

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 539.422.5

ПРЯМОЕ ЛАЗЕРНОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ИНКОНЕЛЬ 625/TiC:
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ИСХОДНОГО ПОРОШКА

© 2019 г. А. А. Александрова^a, К. О. Базалева^{a, b, *}, Э. В. Балакирев^c,
А. А. Брыков^b, А. Г. Григорьянц^b

^aАО «ВНИИНМ» имени академика А.А. Бочвара,
ул. Рогова, д. 5а, Москва, 123098 Россия

^bМосковский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана,
ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1, Москва, 105005 Россия

^cВсероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,
ул. Радио, д. 17, Москва, 105005 Россия

*e-mail: bazaleevak@mail.ru

Поступила в редакцию 02.04.2018 г.

После доработки 13.07.2018 г.

Принята к публикации 06.08.2018 г.

Исследовано влияние структурного состояния исходных порошков на склонность композиционного материала инконель 625/TiC к трещинообразованию в процессе прямого лазерного выращивания. Показано, что предварительное смешивание порошков в шаровой планетарной мельнице, в отличие от их отдельной подачи и смешивания порошков в гравитационном смесителе, позволяет избежать формирования трещин в синтезируемом объекте. Установлено, что в процессе смешивания порошков в шаровой мельнице на поверхности частиц инконеля формируется слой карбида титана, при этом карбидная фаза подвергается механолегированию элементами матрицы. Изменение структурного состояния порошка приводит к изменению его теплофизических свойств, что оказывает влияние на процессы кристаллизации. При мощности лазерного воздействия $P = 400\text{--}800$ Вт в композиционных материалах, полученных из порошков, перемешанных с помощью шаровой мельницы, плавления карбидной фазы не происходит, тогда как при использовании отдельной подачи порошков и при их перемешивании в гравитационном смесителе TiC фаза подвергается перекристаллизации.

Ключевые слова: прямое лазерное выращивание, композиционный материал, механоактивация

DOI: 10.1134/S0015323019020013

ВВЕДЕНИЕ

В условиях непрерывно повышающихся требований к уровню эксплуатационных характеристик металлов и сплавов большой интерес вызывают композиционные материалы, представляющие собой относительно пластичную матрицу, армированную частицами высокопрочной фазы внедрения. Одним из таких составов является композиция никелевой жаропрочной матрицы и карбидных включений TiC. Данный материал обладает высокими прочностными характеристиками, а также повышенными износостойкостью и коррозионной стойкостью [1, 2]. Среди методов формирования композиционных материалов получила распространение технология прямого лазерного выращивания [3, 4]. Данный метод основан на подаче порошкового материала в ванну расплава, формируемую на поверхности подложки мощным лазерным излучением. При этом перемещение ла-

зерного луча в горизонтальной плоскости, а следовательно, и ванны расплава по поверхности осуществляется по определенной программе, что позволяет создать профиль детали практически любой конфигурации. Далее синтезируется следующий профиль детали, и так послойно создается весь объемный объект.

На структуру, свойства наплавляемого объекта, а также его склонность к трещинообразованию существенное влияние оказывают технологические параметры процесса, такие как мощность лазерного излучения, скорость сканирования лазера, диаметр пятна лазера на поверхности, скорость подачи порошка, расстояние между лазерными треками, атмосфера в камере и многие другие. Кроме того, важную роль играет структурное состояние исходного порошка: его состав, гранулометрия, а также способ получения. Существует мнение, что предварительное перемешивание смеси порош-

Таблица 1. Химический состав сплава инконель 625

Концентрация элементов, мас. %										
Cr	Mo	Fe	Nb (+Ta)	Co	Mn	Si	Al	Ti	C	Ni
20.0–23.0	8.0–10.0	<5.0	3.2–4.2	<1.0	≤0.5	≤0.5	≤0.4	≤0.4	≤0.1	Основа

