

УДК 621.791.92

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК TiC И TiB₂ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

© 2022 г. Т. А. Крылова*

Институт физики прочности и материаловедения СО Российской академии наук,
Академический пр., 2/4, Томск, 634055 Россия

*e-mail: kta@ispms.tsc.ru

Поступила в редакцию 26.10.2021 г.

После доработки 11.11.2021 г.

Принята к публикации 12.11.2021 г.

Изучено влияние добавок карбида и диборида титана на структуру и свойства композиционных покрытий на основе карбида хрома, полученных методом электронно-лучевой наплавки вне вакуума. Показано, что введение модификаторов способствует $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращению Fe. Частицы карбида и диборида титана являются центрами кристаллизации и способствуют формированию мелкозернистой структуры в процессе остывания расплава. Выявлено, что добавки карбида и диборида титана в наплавочную смесь приводят к улучшению механических свойств полученных композиционных покрытий: среднее значение микротвердости изменилось от 4.12 до 6.23 ГПа, а износостойкость была в 9–10 раз выше, чем у покрытия на основе карбида хрома без модификаторов.

Ключевые слова: электронно-лучевая наплавка, модификаторы, композиционные покрытия, микротвердость, износостойкость

DOI: 10.31857/S0002337X22020087

ВВЕДЕНИЕ

Основным направлением борьбы против износа является создание упрочняющих покрытий с равномерно распределенными твердыми включениями [1, 2]. Карбид титана и диборид титана благодаря их превосходным свойствам: отличной износостойкости, высокой твердости, высокому модулю упругости, коррозионной стойкости, высокой температуре плавления, термодинамической стабильности [3, 4] – часто применяют в качестве упрочняющих частиц для улучшения свойств композитов на основе различных металлов и сплавов (стали, титана, никеля, алюминия и др.) при их получении [5, 6]. При введении TiC или TiB₂ в состав наплавочной смеси в небольшом количестве (до 10 мас. %) они выступают в роли модификаторов, которые способствуют измельчению структуры и улучшению свойств покрытий [7, 8].

Для формирования композиционных покрытий, упрочненных тугоплавкими частицами, используют различные методы наплавки с применением высококонцентрированных потоков энергии. Электронно-лучевая наплавка вне вакуума отличается высокой производительностью обработки электронным пучком, способностью расплавлять любые тугоплавкие соединения, хорошей

адгезией и простотой введения химических элементов [9]. Использование данной технологии позволяет формировать качественные покрытия [10].

Целью настоящей работы является исследование влияния частиц карбида и диборида титана на формирование структуры и свойств композиционных покрытий на основе карбида хрома, полученных методом электронно-лучевой наплавки вне вакуума.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения влияния роли модификаторов на механические свойства композиционных покрытий на основе карбида хрома были получены и исследованы три группы образцов: без модификатора, с добавлением TiC, с добавлением TiB₂ (табл. 1).

Дисперсность порошков Cr₃C₂, TiC, TiB₂ составляла 5–20 мкм, а MgF и Na₂B₄O₇ – 2–5 мкм. Наплавочная смесь равномерно распределялась по всей поверхности образца стальной заготовки с плотностью насыпки 0.45 г/см². Исходя из опыта предыдущих исследований [6, 11], в качестве флюса для наплавки порошка карбида хрома был использован Na₂B₄O₇, а для наплавки Cr₃C₂ с мо-

Таблица 1. Состав наплавляемых смесей

Состав	Содержание, мас. %				
	Cr ₃ C ₂	TiC	TiB ₂	MgF ₂	Na ₂ B ₄ O ₇
Cr ₃ C ₂	60	—	—	—	40
Cr ₃ C ₂ + TiC	54	6	—	40	—
Cr ₃ C ₂ + TiB ₂	54	—	6	40	—

дификаторами TiC, TiB₂ использовали MgF₂. Более подробно способ подготовки наплавляемой смеси, нанесения ее на подложку и обоснование выбора флюса представлены в [12].

