УДК 621.791.92:669.018.25:[621.791.927.55]

А. Н. Смирнов, К.В. Князьков, М.В. Радченко, Э.В. Козлов, В.Л. Князьков

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ПОЛЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЯХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ Al_2O_3

Часть 1. Материалы, методы исследований и роль химических элементов

Применение плазменно-порошковой наплавки для повышения эксплуатационных характеристик деталей машин имеет большие перспективы для угольного машиностроения Кузбасса. Способ плазменно-порошковой наплавки по сравнению с напылением, металлизацией и дуговой наплавкой плавящимся электродом имеет ряд преимуществ, таких как относительно низкие требования к подготовке поверхности под наплавку, незначительное проплавление наплавляемой поверхности высокое качеств наплавленного слоя. Однако, свойства плазменно-порошковых покрытий, как и покрытий выполненных другими способами, значительно зависят от многих факторов, в частности от режимов наплавки [1– 4].

Положительное влияние модифицирования тугоплавкими металлами на свойства наплавленного слоя детально рассмотрены в работах [5, 6]. Окисид алюминия AL_2O_3, как известно, обладает рядом положительных свойств, таких так твердость, износостойкость, коррозионная стойкость, низкий коэффициент трения, а также является ингибитором роста зерен в металлах. Перечисленные свойства AL_2O_3, как элемента модификатора, могут быть улучшены за счет фактора размерности и химической чистоты частиц. Поэтому изучение влияния модифицирования износостойкого сплава частицами AL_2O_3 на его структуру, свойства и внутренние напряжения необходимы для совершенствования технологий нанесения износостойких покрытий.

Цель настоящей работы заключается в установлении модифицирующего действия нанодисперсных частиц оксида алюминия Al_2O_3 на структуру, фазовый состав и внутренние поля напряжений покрытий системы Ni-Cr-B-Si-Fe/WC, наплавленных плазменно-порошковым способом.

Материалы

1. Порошковая смесь ПС-12НВК-01 ГОСТ 28377-89 «Порошки для газотермического напыления и наплавки». Порошки изготовлены по ТУ 48-19-383-91 «Порошки для наплавки и напыления». Порошковая смесь ПС-12НВК-01 состоит из смеси 65% порошка гранулированного марки ПГ-10-01 и 35% WC – карбида вольфрама. Химический состав порошка гранулированного марки ПГ-10-01 по ТУ 48-19-383-91, (%): Cr – 14-20; B – 2,8-4,2; Si – 4,0 - 4,5; Fe – 3,0 - 7,0; C – 0,6 - 1,0; Ni – остальное. Твердость наплавленного порошковой смесью ПС-12НВК-01 слоя, в пределах 56-63 HRC.

2. Наноразмерный порошок Al_2O_3 получали после прокаливания, при температуре 400 °С, в течение 1 часа порошка алюминия оксигидрооксида (Бемита), изготовленного гидротермальным методом окисления алюминиевого порошка марки АСД-4 по ТУ 2133-001-7634032-2006. Внешний вид –высокодисперсный порошок белого цвета. Некоторые физико-химические характеристики, которого: размер кристаллитов, не более 1000 Å; удельная плотность, не более 3,06 г/см^3, удельная специфическая поверхность, в пределах 10 – 400 м^2/г. Массовая доля примесей (в пересчете на прокаленное вещество) %, не более: диоксид кремния (SiO_2) – 0,05; оксид железа (Fe_2O_3) – 0,05; оксид натрия (Na_2O) – 0,05.

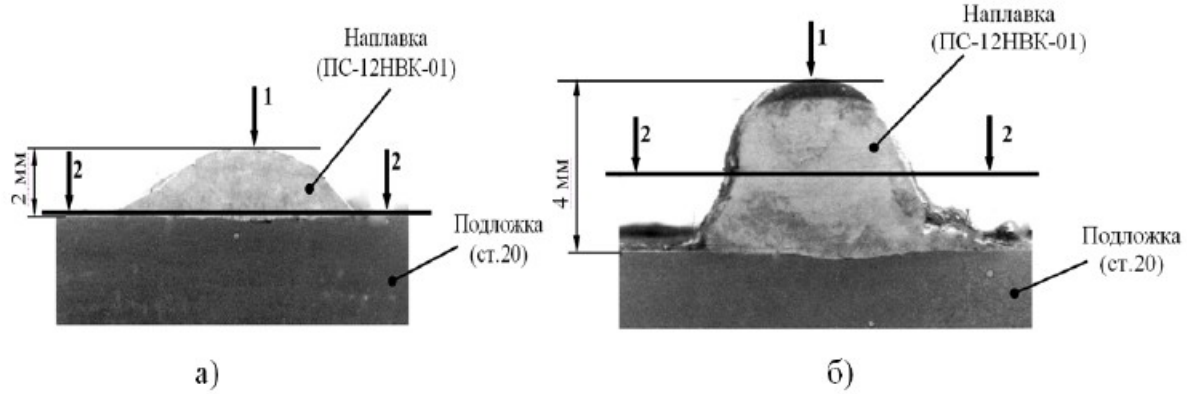


Рис. 1. Схемы вырезки образцов для исследования: а – образец, наплавленный без нанопорошка; б – образец, в расплав которого был введен нанопорошок Al_2O_3
(1 и 2 – участки вырезки шлифов для исследования)