ков в планетарной мельнице позволяет в процессе прямого лазерного выращивания более равномерно распределить армирующие частицы по объему композиционного материала и избежать появления в структуре некоторых макродефектов [5–7]. Однако природа положительного влияния предварительного смешивания исследована недостаточно. С этой точки зрения представляется целесообразным сравнение структуры объектов, полученных методом прямого лазерного выращивания из порошков, подвергнутых различным вариантам смешивания и находящихся в различном структурном состоянии.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной работе прямому лазерному выращиванию подвергали порошки жаропрочного никелевого сплава инконель 625, состав которого приведен в табл. 1, и карбида титана TiC. Порошок никелевого сплава был получен методом газовой атомизации, порошок TiC – методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза; их дисперсность составляла 50–140 и 20–50 мкм соответственно. Для создания композиционного материала порошки использовали в соотношении 80 мас. % матричного никелевого сплава и 20% карбида TiC; данная концентрация рекомендована в литературе как оптимальная [8]. В процессе лазерного выращивания были использованы порошки в трех различных состояниях: 1 – исходные порошки инконеля и карбида титана подавали отдельно из двух колб; 2 – порошки предварительно смешивали в лабораторном гравитационном смесителе “Турбула” в течение 4-х ч с частотой вращения 60 об/мин, после чего подавали из одной колбы; 3 – порошки подвергали предварительному перемешиванию в планетарной шаровой мельнице в течение 20 мин с частотой вращения 400 об/мин и также подавали из одной колбы. В мельнице использованы шары из стали ШХ15 диаметром 6 мм.

Структурное состояние исходных порошков исследовали методами рентгеновской дифрактометрии в CoK α -излучении, растровой электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного микроспектрального анализа. Рентгеновский количественный фазовый анализ был проведен с точностью 3%. По дифракционным пикам Ni (311) и TiC (420) определяли параметры решеток фаз и интегральную ширину их линий. По-

грешность измерения периода решетки составляла 0.0003 Å, интегральной ширины – 0.05 град. Для изучения распределения элементов в порошке был использован энергодисперсионный микроспектральный рентгеновский анализ.

Прямое лазерное выращивание проводили на пяти координатном комплексе, оборудованном порошковым питателем, иттербиевым волоконным лазером непрерывного излучения мощностью 3 кВт и технологической лазерной головкой с коаксиальной подачей порошка. Процесс проводили при следующих значениях технологических параметров: мощность лазера варьировали в интервале от 400 до 1000 Вт, скорость сканирования – 500 мм/мин, диаметр пятна лазера – 1 мм. Порошковую смесь доставляли в зону лазерного воздействия с помощью потока Ar, расход порошка составлял порядка 3 г/мин. В качестве подложки использована сталь Ст3; применяли продольную стратегию плавления, при которой наплавленный материал формирует параллельные друг другу валики. Наплавленные образцы состояли из десяти слоев; размер слоя в горизонтальной плоскости 9 × 18 мм².

Полированные поверхности объектов, синтезированных методом прямого лазерного выращивания, изучали на наличие трещин, а также оптически оценивали их пористость. Фазово-структурное состояние этих объектов исследовали методами металлографического, микроспектрального и фазового рентгеновского анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 представлены изображения микроструктуры композиционного материала, полученного методом прямого лазерного выращивания при использовании порошков, находящихся в различных структурных состояниях (мощность лазера $P = 800$ Вт). Из рисунка видно, что в образцах, полученных с использованием отдельной подачи и смешивания порошков в гравитационном смесителе, в структуре наблюдаются магистральные трещины (рис. 1а, 1б), которые отсутствуют в случае применения предварительного смешивания порошков в шаровой мельнице (рис. 1в). При других значениях мощности лазера (400, 600 и 1000 Вт) наблюдаются аналогичные результаты: наплавленный слой не содержит трещин только