В качестве подложки использовалась низкоуглеродистая сталь с ферритной структурой (ГОСТ 380-2005). Стальную заготовку прямоугольной формы с размерами 100 × 50 × 14 мм предварительно шлифовали, полировали и обезжиривали.

Электронно-лучевую наплавку вне вакуума осуществляли на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6, разработанном в Институте ядерной физики им. Будкера СО Российской академии наук. Все покрытия были получены в одинаковых условиях при следующих параметрах обработки: энергия электронов 1.4 МэВ, ток пучка 25 мА, диаметр пучка 12 мм, расстояние от выпускного отверстия до поверхности 90 мм, ширина развертки сканирования пучка 50 мм. Скорость поступательного перемещения образцов под пучком 0.8 см/с. При таких параметрах поверхностная плотность введенной энергии (тепловложение) составляла 8.8 кДж/см².

Структуру композиционных покрытий исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) EVO 50 (Zeiss, Германия). Энергодисперсионный анализ элементного состава покрытий проводили на энергодисперсионных спектрометрах (EDS, WDS) (Oxford Instruments, Великобритания), установленных на РЭМ. Образцы для структурных исследований готовили по общепринятой стандартной методике приготовления шлифов. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-7 ("Буревестник", Россия). Расчет средних значений объемных долей эвтектики ($V_{\text{эвт}}$, %), твердых частиц карбида титана (V_{TiC} , %) и диборида титана (V_{TiB_2} , %) осуществляли методом секущих. Микротвердость покрытий измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0.98 Н и времени выдержки 15 с. Среднее значение микротвердости принимали как среднее арифметическое из 10 измерений на каждой глубине. Испытания на абразивную износостойкость композиционных покрытий о нежест-

ко закрепленные абразивные частицы проводили согласно ГОСТ 23.208-79. Относительную износостойкость K определяли по следующему соотношению:

$$K = \frac{\Delta m_{\text{эт}} \rho_{\text{обр}}}{\Delta m_{\text{обр}} \rho_{\text{эт}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где $\Delta m_{\text{эт}}$ и $\Delta m_{\text{обр}}$ – потери массы эталонного и испытуемого образцов соответственно, $\rho_{\text{эт}}$ и $\rho_{\text{обр}}$ – их плотности.

В качестве абразивных частиц использовали окатанный кварцевый песок с размером фракции 0.4–0.8 мм. Морфологию поверхности покрытий после износа исследовали на РЭМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура композиционных покрытий приведена на рис. 1. При наплавке карбидом хрома без добавок наблюдается крупная дендритная структура с тонкими прослойками эвтектики (рис. 1а). Добавление частиц TiC и TiB₂ к порошку карбида хрома приводит к изменению структуры полученных покрытий. Добавка частиц TiC приводит к уменьшению дендритов и увеличению междендритного пространства (рис. 1б). Более подробно формирование структуры описано в работе [6]. Введение частиц TiB₂ в покрытие на основе карбида хрома также способствует изменению структуры с переходом от дендритной к ячеистой, близкой к равноосным зернам (рис. 1в). Видно, что происходит "полное смачивание" границ зерен эвтектикой. Данный механизм достаточно изучен и подробно описан, например в [13]. Из анализа РЭМ-изображений (рис. 1б, 1в) видно, что в композиционных покрытиях с модификаторами присутствует большое количество включений. Включения в покрытиях располагаются исключительно внутри зерен и вдоль их границ.

По данным РФА, в композиционном покрытии при наплавке карбидом хрома была идентифицирована фаза α -Fe. Введение частиц TiC и TiB₂ в Cr₃C₂ способствует $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращению Fe. В композиционных покрытиях с модификаторами фиксируется рефлекс Cr₇C₂. Присутствие TiC, TiB₂ и других соединений в исследуемых композиционных покрытиях не обнаружено, что, вероятно, связано с их дисперсностью и небольшим количеством.

