

5. Wang B., Pan Y., Liu Y., Lyu N. Barber G. C., Wang R., Cui W., Qiu F., Hu M. Effects of quench-tempering and laser hardening treatment on wear resistance of gray cast iron. J. Mater. Res. Technol. 2020, 9(4), 8163–8171.

6. Han X., Zhang Z., Pan Y., Barber G. C., Yang H., Qiu F. Sliding wear behavior of laser surface hardened austempered ductile iron. J. Mater. Res. Technol. 2020, 9(5), 14609–14618.

7. Zhang M. X., Pang J. C., Qiu Y., Li S. X., Wang M., Zhang Z. F. Influence of microstructure on the thermo-mechanical fatigue behavior and life of vermicular graphite cast irons. Mater. Sci. Eng. A 2020, 771, 138617.

Поступила 07.07.2022

УДК 621.793.72:533

Девойно О. Г., Кардаполова М. А., Косякова И. М., Болдуева А. А., Погудо Е. В.

**МИКРОСТРУКТУРА И АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОКРЫТИЙ
ИЗ МЕХАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ СПЛАВА НА ОСНОВЕ
НИКЕЛЯ ПГ-12Н-01 И КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА, ХРОМА И БОРА**

*Белорусский национальный технический университет,
Минск, Беларусь*

Изучена микроструктура и фазовый состав покрытий механических смесей на основе сплава ПГ-12Н-01, нанесенных методом плазменного напыления и оплавленного с помощью лазерного нагрева. Установлено, что при лазерном оплавлении формируется характерная для обработанных лазерным излучением слоев дендритная мелкодисперсная структура с дендритами 1 и 2-го порядка, между ветвей которых кристаллизуется легкоплавкая эвтектика, снижающая температуру плавления сплава. Рентгеноструктурный анализ показал, что формируется неравновесная структура γ – раствора никеля, пересыщенная легирующими элементами и упрочняющей фазы, преимущественно в виде боридов никеля и хрома. Такой состав покрытия позволяет в широких пределах варьировать комплексом физико-механических характеристик.

Введение. Основными факторами, влияющими на формирование структуры обработанного лазерным излучением слоя, являются высокая скорость нагрева поверхностного слоя (порядка 104–106 К/с), обусловленная большой плотностью энергии и охлаждения, достигаемая за счет теплоотвода в массу металла. Высокие скорости нагрева приводят к сдвигу точек фазовых превращений, имеющих диффузионную природу. Большая скорость охлаждения расплавленной зоны приводит к неполному протеканию диффузионных процессов, образованию большого числа зародышей и формированию поэтому мелкодисперсной и неравновесной структуры. В процессе лазерной обработки с проплавлением материала основы картина осложняется за счет интенсивного перемешивания ванны расплава.

Методика исследования. На поверхность стали 45 наносили следующие составы порошков толщиной 0,6–0,7 мм: сплав на основе никеля ПГ-12Н-01 и 3 механические смеси, состоящие из 80 % сплава ПГ-12Н-01 и 20 % WC, Cr₃C₂, V₄C, используя установку плазменного напыления УПУ-3Д с плазмотроном ПП-25. Для увеличения прочности сцепления покрытия с основой, а также для уменьшения пористости покрытия, после нанесения вышеуказанных механических смесей образцы подвергали оплавлению газовым резаком с внутриголовочным смешением газов Р1-03П и лазерному оплавлению на установке КОМЕТА-2 с мощностью 1000 Вт.

Полученные покрытия системы Ni-Cr-B-Si являются чувствительными к условиям нагрева, а характер получаемой структуры определяет качество упрочненного слоя. Поэтому металлографические исследования служат одним из основных критериев качества. Для указанных исследований использовались образцы размером $10 \times 15 \times 80$. После плазменного напыления проводилась лазерная обработка их поверхности. Скорость перемещения луча от 0,5 до 3,3 мм/с, диаметр луча 1–3 мм, средняя плотность мощности $1,2 \cdot 10^8$ Вт/м². Затем образцы разрезались поперек лазерных дорожек. Для оценки микроструктуры использован микроскоп МИКРО-Р200.

Для выявления микроструктуры применяли химическое травление кислотным раствором хлорного железа и свежеприготовленным щелочным раствором красной кровяной соли.