Таблица 1.Химический состав наплавленного слоя

Химический элемент	Базовые элементы			Особые элементы		Дополнительные элементы	
	Ni	Cr	Fe	C	WC	B	Si
Содержание элемента	29,09-24,22	9,1-13,0	22,0	0,39-0,65	35,0	1,82-2,21	2,60-2,92

3. Наплавку выполняли на подложку из стали 20 ГОСТ 1050-88. Размеры образцов 120 × 50 × 10 мм.

4. Для наплавочных операций применяли газ аргон газообразный ГОСТ 10157-79 (плазмообразующий, защитный и ранспортирующий порошок газ).

Оборудование для наплавки. Использовали установку для автоматической плазменно-порошковой наплавки УПН-303.

Режим наплавки. Наплавку проводили постоянным током обратной полярности (ток наплавки $I_н$=*140А,* напряжение при наплавке U_p=*30В*), скорость наплавки 18м/ч, расход порошка (смеси порошков) $V_п$ = 3кг/ч, давление плазмообразующего газа $P_{плаз.}$ = 0,4МПа, давление транспортирующего газа $P_{тран.}$ = 0,1 МПа.

На рис. 1 представлен вид образцов наплавленных для исследования.

Методы исследования

В работе использовано четыре метода исследования: 1) рентгеноструктурный анализ (РСА); 2) растровая электронная микроскопия (РЭМ); 3) локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА) и 4) просвечивающая дифрак-ционная электронная микроскопия на тонких фольгах (ПЭМ).

Эксперимент с использованием *рентгеноструктурного анализа* проводился при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-7 при напряжении 30 кВ и анодном токе 30 мА. В эксперименте применена рентгеновская трубка с медным катодом. Интенсивности дифракционных максимумов измерялись сцинтиляционным счетчиком с амплитудной дискриминацией. Интегральные интенсивности дифракционных максимумов определялись по площадям, заключенным между профилем дифракционной линии и линии фона. Координаты дифракционных максимумов однозначным образом связаны с параметрами элементарной ячейки. По положению дифракционных максимумов рассчитывались параметры кристаллической решетки фаз с помощью программного обеспечения PDWin НПО «Буревестник».

Компьютерную обработку дифрактограмм проводили с помощью программы «Renex», которая позволяет разделить линии α_1 и α_2 и с высокой точностью определить угловые положения дифракционных максимумов, их интенсивности, полуширины и межплоскостные расстояния. Профили линий по программе «Renex» аппроксимировали функцией вида: $f = A\,2\theta^2 - B\,2\theta + C$, где *A, B, и C* – const. Функция *f* является нелинейной комбинацией функций Коши и Гаусса, которые используются для аппроксимации функции *f*. Точность определения межплоскостных расстояний $\Delta d/d$ составляла величину, равную 0.0005 нм.

В исследованиях *методом растровой электронной микроскопии* был использован электронный микроскоп Tesla BS-301 при рабочих увеличениях 100 - 2000 крат.

Локальный спектральный анализ был выполнен с помощью растрового электронного микроскопа в соответствующем режиме.

Электронно-микроскопические исследования проведены на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 125 кВ. Рабочее увеличение в колонне микроскопа составляло 25 000 – 52 000 крат. Определение размеров и объемной доли присутствующих в материале фаз проводилось по изображениям, подтвержденным микродифракционными картина-ми и темнопольными изображениями, полученными в рефлексах соответствующих фаз. Идентификация фаз проводилась по известным методикам. Для этого использовались схемы микродифракционных картин, рассчитанных по табличным значениям параметров кристаллических решеток. Результаты, полученные методом электронной микроскопии, сопоставлялись с результатами рентгеноструктурного анализа.

Исследования проводились на шлифах, вырезанных в двух сечениях (на рис.1 они отмечены цифрами 1 и 2).

Роль введенных химических элементов

Исследовали влияние химических элементов, входящих в состав наплавленного слоя при использовании порошка ПС-12НВК-01 (вес.%) на его структурно-фазовое состояние.