Методом EDS проведен анализ распределения химических элементов в композиционных покрытиях. При наплавке карбидом хрома дендриты (светло-серая фаза) содержат в основном Fe (рис. 1а). Эвтектика (темно-серая фаза) содержит Cr, C и Fe (рис. 1а), в ее состав входят различные

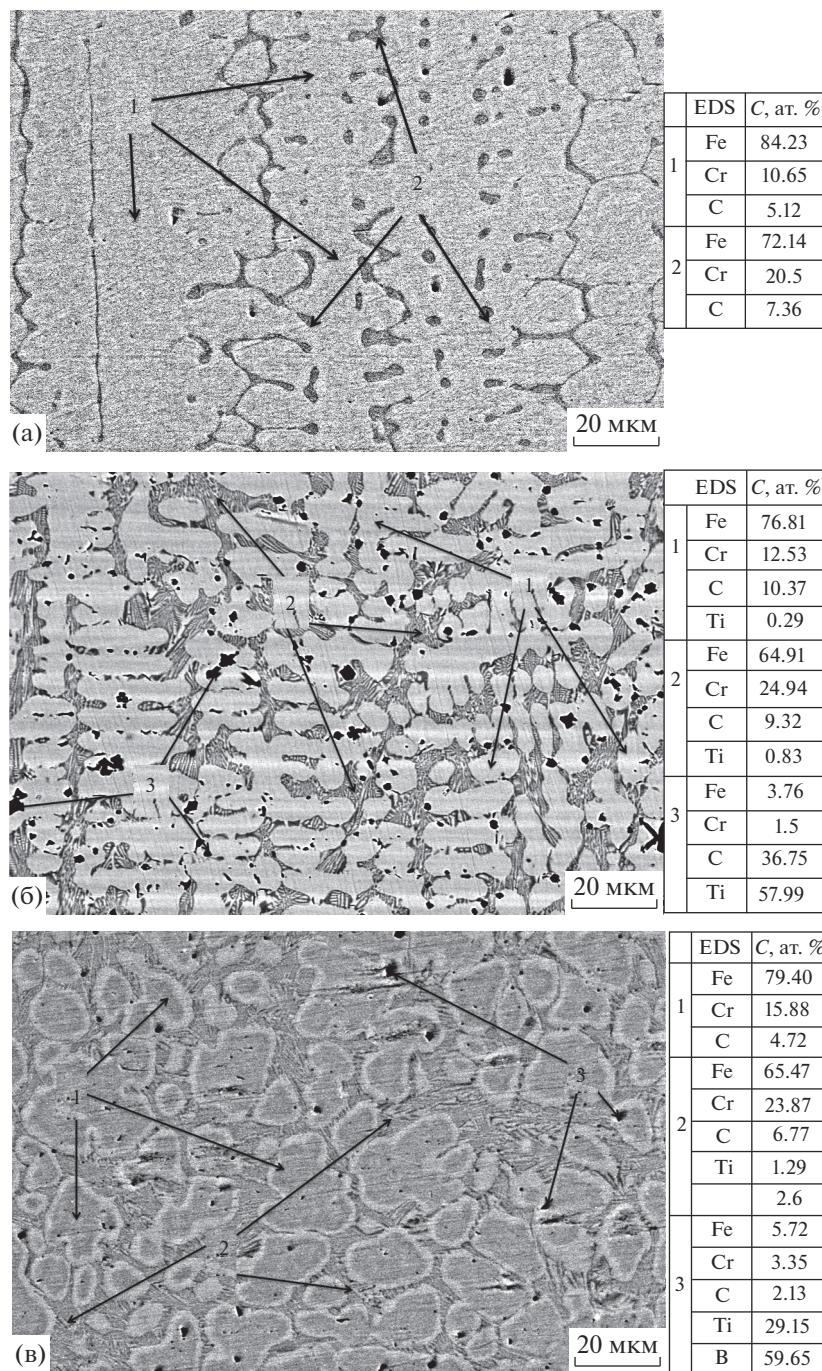


Рис. 1. РЭМ-изображения композиционных покрытий: а – без модификатора, б – с TiC, в – с TiB₂.

