

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 621.793:539.38

ВЛИЯНИЕ НАНОМОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМОГО ПРИ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКЕ

© 2019 г. А. Н. Черепанов^{а, *}, А. М. Оришич^а, В. Е. Овчаренко^б,
А. Г. Маликов^а, В. О. Дроздов^а, А. П. Пшеничников^б

^аИнститут теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,
630090 Россия, Новосибирск, ул. Институтская, д. 4/1

^бИнститут физики прочности материалов СО РАН, 634055 Россия, Томск, пр. Академический, д. 2/4

*e-mail: ancher@itam.nsc.ru

Поступила в редакцию 15.03.2018 г.

После доработки 28.06.2018 г.

Приведены результаты экспериментального исследования влияния наномодифицирующих добавок на структуру и механические свойства многослойного покрытия при лазерной наплавке композиционного порошка с упрочняющей фазой. В качестве наплавочного материала использовался порошок никелевого самофлюсующегося сплава системы Ni–Cr–B–Si–Fe с упрочняющей фазой из карбида вольфрама, а в качестве модифицирующей добавки – смесь наноразмерных тугоплавких порошков нитрида титана и оксида иттрия, плакированных железом и хромом. Установлено, что наплавленное покрытие представляет собой сложную систему фаз, образовавшихся в процессе плавления и взаимодействия химических элементов подложки и наплавляемой порошковой смеси. Основной составляющей покрытия является соединение никеля с железом и хромом вида Ni₃(Fe, Cr). В процессе плавления происходит частичное растворение упрочняющей фазы, зависящее от концентрации наномодификатора. В рассмотренном случае оптимальное количество модифицирующей добавки, обеспечивающее максимальное повышение твердости и износостойкости композиционных покрытий системы Ni–Cr–B–Si–Fe/WC, составляет 0.1% по массе тугоплавких нанопорошков TiN + Y₂O₃ в композиционном материале.

Ключевые слова: нанопорошки, композиционные материалы, лазерная наплавка, твердость, износостойкость, наномодифицирование

DOI: 10.1134/S0015323019010029

ВВЕДЕНИЕ

Надежность и долговечность работы деталей и механизмов во многом определяется свойствами их поверхностных слоев, условия эксплуатации которых значительно отличаются от условий эксплуатации основного материала изделия. Например, если общая прочность детали зависит от свойств металла и ее сечения, то поверхностные слои в большинстве случаев должны дополнительно работать на абразивный или абразивно-ударный износ (зубья ковшей экскаваторов, шары в размольных машинах, буровые долота и др.). При этом условия работы могут усложняться температурным и эрозионно-коррозионным воздействием окружающей среды. Часто оказывается целесообразным для конкретных условий эксплуатации все изделие изготавливать из более дешевого, но достаточно работоспособного металла и только на поверхности, работающих в особых условиях, иметь необходимый по толщине слой другого, более стойкого материала. Для решения

данной проблемы эффективным способом является применение специальных покрытий, которые сочетают все многообразие поверхностных слоев, наносимых с целью той или иной модификации поверхности, например, увеличения твердости, изменения коэффициента трения (в любую сторону), увеличения износостойкости, придания каких-либо других специальных свойств. Одним из наиболее перспективных способов нанесения упрочняющих покрытий является лазерная наплавка с использованием легирующих (модифицирующих) элементов, на что указывает большое количество научных работ в этой области [1–9]. Несмотря на некоторые недостатки этого способа (относительно высокая стоимость оборудования и его эксплуатации, недостаточная изученность процессов, характеризующих взаимодействие лазерного излучения с веществом, и др.), лазерная наплавка обладает рядом достоинств, к которым можно отнести возможность получать многослойные (аддитивные) композиционные покрытия с различными теплофизиче-