Для оценки фазового состава покрытий, соотношения количества фаз в покрытии, а также химического состава фаз в покрытиях был проведен рентгеноструктурный анализ. Рентгеновские съемки производили на дифрактометре ДРОН–3.0 при скорости поворота образца 1 град/мин в медном монохроматизированном излучении. Обработку рентгеновских снимков проводили с использованием программы ARS ANAL, разработанной в БНТУ.

Результаты исследования. Макроструктура оплавленного лазерным излучением покрытия представлена на рис. 1. Рисунок помогает выделить все характерные зоны, образующиеся при лазерном оплавлении защитных покрытий. Отчетливо видна некоторая неоднородность в покрытии, соответствующая направлению конвективных потоков в ванне расплава. При лазерном оплавлении покрытий на углеродистых и легированных сталях формируется зона термического влияния, образованная за счет фазовых и структурных превращений в материале основы.

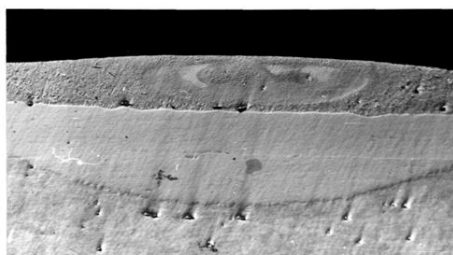


Рис. 1. Макроструктура оплавленного лазерным излучением покрытия, $\times 40$

При лазерном оплавлении микроструктуру можно охарактеризовать как тонкий конгломерат фаз. Характерным является уменьшение в 2–3 раза толщины переходной зоны по сравнению с покрытием, оплавленным горелкой, что обусловлено малым временем контакта жидкой и твердой фаз, а также формированием в прилегающей к границе ванны расплава зоны дендритов твердого раствора никеля, ориентированных в направлении отвода тепла. Анализ микроструктуры показал, что основой сплава является легированный γ -Ni, закристаллизованный при таких скоростях охлаждения в виде дендритов с осями 2-го и 3-го порядка. Между осями дендритов кристаллизуется тонкодисперсная боридная эвтектика. Карбидная фаза выделяется из расплава в первую очередь в виде шестигранников, переходящих при скоростях охлаждения в дендриты с ветвями, расположенными под углом 60° друг к другу.

Кроме способа оплавления на морфологию покрытия значительное влияние оказывают режимы лазерного оплавления, а также вид и способ введения легирующих добавок [1; 2]. Как установлено нашими исследованиями, различные легирующие добавки в разной степени влияют на изменение структуры, но для всех видов композиций и вариантов лазерного оплавления установлены одинаковые закономерности влияния режимов лазерной обработки на характер формируемой структуры покрытий. Это объясняется тем,

что морфология покрытия в первую очередь определяется морфологией никелевой матрицы, а точнее, твердого раствора на основе никеля.

При жестких режимах (под жестким режимом лазерной обработки понимается обработка с максимально возможными плотностью мощности и скоростью перемещения луча, обеспечивающими высокие скорости кристаллизации расплава) в ванне расплава или ее части формируется метастабильная структура практически без выделения или с выделением избыточных фаз минимального размера (до ~ 2 мкм) (рис. 2, *а*). Для таких структур характерно наличие пересыщенного γ -Ni, на что указывает уширение линий никеля на рентгенограммах. При смягчении режимов лазерной обработки формируются условия для образования более равновесной литой структуры с дендритными выделениями с осями 2-го и 3-го порядка (рис. 2, *б*).