соединения хрома и железа. При наплавке карбидом хрома и карбидом титана дендриты (светло-серая фаза) богаты Fe (рис. 1б). Эвтектика (темно-серая фаза) содержит Cr, C, Fe и небольшое количество Ti (рис. 1б), в черных включениях фиксируются Ti, C (рис. 1б). В покрытии, полученном при добавлении диборида титана к карбиду хрома, проводили WDS-анализ для обнаружения бора. Основной фазой светло-серых зерен

является Fe (рис. 1в), темно-серая фаза содержит Cr, C, Fe и B (рис. 1в), черные включения – Ti и B (рис. 1в).

Из результатов EDS и WDS можно идентифицировать черные включения в композиционных покрытиях как частицы карбида и диборида титана, которые являются центрами кристаллизации в процессе охлаждения расплава, приводят к формированию более мелкозернистой структуры зер-

Таблица 2. Характеристики композиционных покрытий

Состав	L , мм	$V_{\text{эвт}}$, %	$V_{\text{вкл}}$, %	$V_{\text{зерен}}$, %
Cr_3C_2	2.8 ± 0.02	10.94	—	88.06
$\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{TiC}$	2 ± 0.02	48	8.3	52
$\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{TiB}_2$	2.3 ± 0.02	36.84	5.6	63.16

на и препятствуют росту зерен. На рост зерен также влияет скорость охлаждения расплава. При одном и том же режиме электронно-лучевой наплавки формируются композиционные покрытия с разными структурой и толщиной (табл. 2). Это является причиной протекания разных термодинамических и кинетических процессов при взаимодействии электронного луча с наплавочной смесью и заготовкой [11]. При введении тугоплавких частиц карбида титана (3260°C) и диборида титана (3230°C) требуется большее количество тепла для их полного или частичного расплавления по сравнению с карбидом хрома (1895°C). В результате

при наплавке карбидом хрома подложка нагревается сильнее, образуется больше расплава, чем в случае добавления тугоплавких частиц. Чем больше объем расплава, тем толще композиционное покрытие, ниже скорость охлаждения и, следовательно, формируется более грубая структура.

Было проведено исследование влияния структуры на микротвердость и износостойкость полученных покрытий. Микротвердость измеряли от поверхности вглубь к подложке для композиционных покрытий без и с добавлением модификаторов. Значения микротвердости неодинаковы по толщине покрытия (рис. 2а), что связано с неоднородностью структурных составляющих (рис. 1). Добавление TiC и TiB_2 приводит к существенному повышению микротвердости (рис. 2а, кривые 2, 3). При этом покрытие с модификатором TiC имеет более выраженное повышение микротвердости по сравнению с TiB_2 . Твердость частиц TiB_2 (32 ГПа) выше, чем TiC (30 ГПа) [4]. В покрытии на основе порошковой смеси $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{TiC}$ формируются частицы TiC больших размеров по сравнению с частицами TiB_2 в покрытии на основе порошковой смеси $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{TiB}_2$ (рис. 1б, 1в), что связано с разными термодинамическими условиями. Микротвердость композиционного покрытия в основном определяется микротвердостью отдельных фаз. Объемные доли структурных составляющих в покрытиях приведены в табл. 2. Видно, что при наплавке $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{TiC}$ содержание объемных долей эвтектики и твердых включений выше, чем при наплавке $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{TiB}_2$. Это и является основной причиной повышения микротвердости в композиционном покрытии при добавлении TiC . Средние значения микротвердости композиционных покрытий приведены на рис. 2б.

Как правило, износостойкость композиционных покрытий определяется их твердостью. Однако твердые включения могут влиять на механизм износа, тогда прямой зависимости между твердостью и износостойкостью может не наблюдаться. Действительно, из рис. 2б следует, что корреляции между микротвердостью и износостойкостью нет.