Таблица 1. Химический состав наплавочного порошка, мас. %

Марка	C	B	Si	Cr	Fe	WC	Ni
ПС-12 НВК-01	0.3	1.5	2.1	8.0	>3.4	32	Остальное

скими и механическими свойствами, возможность введения в поверхностный слой упрочняемого металла любых элементов и композиций, что приводит к формированию структуры, аналога которой среди известных материалов практически нет. При этом малые размеры зоны термического воздействия излучения, сводят к минимуму коробление и деформацию обрабатываемых изделий. Наиболее приемлемо с точки зрения экономного расхода легирующих (модифицирующих) материалов применение шликерных обмазок. Это также дает возможность создания оптимальной концентрации легирующего (модифицирующего) элемента в обмазке. Для повышения прочности, контактной выносливости и сопротивления износу необходимо увеличить твердость поверхностного слоя, что может быть достигнуто, в частности, лазерной наплавкой наноструктурированных композиционных порошков, содержащих упрочняющую фазу и тугоплавкие наночастицы.

В последнее время специально подготовленные нанопорошковые композиции находят все большее применение для модифицирования сварных соединений, а также отливок из стали и сплавов, показывая эффективное воздействие на прочностные и эксплуатационные свойства металла [10–12]. Целью исследования данной работы является изучение влияния наномодифицирующих добавок на структуру и свойства многослойного покрытия при лазерной наплавке композиционного порошка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве наплавочного материала использовал никелевый порошок системы Ni–Cr–B–Si–Fe с упрочняющей фазой из карбида вольфрама (WC, 32% по массе), а в качестве модифицирующей добавки – смесь наноразмерных порошков нитрида титана и оксида иттрия, плакированных хромом и железом. Химический состав наплавочного порошка представлен в табл. 1.

Никелевый самофлюсующийся порошковый сплав ПС-12 НВК-01, содержащий карбид вольфрама, эффективно используется для нанесения износо- и коррозионностойких покрытий [13]. Наличие в составе сплава кремния и бора способствует его самофлюсованию и хорошей смачиваемости сплавом поверхности изделия, а присутствие карбида вольфрама в количестве ~32% позволяет повысить твердость и износостойкость наплавленного покрытия [14]. Плакирование тугоплавких наночастиц TiN и Y₂O₃ осуществляли

путем их обработки в центробежной планетарной мельнице АГО 2 в порошковой смеси с хромом и железом в течение 3 мин, после чего порошковую композицию из наплавочного порошка с наномодифицирующей добавкой из TiN : Y₂O₃ = 1 : 1 перемешивали в течении 2 мин в планетарной мельнице. Анализ морфологии и размеров частиц композиционного наплавочного порошка ПС-12 НВК-01 и наноразмерных частиц TiN и Y₂O₃ был проведен методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1–3 соответственно). Фазовый состав наплавленных покрытий определяли на дифрактометре ДРОН-7 в Co K α -излучении при ускоряющем напряжении 35 кВ и токе 20 мА. Представленные дифрактограммы прошли предварительную обработку с помощью специального пакета программ WinPLOTTR [15]. Исследование износостойкости наплавленных покрытий было выполнено на 3D-профилометре “MICRO MEASURE 3D station” французской фирмы STIL [7]. Измерения были проведены по схеме “вращение образца при неподвижном контртеле”. Нагрузка на алмазный конус составляла 5 Н, конечное число оборотов образца – 2500. С помощью микрометрической системы “Micromesure System STIL” (Science et Techniques Industrielles de la Lumiere, STIL, Франция) в непрерывном режиме фиксировали силы трения с последующим пересчетом в абсолютные значения коэффициента трения. По окончании процесса резания были проведены измерения профиля поперечного сечения канавки резания алмазным контртелом поверхности наплавленных покрытий с численным определением глубины резания и площади поперечного сечения канавки.

В исходном состоянии форма частиц никелевого сплава является сферически симметричной, а частицы карбида вольфрама имеют дробленую форму и коагулированы в агрегаты (рис. 1а). Обработка в планетарной мельнице разрушает коагулированные агрегаты и частицы никелевого сплава, порошковая смесь существенно диспергируется (рис. 1б).