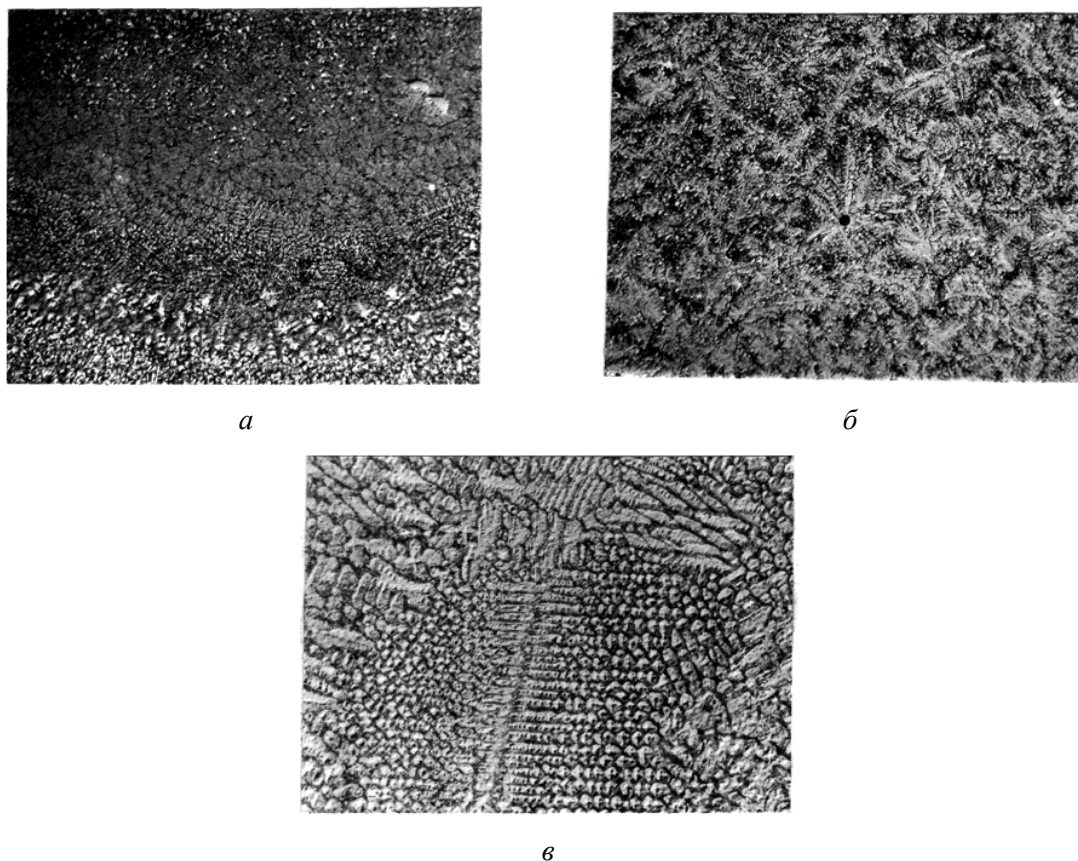


Рис. 2. Микроструктура самофлюсующегося сплава ПГ-12Н-01 после различных режимов оплавления лучом лазера:
а – $q = 0,8 \times 10^9$ Вт/м², $V = 3,3$ мм/с; *б* – $q = 2,5 \times 10^8$ Вт/м², $V = 1,6$ мм/с;
в – $q = 2,5 \times 10^8$ Вт/м², $V = 0,5$ мм/с

При лазерной обработке с большим энерговыделением происходит проплавление материала основы и формируется характерная структура, представляющая глобулярное выделение непрерывных твердых растворов никеля с железом, по границам которых кристаллизуется карбидо-боридная эвтектика.

В случае жестких режимов лазерной обработки при высоких скоростях охлаждения первичные выделения тугоплавких компонентов носят дисперсный характер (рис. 3). Упрочняющая фаза в виде дендритов как бы пронизывает все покрытие, оставаясь в дисперсном виде. При уменьшении скорости охлаждения выделения приобретают вид «цветов», «стержней», переходящих в правильные шестигранники, что свойственно для покрытий, оплавленных газопламенной горелкой (рис. 3, *б*, *в*).

Рассматриваемые выше карбидные добавки в общем влияют на морфологию следующим образом. Если в процессе оплавления происходит растворение карбидных частиц, то характер структуры практически соответствует структуре самофлюсующегося сплава после аналогичного вида оплавления и скорости охлаждения. Если растворение не происходит, для каждой композиции проявляются свои специфические особенности.

В композиционном материале с добавками карбида бора структура после газопламенного и лазерного оплавления различна. После газопламенного оплавления в структуре не было обнаружено карбидных частиц, как визуально, так и рентгенографически. В этом случае происходит полное их растворение с последующей перекристаллизацией в более устойчивые соединения. В случае же лазерного оплавления происходит лишь частичное растворение карбидных частиц. Интересным является характер удержания карбидной частицы в матрице самофлюсующегося сплава. За короткий период температурного воздействия лазерного луча прочная окисная пленка $\text{В}_2\text{O}_5$, защищающая карбид бора от дальнейшего окисления, успевает разорваться и всплыть на поверхность, давая возможность карбиду частично раствориться.