Анализируя табл. 1, отметим, что все введенные в состав наплавки химические элементы разделили на три группы: 1) базовые, 2) особые и 3) дополнительные элементы. К базовым элементам, входящим в первую группу, относятся такие химические элементы, как Ni, Cr и Fe (см. табл.1). Суммарное количество базовых элементов в исследуемых сплавах составляет >50%. Эти элементы образуют твердые растворы Fe–Ni и Ni–Cr–Fe. Это следует из диаграмм двойных и тройных металлических систем [9]. Из диаграмм видно, при

температурах выше 900 °С система Fe-Ni характеризуется существованием непрерывного ряда твердых растворов между γ-Fe и Ni. Известно, что растворимость Ni в Cr в системе Ni–Cr при эвтектической температуре (1345 °С) составляет ~32 ат.%, а растворимость Cr в Ni равна ~50 ат.%. В системе Fe–Cr, Cr и Fe образуют непрерывные ряды твердых растворов в жидком состоянии. В твердом состоянии существует непрерывная область твердых растворов между α-Fe и Cr и ограниченная область твердого раствора на основе γ-Fe (до 11,9 ат.% Cr). То же можно сказать и о тройной системе Ni-Cr-Fe, на рис. 2 представлены области твердых растворов между Ni, Cr и Fe. Существование твердых растворов подтверждают и данные ЛРСА.

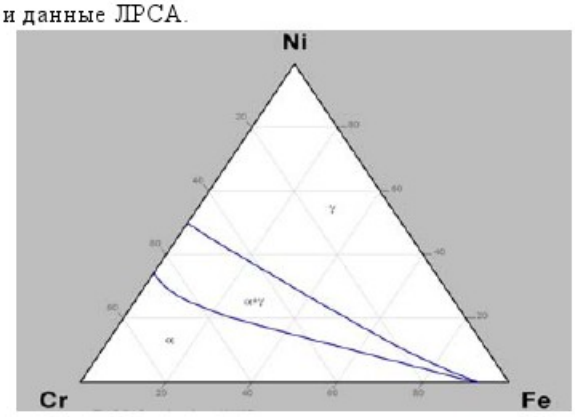


Рис. 2. Диаграмма состояния тройной металлической системы Ni-Fe-C (1300°С)

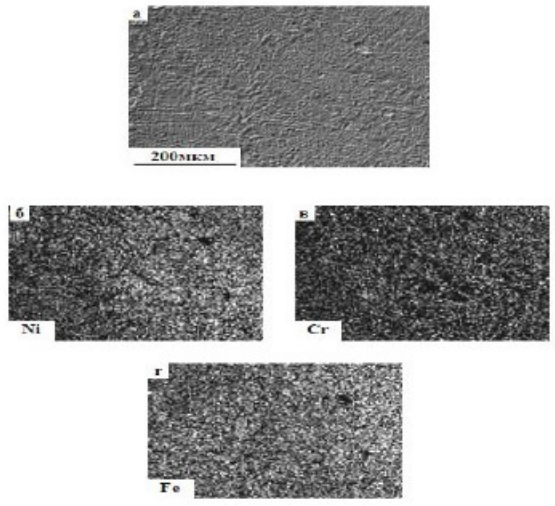
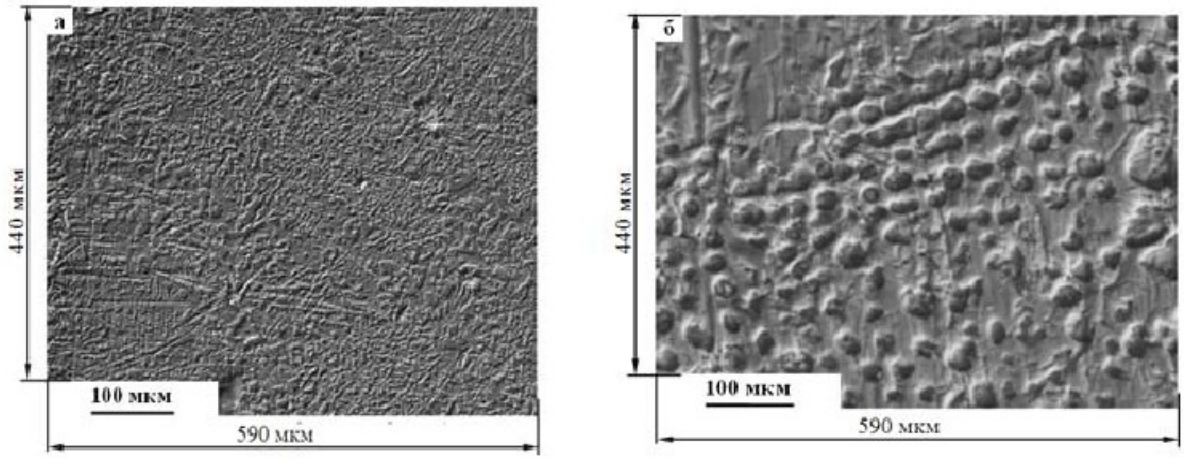