Как видно из рис. 2, 3 средний размер наночастиц TiN и Y₂O₃ составляет от 23 до 38 нм. Исследования проводили на пластинчатых образцах углеродистой стали. На поверхность образцов наносили шликерную обмазку, состоящую из композиционного наплавочного порошка и смеси наночастиц TiN и Y₂O₃. В качестве связующего вещества использовали цапонлак, разбавленный ацетоном. Обработку опытных и контрольных

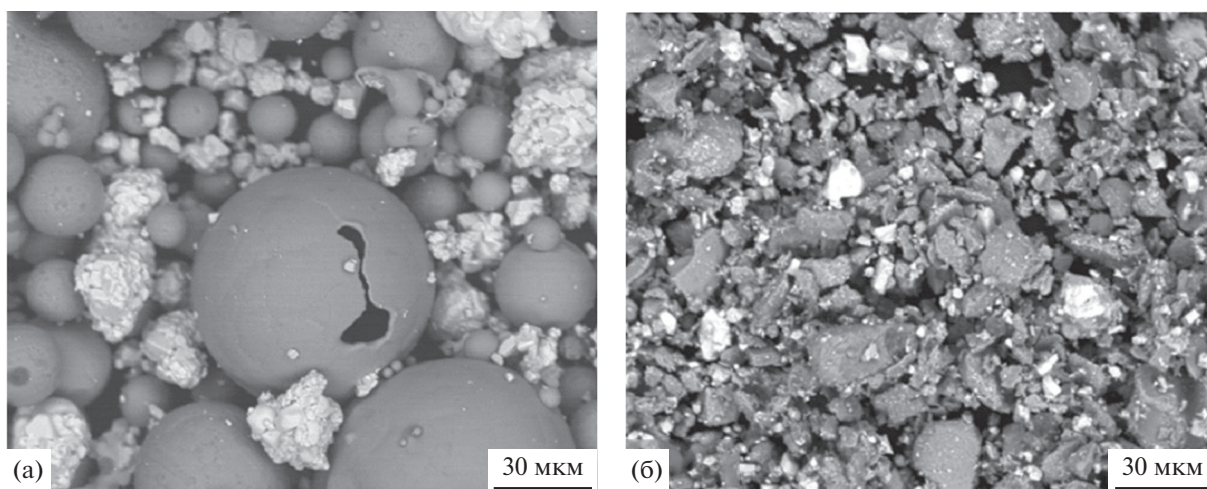


Рис. 1. Морфология основы наплавочного порошка и агрегатов упрочняющей фазы до (а) и после (б) обработки в планетарной мельнице.

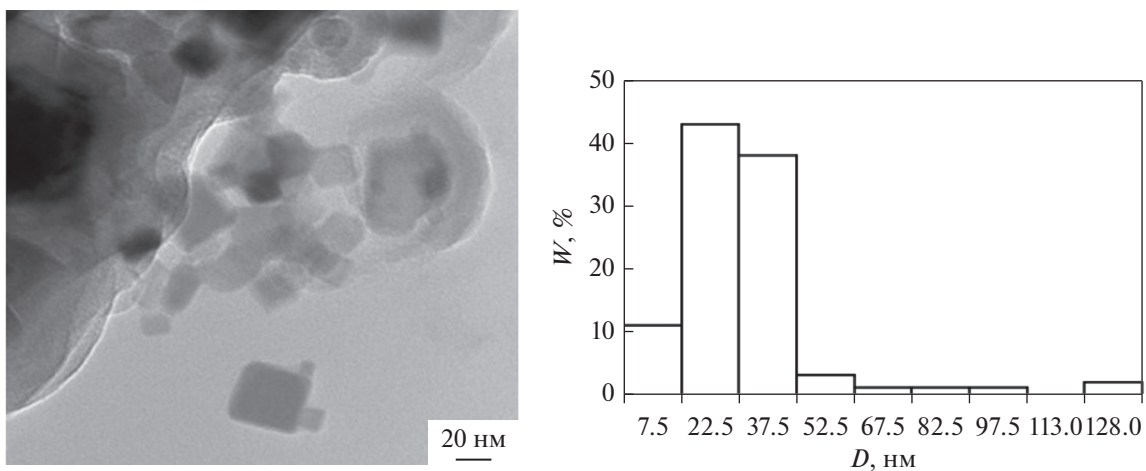


Рис. 2. Общий вид наноразмерных частиц нитрида титана TiN и их распределение по размерам.