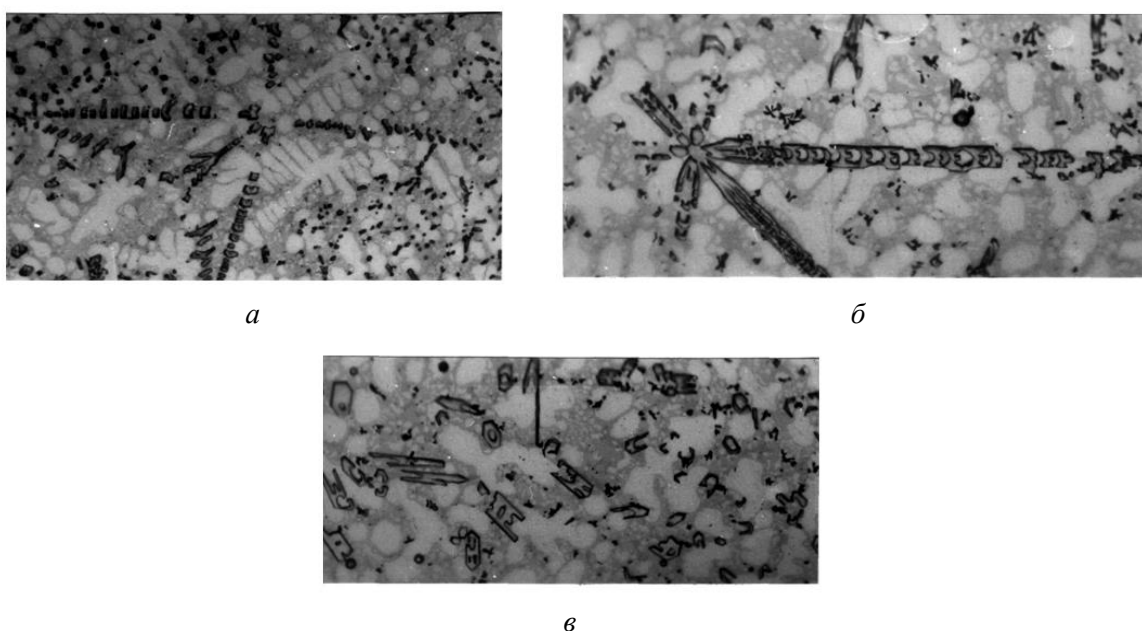


Рис. 3. Распределение упрочняющей фазы при различных режимах оплавления сплава ПГ-12Н-01 лучом лазера:
 $a - q = 2,1 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2, V = 3,3 \text{ мм/с}; б - q = 2,5 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2, V = 1,6 \text{ мм/с};$
 $в - q = 0,62 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2, V = 1 \text{ мм/с}$

Особенностью лазерного оплавления является равномерное распределение карбидных частиц по зоне проплава. Это связано с кратковременностью нахождения частиц в расплаве и интенсивностью его перемешивания. В случае газопламенного оплавления такого распределения карбидной фазы в покрытии, как правило, получить не удастся, так как при длительном нахождении их в расплаве успевают произойти сепарация вследствие разности удельного веса нерастворившейся карбидной частицы и расплава.

При напылении композита с добавками карбида вольфрама полного растворения карбидных частиц в расплаве не происходит как при газопламенном, так и при оптимальных режимах лазерного оплавления (рис. 4, в). При полном растворении наблюдается частичная его перекристаллизация с образованием W_2C , увеличивающем количество упрочняющей фазы (рис. 4, з). При проплаве подложки вольфрамовая фаза кристаллизуется в виде эвтектики $\gamma \text{ Ni W}_2\text{C}$ по границам никелевых зерен (рис. 4, б). Из рис. 4 в, з

видно, насколько прочнее связан карбид вольфрама с матрицей при лазерном оплавлении и равномернее распределен. После газопламенного оплавления при трении появляется большая возможность выкрашивания крупных частиц.

