

УДК 669.112.224.84/546.261+271.87

**В. Е. ПАНАРИН¹, С. М. ЗАХАРОВ¹, О. А. ШМАТКО¹, В. М. КИСЕЛЬ²,
А. Е. ТЕРЕНТЬЕВ²**¹ *Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины*² *Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАН Украины***ПЛАЗМЕННОЕ ПОКРЫТИЕ ИЗ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА
КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Fe-TiB₂-CrB₂**

Методом плазменного напыления получены покрытия из порошка эвтектического сплава на основе железа, упрочненного тугоплавкими боридами (TiB₂-CrB₂). Показано, что в покрытии образуются области с колониальной структурой, присущей литому состоянию, и структурой тонкого конгломерата фаз. Структурное превращение, в соответствии с теорией эвтектической кристаллизации, впервые предложенной академиком А. А. Бочваром, связано с изменением механизма кристаллизации, происходящее при достижении некоторой критической скорости охлаждения. Оба механизма эвтектической кристаллизации предполагают реализацию двух механизмов упрочнения: композиционного и дисперсионного, соответственно, в различных областях полученного покрытия. Изменяя размер фракции напыляемого порошка и режимы напыления можно изменять соотношения этих областей и, следовательно, свойства напыляемых покрытий.

Ключевые слова: покрытие, плазма, эвтектические порошки, железная основа, бориды, дисперсионное и композиционное упрочнение.

Введение

Развитие современной авиа-космической техники невозможно без создания новейших материалов, способных работать в сложных условиях одновременного действия ряда разрушающих факторов, таких как высокие температуры, износ, усталость, окисление, коррозия, эрозия и др. [1]. Традиционно используемые конструкционные материалы и сплавы не могут эффективно противостоять разрушению в процессе такой сложной работы и сохранять первоначальный уровень свойств, заложенный проектировщиками, даже если они характеризуются высокой термодинамической стабильностью. Активация диффузионных процессов при эксплуатации, возникновение синергетического эффекта разрушающих факторов, неизбежно приводят к деградации структуры и состава сплавов, что вызывает снижение свойств и, как следствие, преждевременный отказ элементов конструкции [1, 2]. Закладывание конструкторами превышения расчетных норм свойств из соображений повышения надежности, например, избыточной прочности, приводит к повышению веса конструкций, что для «летающей» техники мало приемлемо. Поэтому, во всех странах, производящих летательные аппараты, непрерывно проводятся поиски перспективных путей создания новых материалов, принципов их формирования, учет процессов, происходящих при эксплуатации, технологий получения.

1. Теоретическая часть

В настоящей работе для создания функционального покрытия с широким диапазоном свойств предложен принцип использования эвтектической реакции кристаллизации, которая, в частности, реализуется в квазитройной системе на основе железа с тугоплавкими кристаллами фаз внедрения – (Ti,Cr)B₂. Такой эвтектический сплав представляет собой естественный композиционный материал, т.е. сочетает в себе две фазы, резко отличающиеся между собой по свойствам: мягкая, пластичная металлическая матрица, в которой равномерно распределены твердые, тугоплавкие, прочные, но хрупкие кристаллы (Ti,Cr)B₂. Важным является то, что эвтектическая кристаллизация определяет отсутствие химического взаимодействия на границе раздела фаз [3], что обеспечивает сохранение исходных свойств этих фаз в композите. Отсюда вытекает, что свойства сплава, в процессе эксплуатации, в целом будут сохраняться.

Процесс эвтектической кристаллизации в указанной системе происходит следующим образом [4]. В переохлажденном расплаве первыми зарождаются и прорастают в жидкость кристаллы фаз внедрения, формируя монокристаллический сильно разветвленный каркас в пределах эвтектической колонии. Поскольку фронт кристаллизации металлической матрицы сплава является ведомым, т.е. несколько отстает от фронта кристаллизации фазы

внедрения, эта металлическая матрица заполняет пространство между кристаллами фазы внедрения. Так формируется композиция, в которой основную нагрузку несет прочный, упругий, твердый каркас из фазы внедрения, а пластичная матрица передает и перераспределяет напряжения между отдельными ветвями этого каркаса.