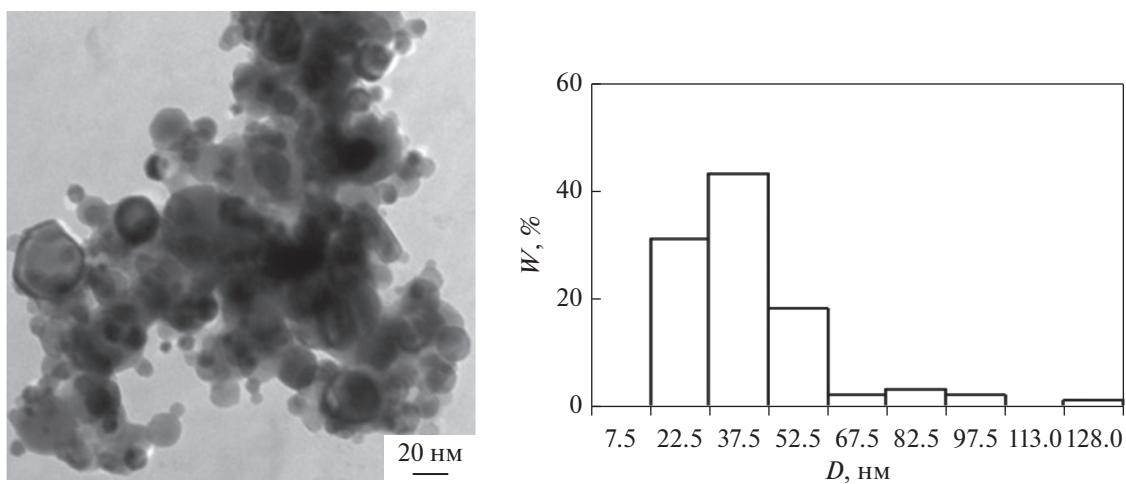


Рис. 3. Общий вид наноразмерных частиц оксида иттрия Y₂O₃ и их распределение по размерам.

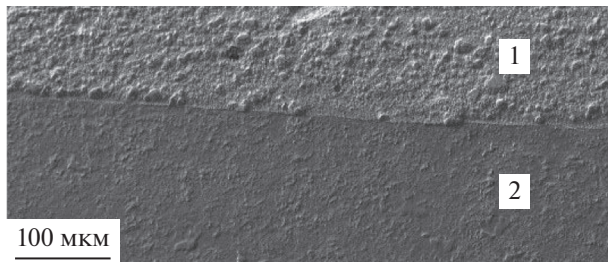


Рис. 4. Общий вид поперечного сечения наплавленного покрытия из никелевого сплава с упрочняющей WC-фазой, содержащего наночастицы нитрида титана и оксида иттрия в количестве 0.1%; 1 – покрытие, 2 – подложка.