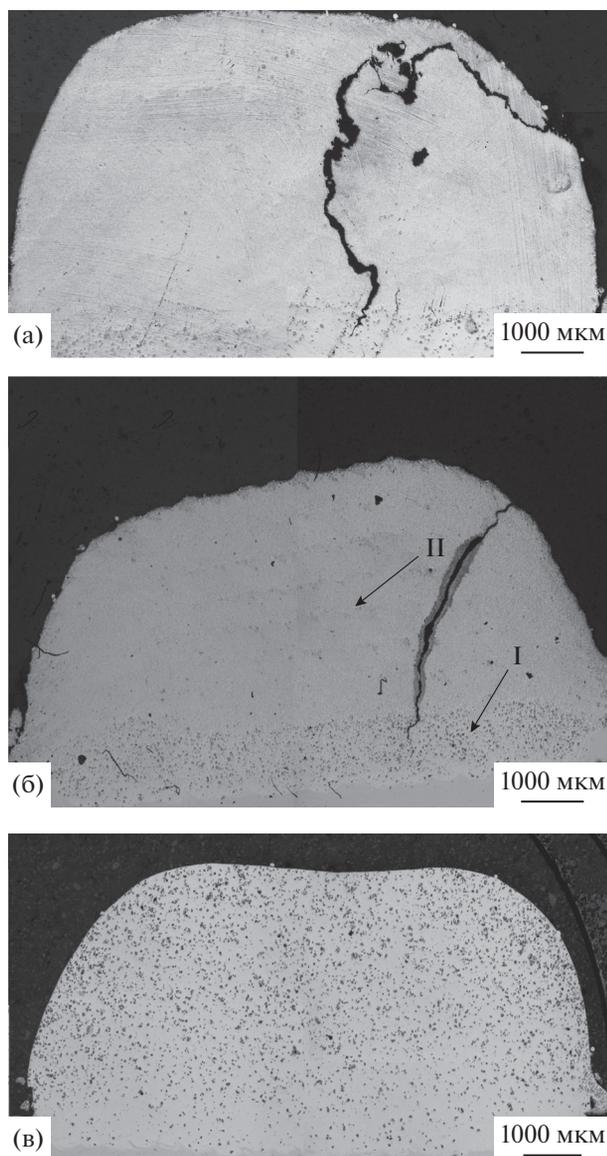


Рис. 1. Микроструктура композиционного материала инконель 625/TiC при различных вариантах подачи порошков: (а) отдельная подача; (б) смешивание в гравитационном смесителе (I – зона равноосных кристаллов; II – зона дендритных кристаллов); (в) смешивание в шаровой мельнице.

при использовании порошка, предварительно перемешанного в шаровой мельнице.

Независимо от состояния порошкового материала в структуре присутствуют светлая матрица и темно-серые частицы; по результатам микроспектрального анализа это никелевая основа и карбид на основе TiC соответственно (рис. 2, табл. 2). В наблюдаемых структурах можно выделить зоны с различной формой карбидных частиц – равноосной и дендритной. Можно заметить, что в зоне равноосных карбидных частиц присутствуют частично растворившиеся исходные агломераты с

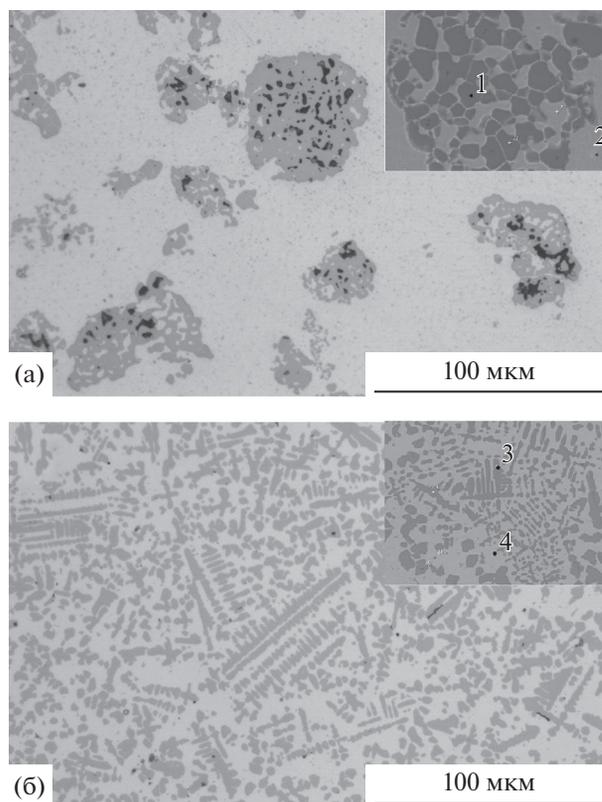


Рис. 2. Форма карбидных включений: (а) равноосная; (б) дендритная.