При оплавлении композиционного покрытия с карбидом хрома Cr_3C_2 также имела место зависимость от способа оплавления. Установлено, что при оптимальных режимах лазерного оплавления происходит полное растворение карбидных частиц в никелевой матрице с их последующей перекристаллизацией, которая в зависимости от режима оплавления охватывает весь объем твердой фазы или только ее поверхностные зоны. При газопламенном же оплавлении карбиды сохраняются в покрытии. Это обусловлено тем, что при лазерном нагреве при интенсивном подводе энергии к поверхности происходит значительный перегрев расплава. При газопламенном же оплавлении температура покрытия составляет около 1320 К; происходит уменьшение размеров и «размягчение» карбида благодаря диффузии атомов никеля в карбид по твердофазному механизму [3]. На рис. 5, а, б зафиксирован момент неполного растворения карбида хрома в сплаве. Вокруг видны продукты перекристаллизации – карбиды и бориды хрома. На рис. 5, б показана диффузионная зона (4–10 мкм) преимущественно на участках с максимальной кривизной. Как видно из рис. 5, в при полной перекристаллизации карбида хрома происходит увеличение количества карбидо-боридной упрочняющей.

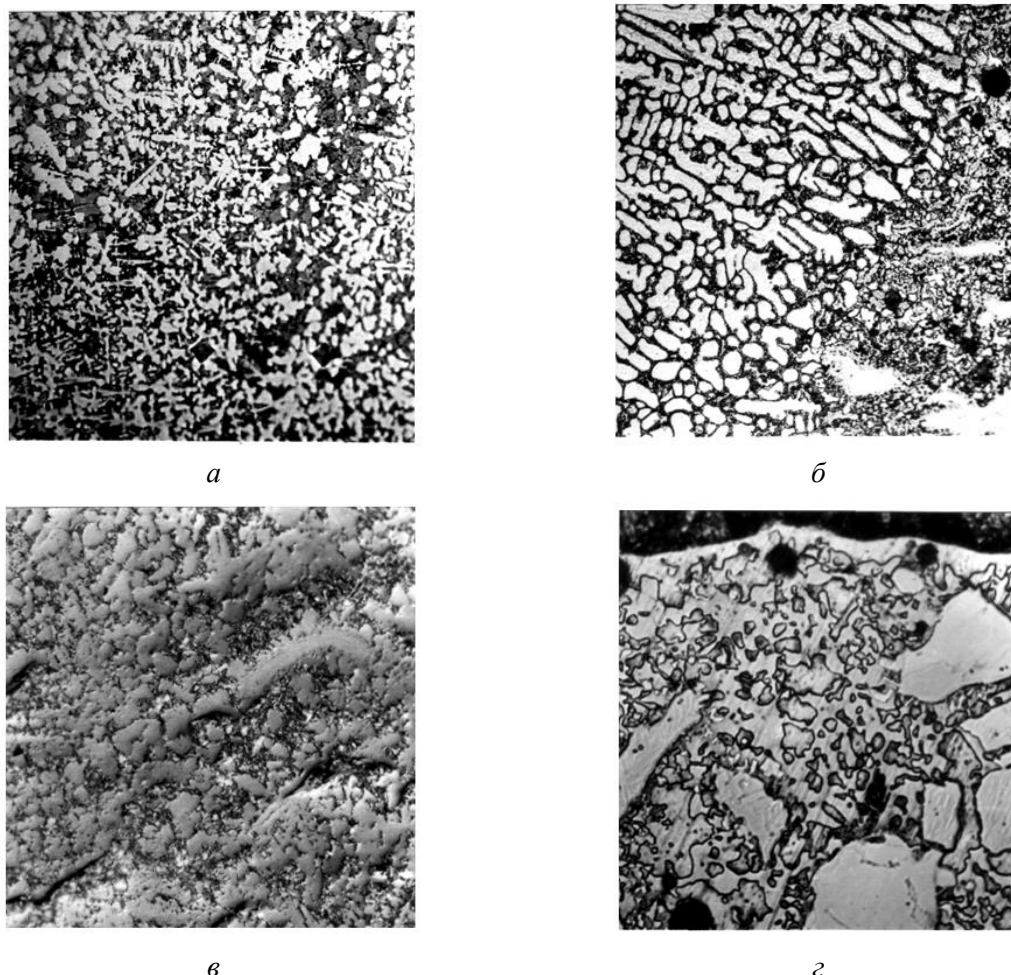


Рис. 4. Микроструктура сплава ПГ-12Н-01 + 20 об. % карбида вольфрама, оплавленного лазерным лучом на режимах:

$a - q = 1,1 \times 10^9 \text{ Вт/м}^2, V = 1,6 \text{ мм/с}; б - q = 1,1 \times 10^9 \text{ Вт/м}^2, V = 1 \text{ мм/с};$

$в - q = 2,5 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2, V = 1,6 \text{ мм/с};$ и газовой горелкой (г), $\times 500$

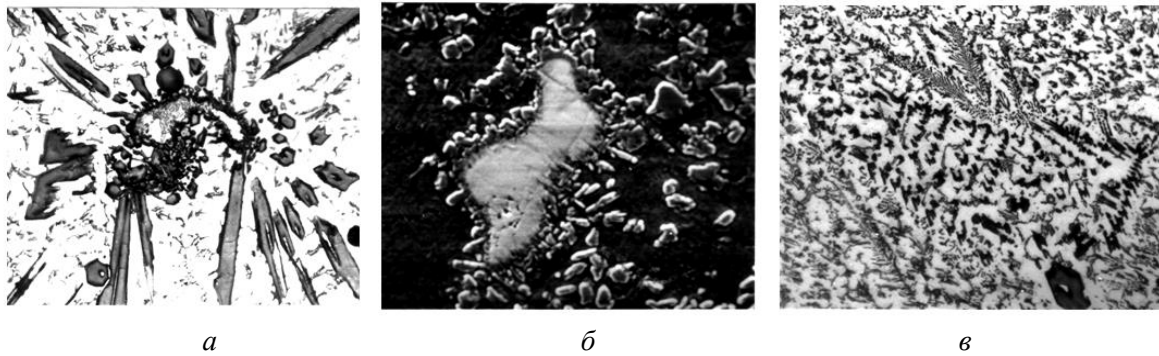


Рис. 5. Микроструктура сплава ПГ-12Н-01 с 20 об. % карбида хрома после оплавления лазерным излучением:
a – перекристаллизация частиц Cr_3C_2 , $\times 1000$; *б* – частица Cr_3C_2 , $\times 2000$;
в – $q = 2,5 \times 10^8 \text{Вт/м}^2$, $V = 1,6 \text{ мм/с}$, $\times 1000$

Результаты определения фазового состава и составов фаз покрытий приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты рентгеновских исследований самофлюсующихся сплавов с композиционными добавками.

Состояние образца	Фазы в покрытии	Содержание в %	Вероятная примесь	Концентрация примеси или состав фазы
Сплав ПГ-12Н-01. Плазменное напыление на сталь 45, затем оплавление лазером	Ni	56	Fe	7,5 % ат. Fe
	Ni_2B	8	Дефицит В	$\text{Ni}_2\text{B}_{0,9995}$
	Ni_3B	25	Cr	$(\text{Ni}_{85}\text{Cr}_{15})_3\text{B}$
	Cr_2B	11	Si	$\text{Cr}_2(\text{B}_{97}\text{Si}_3)$
Смесь ПГ-12Н-01 +20 % V_4C Плазменное напыление на сталь 45, затем оплавление лазером	Ni	51	B	0,4 % ат. B
	Ni_3B	10	Cr	$(\text{Ni}_{97}\text{Cr}_3)_3\text{B}$
	Cr_2B	9	Si	$\text{Cr}_2(\text{B}_{99}\text{Si}_1)$
	B	14	нет	бор
Смесь ПГ-12Н-01 +20 % Cr_3C_2 Плазменное напыление на сталь 45, затем оплавление лазером	V_4C	16	Дефицит В	$\text{V}_4\text{C}_{0,9996}$
	Ni	46	Cr	5 % ат. Cr
	Ni_3B	30	Cr	$(\text{Ni}_{97}\text{Cr}_3)_3\text{B}$
	Ni_4B_3	7	Fe	$\text{Ni}_4\text{B}_{2,9958}$
	Cr_2B	16	C	$(\text{Cr}_{86}\text{Fe}_{14})_2\text{B}$
Смесь ПГ-12Н-01 +20 % WC Плазменное напыление на сталь 45, затем оплавление лазером	B	1	C	0,5 % ат. C
	Ni	16	W	3 % ат. W
	Ni_3B	37	Дефицит В	$\text{Ni}_3\text{B}_{0,97}$
	Ni_2B	8	нет	Ni_2B
	NiB	6	нет	NiB
	Ni_4B_3	13,5	Дефицит В	$\text{Ni}_4\text{B}_{2,97}$
	W_2C	16	B	$\text{W}_2(\text{C}_{91}\text{B}_6)$
Cr_3C_2	3,5	Дефицит C	$\text{Cr}_3\text{C}_{1,96}$	