(без наномодифицирующей добавки) образцов проводили с помощью CO_2 -лазера непрерывного действия мощностью 0.6–1.2 кВт в защитной атмосфере гелия при различных скоростях перемещения лазерного луча. Полученные образцы разрезали в поперечном направлении. Затем последовательно шлифовали на абразивной бумаге и полировали с использованием пасты из оксида кремния крупностью 0.05 мкм. Травление образцов осуществляли химическим раствором, содержащим HCl и HNO_3 в соотношении 3 : 1 в течение 20–25 с. Микроструктурные исследования выполняли с использованием оптического (ОМ, Carl Zeiss Axio Observer Z1m) и растрового электронного микроскопа (РЭМ, Carl Zeiss EVO 50 XVP), оснащенного спектрометром, для проведения микрорентгеноспектрального анализа (МРСА, Oxford Instruments INCA X-ACT). Микротвердость по Виккерсу (Wolpert Group 420 MVD) оценивали на металлографических образцах. Нагрузка на алмазный индентор составляла 0.49 Н, а расстояние между отпечатками – 0.3 мм. Среднее значение микротвердости оценивали по четырем измерениям.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Некоторые результаты металлографических исследований опытных образцов представлены на рис. 4–8. Формирование структуры и свойств наплавленного под действием непрерывного лазерного излучения упрочненного покрытия зависит от химического состава, толщины шликерного слоя, мощности и скорости перемещения лазерного луча. При наплавке порошкового материала, содержащего упрочняющую фазу важное значение имеет равномерное распределение частиц этой фазы по всему объему наплавленного слоя.

На рис. 4 представлена микрофотография поперечного сечения опытного образца с наплавленным слоем, указывающая на достаточно равномерное распределение упрочняющей карбидной фазы по сечению слоя и хорошее (без дефектное) сплавление с подложкой без глубокого ее проплавления и, следовательно, без существенного перемешивания наплавленного металла с материалом подложки.

Добавка наномодификатора оказывает определенное влияние на дисперсность композиционной структуры наплавленного покрытия. Это следует из анализа микрофотографий поперечных сечений покрытий с различной концентрацией m_p введенных наномодифицирующих добавок (рис. 5), наплавленных при мощности лазерного облучения 0.65 кВт и скорости перемещения лазерного луча 0.3 м/мин, диаметре фокального пятна равным 2 мм и толщине наносимых шликерных слоев 0.2 мм (четыре слоя).

Композиционная структура наплавленного покрытия без наномодифицирующей добавки имеет дисперсное строение в виде ячеек на основе отдельных частиц карбида вольфрама в матрице из никелевого сплава. Морфология поверхности наплавленного покрытия при этом характеризуется регулярным строением и отдельными сфероподобными образованиями из частиц карбида вольфрама с оболочкой из никелевого сплава.

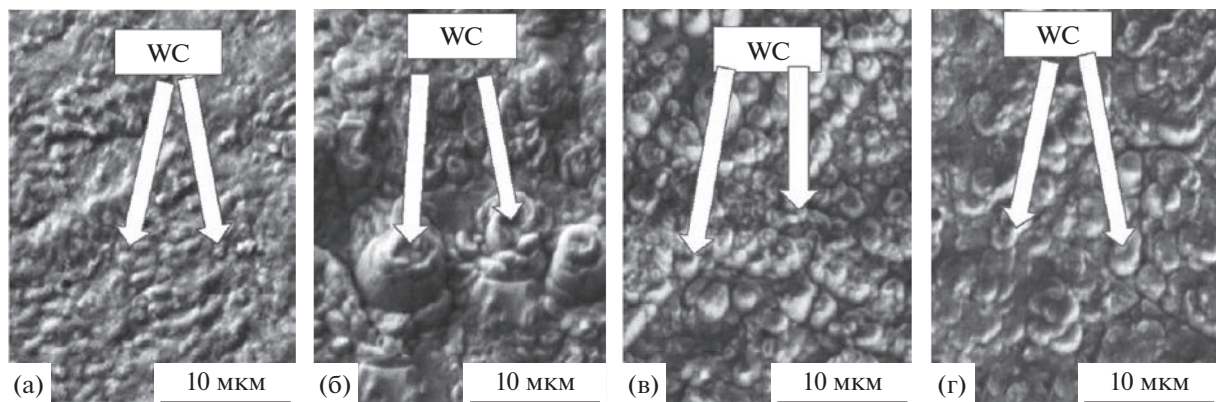


Рис. 5. Макроструктура поперечных сечений наплавленных покрытий, содержащих различные количества наномодифицирующих (НМ) добавок: а – без НМ, б – 0.1% НМ, в – 0.2% НМ, г – 0.4% (по массе). Стрелками указаны центры композиционных ячеек из частиц карбида вольфрама.