На рис. 3 показаны РЭМ-изображения поверхности композиционных покрытий после испытаний на абразивный износ при нормальных условиях. Из рис. 3 видно, что изношенная поверхность композиционного покрытия на основе Cr_3C_2 без добавления модификатора имеет неравномерные следы износа и явную пластическую деформацию. Это объясняется тем, что мягкая ферритная структура в основе покрытия с небольшими прослойками карбидной эвтектики легко

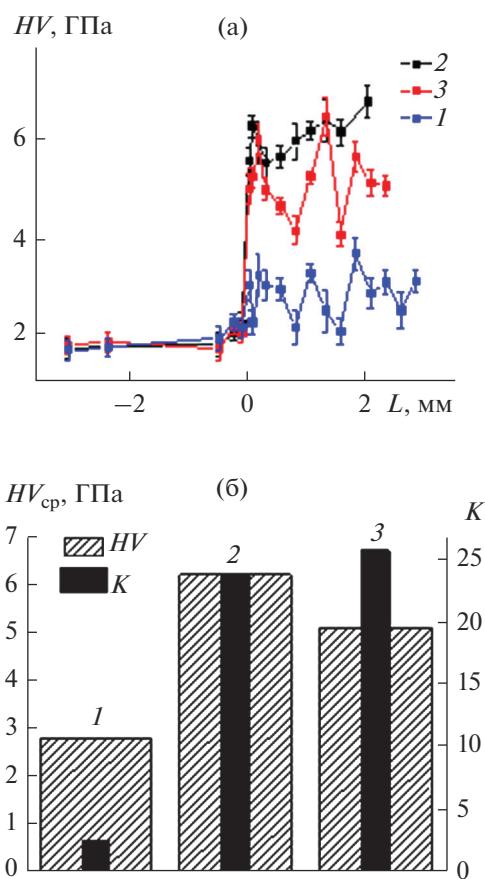


Рис. 2. Изменение микротвердости от поверхности покрытия к подложке (а); средние значения микротвердости и относительной износостойкости композиционных покрытий на основе карбида хрома (б) без модификатора (1), с TiC (2), с TiB_2 (3).

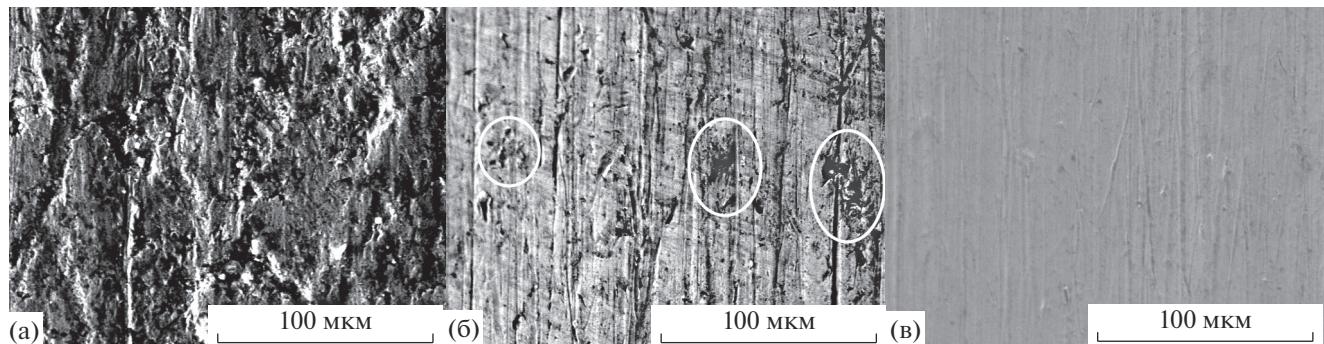


Рис. 3. РЭМ-изображения изношенной поверхности композиционных покрытий (после 8 ч испытаний на абразивный износ о нежестко закрепленные абразивные частицы): а – без модификатора, б – с TiC, в – с TiB₂.

поддается абразивному износу с большими потерями массы (рис. 2б).

В покрытиях с добавлением модификаторов TiC и TiB₂, по данным РФА, основной фазой является γ -Fe. Покрытия с модификаторами показали улучшенные характеристики износа по сравнению с покрытием без модификатора (рис. 2б), но механизмы износа в покрытиях с TiC (рис. 3б) и TiB₂ (рис. 3в) разные. Так, крупные твердые частицы TiC под действием нагрузки и абразивного материала с легкостью выкрашиваются из аустенитного зерна, а на изношенной поверхности появляются характерные следы выкрашивания (отмечены на рис. 3б). Также наблюдается множество неглубоких царапин, появление которых связано с выкрашиванием TiC.

