установлено, что полученные результаты коррелируют с литературными данными, согласно которым оксиды типа $(Cr, Ni, Fe)_xO_y$ приводят к снижению адгезии. Как правило, разрушение происходит по границе «основа – подложка», т. е. по адгезионному механизму.

Следует отметить, что в результате проведения испытаний для определения прочности сцепления все 15 образцов (из исходного материала, из диффузионно-легированного материала и образцы с дополнительной лазерной обработкой) разрушались по механизму адгезионного разрушения, т. е. само покрытие оставалось целым, а происходил отрыв штифта от материала покрытия.

Заключение

Таким образом, проведенные в рамках данной статьи исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Среди существующих в настоящее время основных направлений повышения адгезионно-когезионных характеристик напыленных покрытий (травление, нарезание «рваной» резьбы, дробе- и пескоструйная, электроискровая обработка, увеличение кинетико-энергетических параметров струи, например, при гиперзвуковой металлизации, химическая и термическая активация, обработка высококонцентрированными потоками энергии и др.) раскисление оксидных пленок флюсующими элементами (в первую очередь бором и кремнием) является одним из наиболее эффективных активаций поверхности основы и слоев напыляемого покрытия. При этом анализ основных стадий формирования различных покрытий газотермическим напылением, сваркой-наплавкой, пайкой выявил общую закономерность: наиболее медленной (лимитирующей) в процессе формирования покрытий стадией является активация поверхности, включающая прежде всего удаление оксидных пленок.

2. Как показывают проведенные микрорентгеноспектральные исследования, уже в процессе нахождения (полета) диффузионно-легированного бором частиц стали ПР-Х18Н9 на их поверхности формируется тонкая стекловидная защитная пленка, включающая боросиликаты типа $B_2O_3 \cdot SiO_2$, чего не наблюдается на исходном порошке (там имеются стойкие оксиды Cr, Ni, Fe) [12].

3. При формировании покрытий плазменным напылением бор активирует поверхность межчастичных контактов и основы, удаляя оксиды на поверхность в виде шлаковой пленки [12], [13], в результате чего возрастает когезионно-адгезионная прочность покрытий с 86 до 116 МПа.

4. В процессе последующей лазерной высокоэнергетической обработки сохраняющийся в виде избыточных боридов в покрытии бор оказывает дополнительное флюсующее (раскисляющее) действие на сохранившиеся в покрытии оксиды, вследствие чего (а также благодаря частичному оплавлению некоторых зон покрытия) пористость снижается с 9,59 до 1,44 % и возрастают адгезионно-когезионные характеристики [12], [13], в первую очередь адгезия со 116 до 135 МПа.

Литература

1. The 2016 Thermal Spray Roadmap / Vardelle, A. [et al.] // Journal of Thermal Spray Technology. – 2016. – No. 25 (8). – P. 1376–1440. – DOI:10.1007/s11666-016-0473-x.
2. Global Thermal Spray Market—Segmented by Product Type, By End-User Industry, and Geography—Trends and Forecasts (2015–2020), Mordor Intelligence, May 2016.
3. Ильющенко, А. Ф. Формирование износостойких плазменных покрытий на основе композиционных самосмазывающихся материалов / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, А. И. Шевцов ; под общ. ред. А. Ф. Ильющенко. – Минск : Бестпринт, 2005. – 253 с.
4. Куприянов, И. Л. Газотермические покрытия с повышенной прочностью сцепления / И. Л. Куприянов. – Минск : Наука, 1990. – 254 с.
5. Методы исследований материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий / Л. И. Тушинский [и др.]. – М. : Мир, 2004. – 384 с.

6. Коробов, Ю. С. Анализ свойств газотермических покрытий. Ч. 2. Оценка параметров покрытий / Ю. С. Коробов. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 92 с.
7. Сравнительный анализ физико-механических свойств покрытий, нанесенных способами электродуговой и гиперзвуковой металлизации / М. А. Белоцерковский [и др.] // Механика машин, механизмов и материалов. – 2019. – № 4 (49). – С. 48–54.
8. Пантелеенко, Ф. И. Формирование многофункциональных плазменных покрытий на основе керамических материалов / Ф. И. Пантелеенко, В. А. Оковитый. – Минск : БНТУ, 2019. – 231 с.
9. Петрунин, И. Е. Физико-химические процессы при пайке / И. Е. Петрунин. – М. : Высш. шк., 1972. – 280 с.
10. Шелег, В. К. Сварка металлов плавлением / В. К. Шелег, К. Е. Белявин. – Минск : Белавтотракторостроение, 2004. – 432 с.
11. Пантелеенко, Ф. И. Самофлюсующиеся диффузионно-легированные порошки на железной основе и защитные покрытия из них / Ф. И. Пантелеенко. – Минск : Технопринт, 2001. – 300 с.
12. Пантелеенко, А. Ф. Композиционные покрытия, полученные высокоэнергетическими методами / А. Ф. Пантелеенко, О. Г. Девойно // Перспективные материалы и технологии : монография / под ред. В. В. Клубовича. – Витебск : Изд-во ВГТУ, 2013. – Гл. 28. – С. 587–607.
13. Coating materials characteristics for plasma treatment of metals, obtained through diffusion doping of powders based on austenite class steels / F. I. Pantsialeynka [et al.] // Key Engineering Materials 843, 2020. – P. 141–146. – Mode of access: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.843.141>.

Получено 21.05.2020 г.