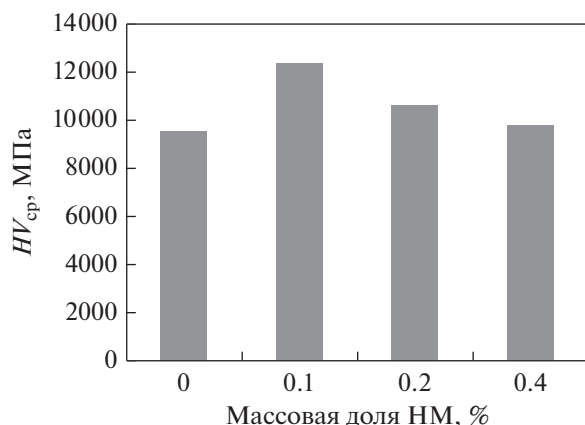


Рис. 6. Диаграмма изменения микротвердости наплавленного покрытия в зависимости от массовой доли НМ.

ва (рис. 5а). Введение в исходную порошковую смесь наномодификатора в количестве 0.1% по массе приводит к образованию в структуре покрытия композиционных ячеек на основе частиц карбида вольфрама с широким диапазоном размеов, включая образование крупных ячеек (рис. 5б). Последнее означает либо сохранение при наплавке покрытия крупных частиц карбида вольфрама с последующим образованием крупных композиционных ячеек, либо образование композиционных ячеек на основе конгломератов из частиц карбида вольфрама. С увеличением содержания в порошковой смеси наноразмерного модификатора до 0.2% и затем до 0.4% происходит снижение среднего размера композиционных ячеек – формируется регулярная по размеру и распределению отдельных ячеек композиционная структура покрытия. При этом размер ячеек превышает соответствующий размер в покрытии без наномодифицирующей добавки, но заметно меньше, чем в покрытии, содержащем 0.1% модифицирующей добавки (рис. 5в, 5г). Морфология поверхности покрытий с 0.2 и 0.4% наномодификатора четко отражает их ячеистое строение с одиночной частицей карбида вольфрама в центральной части ячейки.

На рис. 6, 7 представлены диаграммы микротвердости и относительной глубины канавки резания $\varepsilon = h_i/h_0$ в зависимости от массовой доли наномодифицирующей добавки, где h_i – глубина реза модифицированного покрытия, h_0 – глубина реза покрытия без наномодификатора. Как следует из диаграммы рис. 7, наименьший износ покрытия (максимальная износостойкость) наблюдается при содержании в покрытии НМ в количестве 0.1% по массе. По износостойкости такое покрытие без НМ-добавки, что хорошо согласуется с представленной на рис. 6 диаграммой микротвердости.

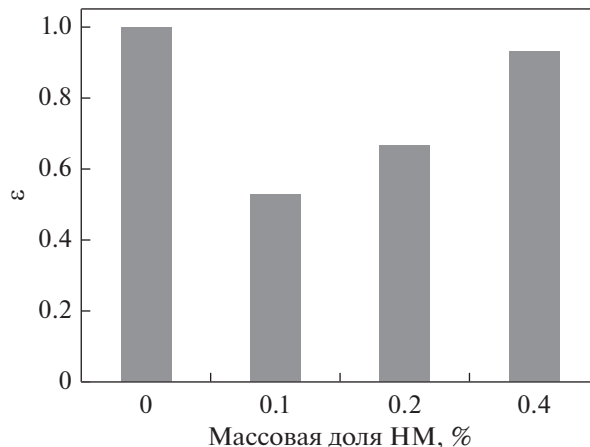


Рис. 7. Относительная глубина канавки резания алмазным контртелом по поверхности покрытия при различном содержании НМ добавки в покрытии.