сильно разветвленной поверхностью и высокой пористостью, а также мелкие (микронного размера) карбидные кристаллы, равномерно распределенные по матрице. В образцах, полученных при отдельной подаче порошков и при их смешивании в гравитационном смесителе, зона с равноосными карбидами относительно невелика, и она прилегает непосредственно к подложке, где реализуется более интенсивный теплоотвод (рис. 1а, 1б). Образцы, полученные с применением смешивания в шаровой мельнице, целиком имеют структуру, состоящую из матрицы и равноосных карбидов титана (рис. 1в). Из структур, представленных на рис. 1а и 1б, видно, что трещины распространяются только в зоне дендритных карбидов, а при пе-

Таблица 2. Результаты микроспектрального рентгеновского анализа

Точка	Концентрация элементов, мас. %					
	Ni	Cr	Mo	Nb	Ti	C
1	0.9	—	—	—	75.9	23.2
2	62.6	20.8	8.8	1.5	4.2	—
3	1.8	2.3	15.9	13.2	40.7	26.2
4	65.8	19.5	6.8	—	6.2	—

реходе в зону с равноосными кристаллами TiC их распространение подавляется. В образцах, подвергнутых перемешиванию в шаровой мельнице, где зона дендритных карбидных кристаллов отсутствует, склонность к трещинообразованию не выявлена.

Предположительно в зоне равноосных карбидов частицы TiC не подвергались перекристаллизации в процессе прямого лазерного выращивания; исходные частицы порошка лишь измельчались и перераспределялись в объеме матрицы. Однако дендритные кристаллы TiC формировались в процессе лазерного выращивания в условиях высоких скоростей охлаждения. Таким образом, трещинообразование в исследуемом композиционном материале вызвано перекристаллизацией карбидной фазы. Возможно, одновременный рост кристаллов с различными температурными коэффициентами линейного расширения приводит к возникновению термических напряжений и, как следствие, к образованию трещин. Подобный результат наблюдали в экспериментальной работе [7], в которой исследована структура композиционного материала, состоящего из карбидных частиц WC и никелевой матрицы. Авторы статьи также наблюдали зоны с карбидными частицами различной формы и подробно анализировали возможные причины возникновения трещин в композиционном материале.

Оценка пористости композиционного материала, проведенная оптическим методом, показала, что независимо от варианта смешивания порошкового материала она не превышает 1.5%. Однако в случае использования перемешивания порошков в шаровой мельнице пористость возрастает примерно в 3 раза относительно двух других способов перемешивания порошков. Как видно из рис. 2а, высокая пористость сохраняется в нерастворившихся агломератах частиц карбида титана с сильно разветвленной поверхностью. Известно, что повышение мощности лазера позволяет существенно снизить пористость объекта. В данном случае при использовании порошка, перемешанного в шаровой мельнице, увеличение мощности от 400 до 1000 Вт приводит к снижению пористости наплавленного материала от 1.5 до 0.3%.