В соответствии с теорией эвтектической кристаллизации, впервые предложенной А. А. Бочваром [5], каждый эвтектический сплав (для примера возьмем двухкомпонентную систему сплавов) имеет три типа структур, которые соответствуют трем механизмам кристаллизации. При малых скоростях охлаждения зарождение и рост фаз, составляющих эвтектику, происходит независимо друг от друга, в результате чего формируется структура с большими кристаллами, названная А. А. Бочваром «структурой грубого конгломерата фаз». В широком диапазоне скоростей охлаждения, превышающих первый случай, вследствие ограничения диффузионной подвижности атомов перед фронтом кристаллизации, механизм кристаллизации меняется. В переохлажденной жидкости первыми выпадают кристаллы фазы, которая зарождает и, впоследствии, ведет эвтектическую кристаллизацию. Эта фаза, которая называется зарождающей и ведущей, формирует сильно разветвленный монокристалл в пределах эвтектической колонии. В нашем случае такой фазой является фаза внедрения $(Ti,Cr)B_2$, она формирует упрочняющий каркас, который воспринимает на себя основную нагрузку. Металлическая составляющая является ведомой фазой, она заполняет пространство между отдельными кристаллами фазы внедрения.

При еще больших скоростях охлаждения механизм кристаллизации опять меняется и происходит независимое зарождение и рост обеих фаз, но, в отличие от первого случая, формируется более дисперсная структура (структура тонкого конгломерата фаз).

2. Экспериментальная часть

Покрyтия эвтектического сплава указанной системы (маркировка - ХТН 23) наносили методом газо-плазменного напыления [6] на подложки из стали Ст. 3. Отобраны порошки фракции 80-100 мкм и 125⁺.

Режимы напыления:

1. Фракция 80-100 мкм; мощность плазмотрона 35 кВт; толщина покрытия 350 мкм;

2. Фракция 125⁺ мкм; мощность плазмотрона 42 кВт; толщина покрытия 400 мкм. Этот режим обычно используется для напыления покрытий из тугоплавких соединений $ZrO_2 + Y_2O_3$.

Внешний вид полученного покрытия и его

структура приведены на рис. 1. Видно, что в структуре покрытия присутствуют две составляющие: нерасплавленные порошинки (рис. 1. б, 1) и области, претерпевшие расплавление при взаимодействии с плазменным потоком и закристаллизовавшиеся на подложке (рис. 1. б, 2). Нерезкие области на фотографии являются выступами и впадинами, возникшими в процессе приготовления шлифа и последующего травления. Поскольку скорость охлаждения порошинок обратно пропорциональна их диаметру, логично предположить, что существует некоторый критический размер порошинок, ниже которого в процессе напыления покрытия, образуются области со структурой тонкого конгломерата фаз, обусловленные изменением механизма эвтектической кристаллизации. Таким образом, можно констатировать, что структура покрытия представляет собой области с исходной структурой порошка (не расплавившиеся частички) с преимущественно композиционным механизмом упрочнения, а также переплавленные области со структурой тонкого конгломерата фаз, с механизмом дисперсионного упрочнения. Изменяя параметры напыления и размер частиц порошка можно менять соотношение объемов этих областей, изменяя тем самым свойства покрытий. Отсюда вытекает необходимость точного определения размера фракций напыляемого порошка и его исходной структуры.

Распределение по размерам, сепарированных ситовым методом частичек исходного порошка (рис. 2), выполнено с помощью лазерного анализатора гранулометрического состава Malvern Mastersizer 2000E, который позволяет измерять размеры частиц в пределах от 0,1 до 1000 мкм. В основу работы прибора положен принцип рассеяния лазерного луча частичками, которые находятся в прозрачной жидкости (дистиллированной воде) в виде суспензии. Отклонение лазерного луча на определенные углы, при прохождении через данную суспензию, фиксируется детекторами и обсчитывается с помощью специального программного обеспечения фирмы Malvern, что позволяет определять не только гранулометрический состав, но и такую морфологическую особенность, как коэффициент сферичности частичек (отношение ширины к длине). Средний размер частичек определен с точностью 1%, коэффициент сферичности ~1.

На рис. 3. показан внешний вид и структура исходного порошка сплава ХТН23, полученного методом распыления струей инертного газа [7]. В структуре порошка хорошо видны плоские эвтектические кристаллы фазы внедрения $(Ti,Cr)B_2$, которые произвольно ориентированы к сечению шлифа и смотрятся в виде тонких иглообразных кристаллов (рис. 3, б).