Фазовый состав покрытий определялся по дифрактограммам. В целом характер дифрактограмм очень сложен (рис. 8). Моделирование профиля дифракционной кривой позволяет выявлять на фоне шума даже незначительные пики, относящиеся к имеющимся в материале химическим соединениям в малых концентрациях, как, например, TiN.

Наплавленное покрытие представляет собой смесь фаз, образующихся в результате перераспределения и химического взаимодействия элементов стальной подложки и наплавляемой порошковой смеси. Основной составляющей покрытия является соединение никеля с железом и хромом вида $Ni_3(Fe, Cr)$. Под чистый нихром оно не подпадает из-за небольшого смещения пиков, обусловленного внедрением в решетку рядом с хромом ещё и железа. Очень хорошо выявляются пики карбида вольфрама, изначально присутствующего в наплавляемом порошке. Однако следует отметить последовательное уменьшение относительной интенсивности его рентгеновских пиков от дифрактограммы 1 к ди-

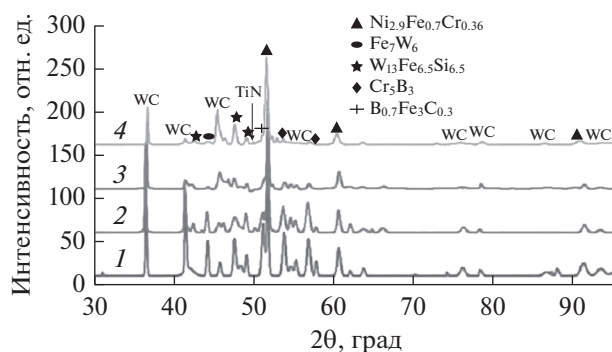


Рис. 8. Дифрактограммы с наплавленных покрытий, содержащих различное количество НМ: 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.4 (% по массе).

фрактограмме 4 за исключением пика на дифрактограмме 2 при $2\theta = 36.72^\circ$, где значение интенсивности наибольшее по сравнению с остальными пиками. В то же время относительная интенсивность пика фазы $\text{Ni}_3(\text{Fe}, \text{Cr})$ на $2\theta = 51.25^\circ$ дифрактограммы 2 имеет наименьшее значение по сравнению с соответствующим пиком на остальных дифрактограммах. Здесь следует отметить, что в эталонной дифрактограмме карбида вольфрама пик $\{001\}$, находящийся на 36.72° , не является самым интенсивным, и поэтому в данном случае необходимо принимать во внимание не только его, но и все остальные наиболее интенсивные пики, вносящие наибольший вклад в формирование общего профиля дифрактограмм. В частности наиболее интенсивные пики $\{100\}$ на 41.62° и $\{101\}$ 56.69° . Изменение их вида на дифрактограммах происходит совершенно синхронно, что позволяет утверждать, что карбид вольфрама при наплавке покрытия частично растворяется в расплаве основного металла, а интенсивность пика на $2\theta = 36.72^\circ$ может увеличиваться за счет образования нового химического соединения, возможно содержащего небольшое количество иттрия. Этот вопрос требует более детального анализа с привлечением методов электронной микроскопии. Растворение карбида вольфрама в расплаве порошковой наплавки высвобождает атомы вольфрама, образующие соединения с железом W_6Fe_7 и с кремнием $\text{W}_{13}\text{Fe}_{6.5}\text{Si}_{6.5}$. Дифракционные пики указанных соединений отличаются небольшой интенсивностью, которая увеличивается прямо пропорционально уменьшению интенсивности пиков карбида вольфрама. Пик TiN проявляется на дифрактограммах только при концентрации НМ в покрытии равной 0.4%.

ВЫВОДЫ

1. Введение в порошковую смесь на основе ПС-12 НВК-01 для лазерной наплавки покрытий наночастиц ($\text{TiN} + \text{Y}_2\text{O}_3$) модифицирует структуру наплавленного покрытия, формируя в нем комплекс композиционных ячеек, состоящих из частиц карбида вольфрама в матрице из никелевого сплава, размер которых зависит от количества наномодификатора.