Для выявления природы влияния состояния исходного порошка на структуру и свойства композиционного материала, в том числе на его склонность к трещинообразованию, было исследовано фазово-структурное состояние порошков после различных вариантов смешивания. На рис. 3 приведены дифрактограммы смеси порошков после различных вариантов их смешивания. Независимо от варианта смешивания, на дифрактограмме фиксируются отражения от двух фаз с ГЦК-кристаллическими решетками: никелевого твердого раствора и карбида титана TiC. Однако

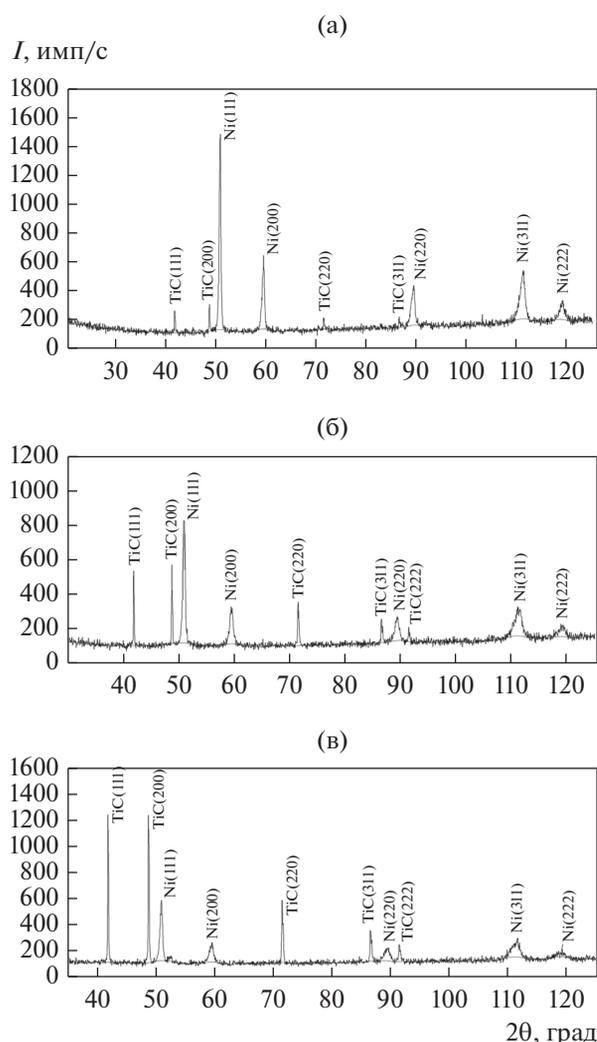
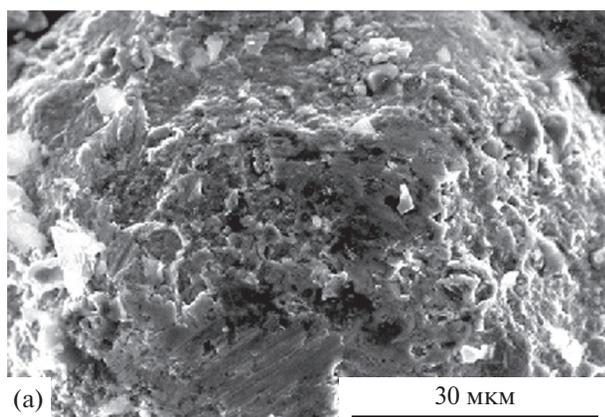


Рис. 3. Фазовый анализ порошковой смеси: отдельная подача (а); смешивание в гравитационном смесителе (б); смешивание в шаровой мельнице (в).

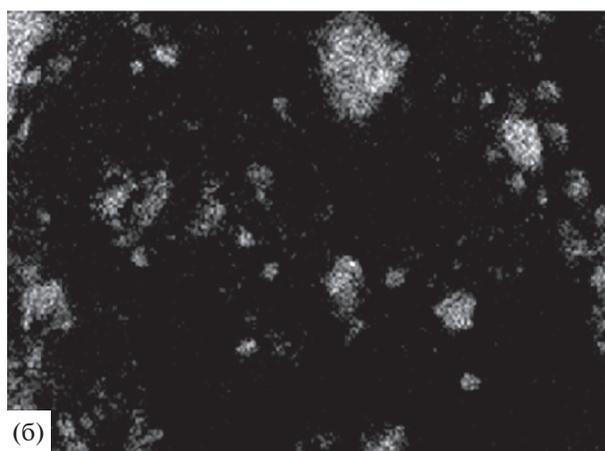
оказалось, что количественное соотношение фаз, определяемое по интенсивности дифракционных максимумов, существенно зависит от варианта смешивания. Так после перемешивания порошков в процессе подачи из отдельных колб количество карбида, рассчитанное по дифрактограмме, соответствовало загруженному, т.е. 20%; после смешивания порошков в гравитационном смесителе рассчитанное количество карбида составляло 50%; а после смешивания в шаровой мельнице – 70%.