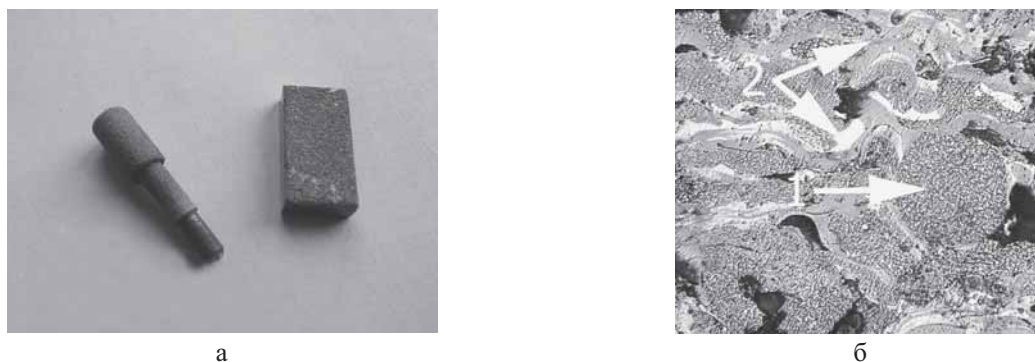


Рис. 1. Внешний вид (а) и структура (б) плазменного покрытия ХТН23 (фракция порошка 80-100 мкм), напыленного на различной форме подложки из стали Ст. 3 для испытаний: 1 – не расплавившаяся порошок; 2 – полностью расплавившиеся и вновь закристаллизовавшиеся на подложке порошок с большой скоростью охлаждения

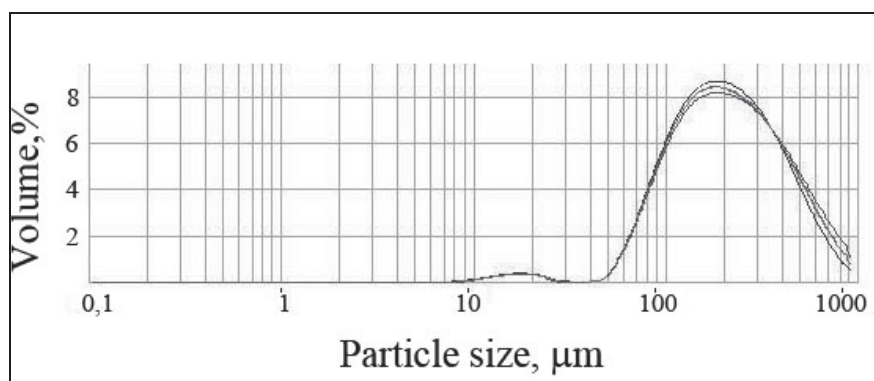


Рис. 2. Распределение по размерам частиц порошка сплава ХТН 23. Три кривые на графике отвечают трем независимым измерениям

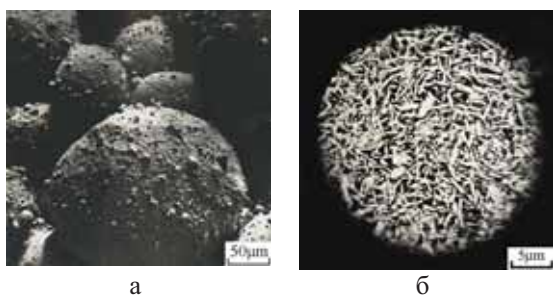


Рис. 3. Внешний вид (а) и структура (б) исходного порошка сплава ХТН23, распыленного струей инертного газа

Фазовый состав порошка, определенный методом рентгеноструктурного анализа, приведен на рис. 4 (χ – фаза, предположительно соединение $(Ti,Cr)B_2$, хотя для более точной идентификации необходимо произвести дополнительную съемку в другом излучении). Из таблицы 1 видно, что фазовый состав порошка зависит от размера порошинок, т.е. от скорости охлаждения [9]. Такую зависимость можно объяснить ограничением диффузионной подвижности атомов перед фронтом кристаллизации порошинки, которая при дальнейшем увеличении

скорости охлаждения может привести к смене механизма эвтектической кристаллизации.

Структура покрытия с более крупной фракцией (125^+ мкм), представленная на рис. 5, показывает, что количество не расплавившихся и размягченных и деформировавшихся на подложке частиц возросло, по сравнению с покрытием фракцией порошка 80-100 мкм. По-видимому, это объясняется необходимостью большей энергии плазменной струи для расплавления более крупных порошинок [8] и, несмотря на увеличение мощности плазматрона с 35 до 42 кВт, этого оказалось недостаточно для сохранения в покрытии соотношения областей с исходной структурой порошка и структурой тонкого конгломерата фаз.