Из приведенных данных видно следующее: основную долю объема покрытий – от 40 до 60 % составляет твердый раствор на основе никеля (кроме смеси ПГ-12Н-01 +20 % WC). При лазерном оплавлении покрытия с добавками карбида бора его частицы не успевают раствориться и указанный эффект практически не действует, как и в случае добавок карбида хрома и карбида вольфрама. Бориды никеля составляют, как правило, 30–35 % от объема покрытий, из них от 2/3 до 3/4 приходится на фазу Ni₃B. В оплавленных покрытиях с добавками карбида бора обнаружено большое количество непрореагировавшего бора, который, по-видимому, является продуктом распада карбидных частиц. Получению большого количества низшего борида способствует не только высокое содержание самого никеля, но и наличие в покрытии мощного боридообразователя – хрома; в бориде Ni₃B он является обычной примесью. Для высших боридов характерна примесь более слабого, но также достаточно активного боридообразователя – железа, а в ряде случаев – дефицит бора, впрочем, весьма незначительный. От 5 до 15 % объема покрытия образует фаза Cr₂B, в которой часть бора, как правило, замещена кремнием, входящим в состав порошка. Интересным является факт, что в покрытии, в котором присутствовали добавки карбида хрома в условиях значительного перегрева, имеющего место при лазерном оплавлении, происходит его растворение без вторичной кристаллизации. Хром перераспределяется в твердый раствор никеля, образует дополнительное количество фазы Cr₂B, легирует бориды. Другой особенностью является то, что проведенный анализ структуры, во всех случаях, кроме лазерного оплавления покрытий с добавками карбида вольфрама, не показал наличия карбидной фазы. Согласно проведенным оценкам, углерод в покрытии присутствует, как примесь свободного бора. Отсутствие линий карбидов на рентгенограммах можно объяснить их высокой степенью дисперсности вследствие высоких скоростей нагрева и охлаждения, тем, что линии перекрываются линиями боридной фазы, интенсивность которых высока вследствие большого количества боридов, а также небольшим процентным содержанием карбидной фазы.

Выводы. Исследованиями влияния лазерного оплавления на микроструктуру покрытий сплава на основе никеля ПГ-12Н-01 установлено, что при лазерном оплавлении формируется характерная для обработанных лазерным излучением слоев мелкодисперсная структура. При этом вводимые модифицирующие добавки в малой степени влияют на ее общий характер. Варьирование режимами лазерной обработки через изменение глубины проплава и скорости кристаллизации позволяет в широких пределах варьировать характером микроструктуры зон расплава от квазиэвтектической до литой дендритной. Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что при лазерном оплавлении формируется неравновесная структура γ – раствора никеля, пересыщенная легирующими элементами и упрочняющей фазы преимущественно в виде боридов никеля и хрома, легированных соответственно хромом и кремнием, при этом количество и состав упрочняющих фаз определяются видом вводимой добавки. Характерным для оплавленных лазерным лучом покрытий является текстурированность никеля в плоскости (Ш), способствующая улучшению эксплуатационных свойств покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rankouhi, B.; Bertsch, K.; de Bellefon, G. M.; Thevamaran, M.; Thoma, D.; Suresh, K. Experimental validation and microstructure characterization of topology optimized, additively manufactured SS316L components. *Mater. Sci. Eng. A* 2020, 776, 139050, doi:10.1016/j.msea.2020.139050.
2. Zhao, X.; Dong, S.; Yan, S.; Liu, X.; Liu, Y.; Xia, D.; Lv, Y.; He, P.; Xu, B.; Han, H. The effect of different scanning strategies on microstructural evolution to 24CrNiMo alloy steel during direct laser deposition. *Mater. Sci. Eng. A* 2020, 771, 138557, doi:10.1016/j.msea.2019.138557.
3. Власюк Р. З., Радомысльский И. Д., Сотник А. А. Растворение Cr₃C₂ в никелевой матрице, содержащей фосфор/ Порошковая металлургия, – 1986. – ЯЗ. – С.69–74

Поступила 08.06.2022