Исследование структуры отдельных частиц порошка, проведенное методом РЭМ и с помощью микроспектрального рентгеновского анализа, позволило объяснить завышенную концентрацию карбидной фазы, наблюдаемую после предварительного смешивания порошков в гравитационном смесителе и шаровой мельнице. На рис. 4 приведено микроизображение частицы



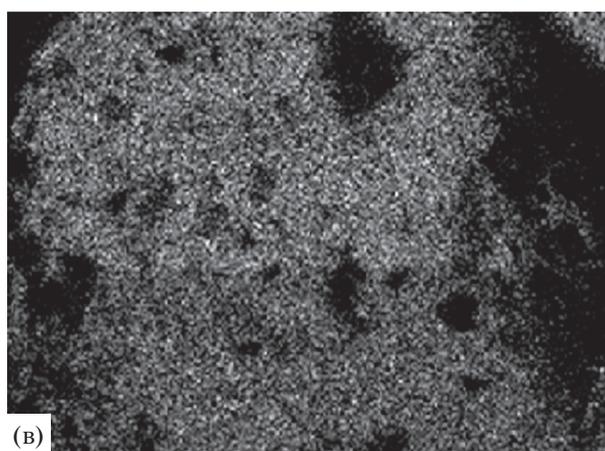
(a)

30 мкм



(б)

Ti Ka1

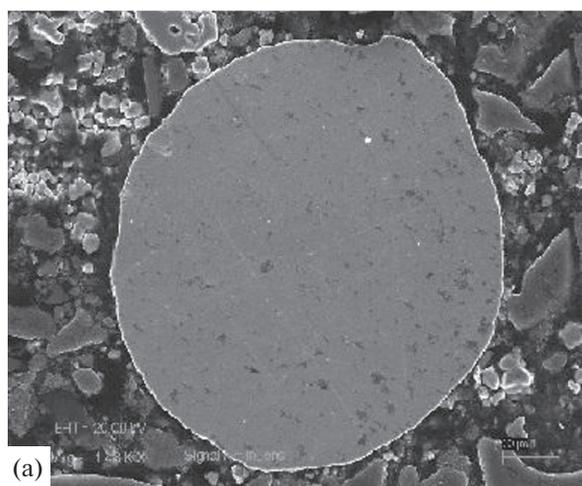


(в)

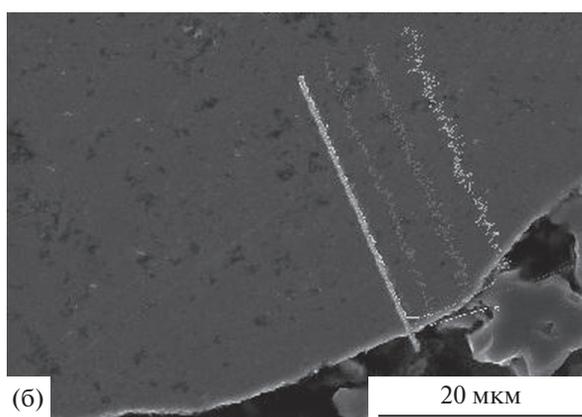
Ni Ka1

Рис. 4. Микроструктура частицы порошка никелевого сплава после смешивания в шаровой мельнице (а) и распределение титана (б) и никеля (в) по ее поверхности.