В покрытии с частицами TiB₂ после абразивного износа наблюдается относительно гладкая поверхность износа с небольшими царапинами-бороздками (рис. 3в). Данное покрытие демонстрирует сильную связь между включениями TiB₂ и аустенитным зерном.

Формирование более мелких твердых включений в покрытиях способствует повышению износостойкости за счет уменьшения выкрашивания твердых частиц под действием нагрузки и абразивного износа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электронно-лучевой наплавки вне вакуума получены композиционные покрытия на основе карбida хрома с добавлением модификаторов TiC и TiB₂. Покрытия демонстрируют хорошее качество без трещин, пор и отслоений. Введение модификаторов способствует $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращению Fe в покрытии и увеличению объемной доли эвтектики. Частицы TiC и TiB₂ являются центрами кристаллизации и приводят к измельчению зерна.

Максимальное значение микротвердости достигается в композиционном покрытии с твердыми включениями частиц TiC и составляет 6.23 ГПа. Наибольшей износостойкостью ($K = 26$) обладают покрытия с TiB₂-модификатором.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

Автор благодарит М.Г. Голковского (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН) за оказанную помощь в проведении электронно-лучевой наплавки.

Исследования проводились на оборудовании центра коллективного пользования “Нанотех” в ИФПМ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hutchings I., Shipway P. Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials. L.: Butterworth-Heinemann. 2017. 412 p.
2. Buchely M.F., Gutierrez J.C., Leon L.M., Toro A. The Effect of Microstructure on Abrasive Wear of Hard-facing Alloys // Wear. 2005. V. 259. P. 52–61.
3. Ma Y., Addad A., Ji G., Zhang M.-X., Lefebvre W., Chen Z., Ji V. Atomic-scale Investigation of the Interface Precipitation in a TiB₂ Nanoparticles Reinforced Al–Zn–Mg–Cu Matrix Composite // Acta Mater. 2020. V. 185. P. 287–299.
4. Kang S. Comprehensive Hard Materials. N.Y.: Elsevier, 2014. 1806 p.
5. Wang Z.J., Liu S., Qiu Z.X., Sun H.Y., Liu W.C. First-Principles Calculations on the Interface of the Al/TiC Aluminum Matrix Composites // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 505. 144502.
6. Krylova T.A., Chumakov Y.A. Fabrication of Cr–Ti–C Composite Coating by Non-Vacuum Electron Beam Cladding // Mater. Lett. 2020. V. 274. 128022.
7. Латухин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.
8. Lei S., Li X., Deng Y., Xiao Y. Microstructure and Mechanical Properties of Electron Beam Freeform Fabri-

- cated TiB₂/Al–Cu Composite // Mater. Lett. 2020. V. 277. 128273.
9. *Bataev I., Golkovskii M., Bataev A., Losinskaya A., Dos-tovalov R., Popelyukh A., Drobayaz E.* Surface Hardening of Steels with Carbon by Non-Vacuum Electron-Beam Processing // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 242. P. 164–169.
10. *Bataev I.A., Golkovskii M.G., Losinskaya A.A., Bataev A.A., Popelyukh A.I., Hassel T., Golovin D.D.* Non-Vacuum Electron-Beam Carburizing and Surface Hardening of Mild Steel // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 322. P. 6–14.
11. *Крылова Т.А., Чумаков Ю.А.* Энергетические параметры электронного пучка, структура композиционных покрытий и их механические свойства // Изв. вузов. Физика. 2020. Т. 63. № 5. С. 32–37. <https://doi.org/10.17223/00213411/63/5/32>
12. Голковский М.Г. Закалка и наплавка релятивистским электронным пучком вне вакуума. Sunnyvale: Lambert, 2007. 325 с.
13. *Straumal A.B., Mazilkin I.A., Tsoi K.V., Baretzky B., Straumal B.B.* “Wetting” Phase Transitions by the Second Solid Phase for Linear Defects (Grain Boundary Triple Junctions) // JETP Lett. 2020. V. 112. P. 257–261.