Таблица 1
Фазовый состав порошка сплава ХТН23

№	Марка сплава	Фракция, мкм	Фазовый состав в порядке убывания количества
1	ХТН-23	125^+	$\gamma + \alpha + \alpha' + \chi + TiO$
2	-"	80-100	$\alpha' + \gamma + \gamma' + \chi$

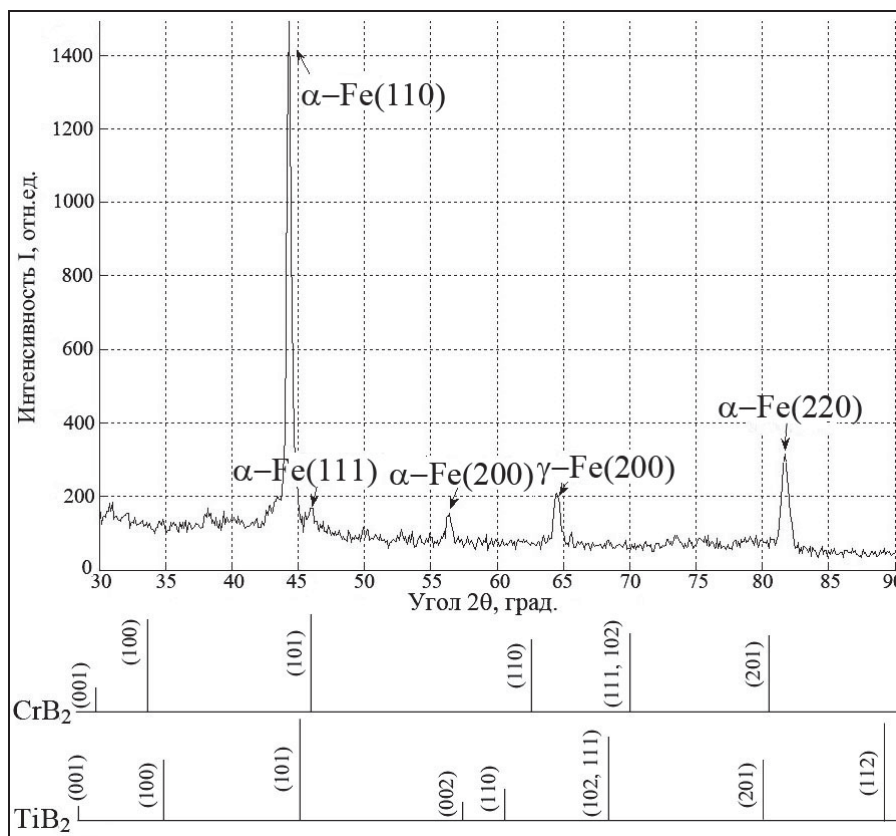


Рис. 4. Дифрактограмма порошка 2 сплава ХТН23, распыленного инертным газом

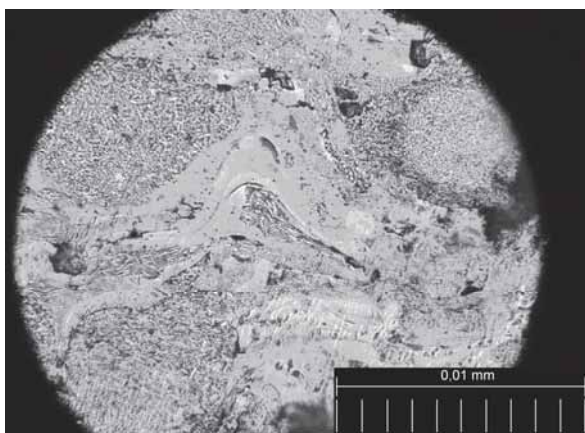


Рис. 5. Структура покрытия, напыленного фракцией 125⁺мкм

Выводы

1. Получены плазменные покрытия из порошка различной фракции эвтектического сплава квазитройной системы Fe- (TiB₂)- (CrB₂).

2. В покрытиях существуют области с исходной колониальной структурой порошка и области со структурой тонкого конгломерата фаз, которые в процессе напыления претерпели расплавление и кристаллизацию на подложке со скоростями выше

критической, при которой происходит изменение механизма эвтектической кристаллизации.

3. Путем изменения размера фракции напыляемого порошка и режимов напыления можно регулировать в покрытии соотношение областей с механизмом композиционного и дисперсионного упрочнения, меняя тем самым его свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейской комиссии, Грант № FP7-NMP-2012-SMALL-6 («Production of Coatings for New Efficient and Clean Coal Power Plant Materials»).

Литература

1. *Поверхневе руйнування та зміцнення матеріалів [Текст] : моногр. / М. Пашечко, М. Чернець, М. Опеляк, Г. Комста. – Львів : Євровіт, 2005. – 384 с.*
2. *Технологическое обеспечение эксплуатационных характеристик деталей ГТД. Лопатки турбины. Ч. 2. [Текст] : моногр. / В. А. Богуслаев, Ф. М. Муравченко, П. Д. Жеманюк и др. – Запорожье : ОА «Мотор Сич», 2007. – 496 с.*
3. *Мирошниченко, И. С. Кристаллизация сплавов эвтектического типа при больших скоростях охлаждения [Текст] / И. С. Мирошниченко // Кристаллизация и фазовые переходы : сб. науч. тр. – Минск : Изд. АН БССР, 1962. – С. 133-145.*

4. Таран, Ю. Н. Структура эвтектических сплавов [Текст] : моногр. / Ю. Н. Таран, В. И. Мазур. – М. : Металлургия, 1978. – 311 с.