2. Модифицированное наночастицами ($\text{TiN} + \text{Y}_2\text{O}_3$) наплавленное покрытие состоит в основном из соединения никеля с железом и хромом вида $\text{Ni}_3(\text{Fe}, \text{Cr})$ и достаточно равномерно распределенной основной упрочняющей фазы — частиц карбида вольфрама WC .

3. В соответствии с изменением дисперсности композиционного строения и фазового состава наплавленного слоя при введении в порошковую композицию ПС-12 НВК-01/ WC наноразмерного модификатора происходит изменение ключевых свойств

покрытия — его микротвердость и износостойкость достигают максимального значения при содержании наномодификатора ($\text{TiN} + \text{Y}_2\text{O}_3$) 0.1 мас. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kannatey-Asibu Jr. E.* Principles of laser materials processing. Wiley, 2009. 838 p.
2. *Goia F., de Lima M.* Surface Hardening of an AISI D6 Cold Work Steel Using a Fiber Laser // J. of ASTM International. 2011. V. 8. № 2. P. 315–318.
3. *Чудина О.В., Брежнев А.А.* Поверхностное легирование углеродистых сталей при лазерном нагреве // Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. № 4. С. 10–16.
4. *Izdinska Z., Nasher A., Izdinsky K.* The Structure and Properties of composite Laser clad coatings with Ni based matrix with WC particles // Mater. Eng. 2010. V. 17. № 2. P. 1–5.
5. *Janicki D.* High Power Direct Diode Laser cladding of Stellite 6 + WC coatings // MTM virtual journal. 2012. № 7. P. 57–61.
6. *Paul C.P., Alemohammad H., Toyserkani E., Khajepour A., Corbin S.* Cladding of WC–12 Co on low carbon steel using a pulsed Nd:YAG laser // Mater. Sci. Eng. 2007. V. A 464. P. 170–177.
7. *Wu P., Zhou C.Z., Tang X.N.* Microstructural characterization and wear behavior of laser clad nickel-based and tungsten carbide composite coatings // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 166. № 1. P. 84–88.
8. *Dhakar B.M., Dwivedi D.K., Sharma S.P.* Studies on remelting of tungsten carbide and rare earth modified nickel base alloy composite coating // Surf. Eng. 2012. V. 28. № 1. P. 73–80.
9. *Guo C., Chen J., Zhou J., Zhao J., Wang L., Yu Y., Zhou H.* Effects of WC–Ni content on microstructure and wear resistance of laser cladding Ni-based alloys coating // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 206. № 8–9. P. 2064–2071.
10. *Черепанов А.Н., Афонин Ю.В., Маликов А.Г., Оришич А.М.* О применении нанопорошков тугоплавких соединений при лазерной сварке обработке металлов и сплавов // Тяжелое машиностроение. 2008. № 4. С. 25–26.
11. *Оришич А.М., Черепанов А.Н., Шанеев В.П., Пугачева Н.Б.* Наномодифицирование сварных соединений при лазерной сварке сплавов. Новосибирск: Сибирское научное издание, 2014. 252 с.
12. *Cherepanov A.N., Ovcharenko V.E.* Effect of Nanostructured Composite Powders on the Structure and Strength Properties of the High Temperature Inconel 718 Alloy // The Physics of Metals and Metallography. 2015. V. 116. № 12. P. 1279–1284.
13. *Арзамасов Б.Н.* Материаловедение. Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. 648 с.
14. *Сидоров А.И.* Восстановление деталей машин напылением и наплавкой. М.: Машиностроение, 1987. 192 с.
15. *Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J.* WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis materials science forum. / In Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference EPDIC7, by eds Delez R., Mittenmeijer E.J. Barcelona, Spain, May 20–23. Trans. Tech. Publications, Uetikon-Zuerich, Switzerland, 2001. P. 118–123.