порошка жаропрочного никелевого сплава, подвергнутой перемешиванию в шаровой мельнице, а также карта распределения Ti и Ni по ее поверхности. Из рисунка видно, что на поверхности частицы наблюдаются достаточно протяженные



(a)



(б)

20 мкм

Электронное изображение 1

(в)

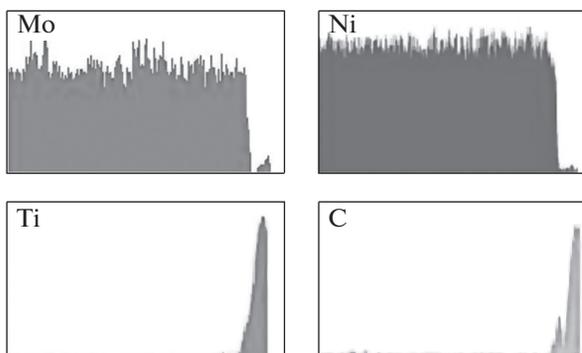


Рис. 5. Поперечное сечение частицы порошка (а) и распределение элементов (в) в ее сечении вдоль направления (б).

области (диаметром до 10 мкм), обогащенные титаном, в которых практически отсутствуют элементы, входящие в состав никелевого сплава. На рис. 5 представлено изображение поперечного сечения частицы порошка инконеля 625 также после смешивания в шаровой мельнице и распределение элементов по линии в приповерхностной зоне. Результаты микроспектрального анализа позволяют

утверждать, что на поверхности никелевого порошка присутствуют области карбида TiC толщиной несколько микрометров. Вероятно, в процессе смешивания порошков в шаровой мельнице дисперсные частицы карбида внедрились в более мягкий порошок никелевого сплава. Так как рентгеновское излучение проникает внутрь металлического материала на глубину порядка 10–20 мкм, то частичное налипание карбидных частиц на поверхность никелевого порошка должно привести к уменьшению относительной интенсивности дифракционных пиков никелевого твердого раствора, что и зафиксировано экспериментально. Подобный, но более слабый эффект наблюдается при смешивании порошков в гравитационном смесителе.

В табл. 3 приведены параметры кристаллических решеток никелевого твердого раствора и карбида TiC a_{Ni} и a_{TiC} , а также ширина дифракционных пиков этих фаз β_{311}^{Ni} и β_{420}^{TiC} в зависимости от способа смешивания порошка. Из таблицы видно, что смешивание порошков в гравитационном смесителе и особенно в шаровой мельнице приводит к уменьшению периода решетки никелевого твердого раствора, тогда как период решетки карбида титана практически не зависит от состояния порошка. Предположительно, уменьшение значения a_{Ni} при смешивании связано с перераспределением атомов карбидообразующих элементов между никелевым твердым раствором и карбидом титана: атомы Mo, Nb, Ta, присутствующие в инконели, могут растворяться в решетке TiC, в подрешетке титана которой, вероятно, имеются вакансии. При выходе из твердого раствора элементов с относительной большой атомным радиусом период решетки будет уменьшаться. Это предположение подтверждается спектром молибдена, полученным методом энергодисперсионного микроанализа (рис. 5): здесь наблюдается относительное увеличение концентрации Mo в приповерхностной зоне частицы порошка инконеля, т.е. там, где наблюдается наслаивание карбида TiC. Отсутствие влияния способа смешивания на параметр решетки фазы TiC, по-видимому, объясняется тем, что перераспределение элементов идет только между частицами порошка никелевого сплава и налипшим на них слоем карбида, тогда как основной объем карбидного порошка сохраняет свой исходный состав.

Известно, что ширина дифракционных пиков увеличивается при искажении решетки дефектами кристаллического строения. Смешивание порошков как в гравитационном смесителе, так и в шаровой мельнице приводит к увеличению ширины дифракционного максимума (311) Ni, что свидетельствует о росте концентрации дефектов кристаллического строения в γ -твердом растворе. Однако к увеличению ширины дифракционного пика карбида титана смешивание не приводит.