5. Бочвар, А. А. Исследование механизма кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа [Текст] : моногр. / А. А. Бочвар. – М. - Л., 1935. – 413 с.

6. Кудинов, В. В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование [Текст] : моногр. / В. В. Кудинов, Г. В. Бобров. – М. : Металлургия, 1992. – 432 с.

7. Ishimaru, Y. Fundamentals and Applications of Powder Metallurgy [Text] : monogr. / Y. Ishimaru. – Tokyo : Gijutsu Shoin Co., Ltd., 1993. – 318 p.

8. Харламов, Ю. А. Влияние скорости капель в момент удара о твердую поверхность на их кристаллизацию [Текст] / Ю. А. Харламов // Порошковая металлургия. – 1991. – № 8. – С. 23-30.

9. Кудинов, В. В. Плазменные покрытия [Текст] : моногр. / В. В. Кудинов. – М. : Наука, 1977. – 184 с.

Поступила в редакцию 5.06.2014, рассмотрена на редколлегии 14.06.2014

Рецензент: д-р техн. наук, заведующий отделом Г. А. Фролов, институт проблем материаловедения им. Н. И. Францевича НАН Украины, Киев.

ПЛАЗМОВЕ ПОКРИТТЯ З ЕВТЕКТИЧНОГО СПЛАВУ КВАЗИПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Fe-TiB₂-CrB₂

В. Є. Панарін, С. М. Захаров, О. А. Шматко, В. М. Кисіль, О. Є. Терентьєв

Методом плазмового напилення отримано покриття з порошку евтектичного сплаву на основі заліза, зміцненого тугоплавкими боридами (TiB₂-CrB₂). Показано, що в покритті утворюються області з колоніальною структурою, притаманною литому стану, і структурою тонкого конгломерату фаз. Структурне перетворення, відповідно до теорії евтектичної кристалізації, уперше запропоновано академіком А. А. Бочваром, пов'язане зі зміною механізму кристалізації, що відбувається при досягненні деякої критичної швидкості охолодження. Обидва механізми евтектичної кристалізації припускають реалізацію двох механізмів зміцнення: композиційного і дисперсійного, відповідно, у різних областях отриманого покриття. Змінюючи розмір фракції порошку, що напилюється та режими напилювання можна змінювати співвідношення цих областей і, отже, властивості напилюваних покриттів.

Ключові слова: покриття, плазма, евтектичні порошки, залізна основа, бориди, дисперсійне і композиційне зміцнення.

PLASMA COATING OF THE EUTECTIC ALLOY QUASITHREEFOLD SYSTEM Fe-TiB₂-CrB₂

V. E. Panarin, S. M. Zakharov, O. A. Shmatko, V. M. Kisel, A. E. Terentiev

The coating of eutectic alloy powder on iron basis with refractory borides (TiB₂-CrB₂) by method a plasma spray was obtained. It is shown that in coatings areas with a colonial structure and thin conglomerate phases structure are formed. Structural transformation, according to the eutectic crystallisation theory, at the first time offered by academician A.A.Bochvar, is connected with change of the crystallisation mechanism, an event at achievement some critical speed of cooling. Both mechanisms eutectic crystallization assume realizations two hardening mechanisms: composite and dispersive, accordingly, in various areas of the obtained coating. Changing the fraction size and deposition parameters of powder it is possible to change a relation between these areas and, hence, property spraying coatings.

Key words: coating, plasma, eutectic powders, iron basis, borides, dispersive and composite hardening.

Панарин Валентин Евгеньевич – д-р техн. наук, ст. науч. сотр., институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: skywork@imp.kiev.ua

Захаров Сергей Михайлович – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: zakharov@imp.kiev.ua

Шматко Олег Анатольевич – д-р техн. наук, проф., институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: shmatko@imp.kiev.ua.

Кисель Вячеслав Михайлович – ст. науч. сотр., институт проблем материаловедения им. Н. И. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: Vyacheslav.kysil@gmail.com.

Терентьев Александр Евгеньевич – науч. сотр., институт проблем материаловедения им. Н. И. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: Terentjev_a@mail.ru.