Таблица 3. Период решеток и ширина дифракционных пиков фаз порошковой смеси

Вариант смешивания	a_{Ni} , Å	β_{311}^{Ni} , град	a_{TiC} , Å	β_{420}^{TiC} , град
Отдельная подача	3.5957	1.21	4.5328	0.79
Гравитац. смеситель	3.5943	1.60	4.5323	0.70
Шаровая мельница	3.5912	1.57	4.5330	0.71

Таким образом, в процессе смешивания в шаровой мельнице формируется порошок с существенно отличным от исходного структурным состоянием, а именно, частицы порошка жаропрочного никелевого сплава частично покрываются слоем карбида титана.

Кроме того, в результате механолегирования меняется элементный состав никелевой матрицы и карбидной фазы. Эти структурные изменения, безусловно, приводят к изменению физических характеристик порошка, например, его теплоемкости и теплопроводности, что в свою очередь повлияет на величину энергии лазерного излучения, необходимой для нагрева и плавления карбидной и матричной составляющих.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при прямом лазерном выращивании композиционного материала инконель 625/TiC с использованием отдельной подачи порошков из двух колб или предварительного смешивания порошков в гравитационном смесителе материал склонен к трещинообразованию. Однако предварительное смешивание порошков в шаровой мельнице позволяет синтезировать композиционный материал без трещин.

2. Показано, что при использовании смешивания порошков в шаровой мельнице в структуре композиционного материала карбидные частицы имеют равноосную форму. При использовании отдельной подачи порошков и их смешивания в гравитационном смесителе карбиды титана имеют дендритную форму; исклечение составляет слой вблизи подложки, где имеет место более интенсивный теплоотвод.

3. Установлено, что формирование трещин наблюдается только в зоне с дендритной формой кристаллов TiC.

4. Методом микроспектрального рентгеновского анализа показано, что в результате предварительного смешивания на поверхности частиц порошка инконеля формируются участки карбида титана, легированного молибденом.

5. Показано, что при предварительном смешивании порошков период решетки никелевого твердого раствора убывает, что связано с перерас-

пределением легирующих элементов между твердым раствором и карбидной оболочкой частиц порошка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hong C., Gu D., Dai D., Alkhatat M., Urban W., Yuan P., Cao S., Gasser A., Weisheit A., Kelbassa I., Zhong M., Poprawe R.* Laser additive manufacturing of ultrafine TiC particle reinforced Inconel 625 based composite parts: Tailored microstructures and enhanced performance // *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. V. 635. P. 118–128.
2. *Gu D., Hong C., Jia Q., Dai D., Gasser A., Weisheit A., Kelbassa I., Zhong M., Poprawe R.* Combined strengthening of multi-phase and graded interface in laser additive manufactured TiC/Inconel 718 composites // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2014. V. 47. № 4. P. 045309.
3. *Seger R.* Effect of tungsten carbides properties of overlay welded WC/NiSiB composite coatings. MG 202X Examensarbete inom Maskinteknik, Handledare: Lorenzo Daghini, Hoganas, Sverige, 2013. 64 p.
4. *Cheng H., Yi J., Fang Z., Dai S., Zhao X.* Tribology Property of Laser Cladding Crack Free Ni/WC Composite Coating // *Mater. Trans.* 2013. V. 54. P. 50–55.
5. *Zhong M., Jiang D., Zhang H.* Fabrication of nanoparticulate reinforced metal matrix composites by laser cladding // *J. Laser Applications.* 2014. V. 26. P. 022007.
6. *Shiva S., Palani I., Mishra S., Paul C., Kukreja L.* Optics & Laser Technology Investigations on the influence of composition in the development of Ni–Ti shape memory alloy using laser based additive manufacturing // *Opt. Laser Technol.* 2015. V. 69. P. 44–51.
7. *Zhou S., Zeng X., Hu Q., Huang Y.* Analysis of crack behavior for Ni-based WC composite coatings by laser cladding and crack-free realization // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 255. № 5. P. 1646–1653.
8. *Hong C., Gu D., Dai D., Gasser A., Weisheit A., Kelbassa I., Zhong M., Poprawe R.* Laser metal deposition of TiC/Inconel 718 composites with tailored interfacial microstructures // *Opt. Laser Technol.* 2013. V. 54. P. 98–109.