Рис.3. Изображение участка образца, наплавленного без модификатора, полученное методом РЭМ (а), и рентгеноспектральный анализ (б–г) этого участка

На рис. 3, *а* представлено изображение одного из участков образца наплавленного без модификатора, а на рис. 3, *б–г* изображения этого же участка после поэлементного спектрального анализа. Видно, что Ni, Cr и Fe распределены по всему участку материала довольно равномерно. Однако проведенный количественный рентгеноспектральный анализ показал, что как концентрация этих элементов, так и соотношение между ними в различных локальных участках одного и того же образца – различны. Такой пример приведен на рис. 4, где представлены изображения двух различных участков шлифа с наплавкой без применения модификатора. Здесь же для каждого участка приведена в вес.% и ат.% концентрация базовых элементов, усредненная по площади каждого из этих участков. Хорошо видно сколь велико различие в концентрации базовых элементов и в их соотношении на этих участках. Если на участке, представленном на рис. 4, *а*, соотношение химических элементов Ni : Cr : Fe равно 4,4 : 1,0 : 2,5, то на участке, представленном на рис.4, *б*, это соотношение равно 4,0 : 1,0 : 13,2. Такое различие по концентрации свидетельствует о том, что в различных участках одного и того же образца происходит расслоение твердого раствора по концентрации. Однако различие по концентрации может приводить не только к расслоению твердого раствора, но и к изменению его кристаллической решетки. Это подтверждают и данные РСА и ПЭ

К особым элементам (вторая группа элементов), специально введенным в состав сплава, относятся W и C (см. табл.1). Эти элементы могут формировать карбиды системы W-C, а также карбиды систем Cr-C и Fe-C. По данным, полученным методами РСА и ПЭМ, в исследуемых шлифах обнаружены карбиды WC и W_2C.

Других карбидов в сплавах не обнаружено. Кроме карбидов, особые элементы W и C, присутствующие в сплаве, могут образовывать с основными элементами Ni, Fe и Cr еще и твердые растворы. Остановимся на этом более подробно: Из диаграммы Ni–W [9] известно, что растворимость W в Ni при эвтектической температуре составляет 17,5 ат.% (или 38,7 вес.%). Cr и W при температуре кристаллизации образуют непрерывный ряд твердых растворов (с ОЦК кристаллической решеткой) при неограниченной взаимной растворимости. Концентрация W в твердом растворе с α-Fe при температуре плавления составляет 14,3 ат.% (или 39,5 вес.%), максимальная растворимость W в γ-Fe – 1,46 ат.% (или 0,29 вес.%). Согласно диаграмме состояния в системе Fe–W могут образовываться различные интерметаллиды. Однако, проведенный методами РСА и ПЭМ, анализ не показал наличия даже малого количества какого-либо интерметаллида. Это и не удивительно. Дело в том, что в исследуемом сплаве W в основном связан в карбидах. Концентрация W в твердом растворе небольшая. Поэтому интерметаллиды не образуются. Хорошая растворимость углерода наблюдается в Ni, Cr и Fe: в расплавленном Ni растворимость углерода достигает 25 ат.% (или до 6 вес.%); максимальная растворимость C в Cr равна 1.9 ат.% (0,45 вес.%); растворимость C в α-Fe мала и составляет ~0,1 ат.% (0.02 вес.%), в γ-Fe в



Элемент	Концентрация	
	вес.%	ат.%
Ni	41,5	44,0
Cr	9,4	11,3
Fe	23,5	26,2

Элемент	Концентрация	
	вес.%	ат.%
Ni	17,8	18,6
Cr	4,5	5,3
Fe	59,2	64,9

Рис.4. Изображения двух участков шлифа с наплавкой без модификатора (нанопорошка), полученные методом РЭМ и данные количественного рентгеноспектрального анализа этих участков. Количественный ЛРСА усреднен по площади 440 × 590 мкм²

100 раз больше (~10 ат.%, или 2 вес.%).

Таким образом, особые элементы W и C в исследуемом материале *могут находиться не только в карбидах, но и в твердом растворе.* Установлено (рис. 5), что W находится, во-первых, в крупных частицах карбида WC и, во-вторых, квазиравномерно рассеян по всему полю по «локальным» границам. Это означает, что либо в материале наряду с крупными карбидами WC присутствуют очень мелкие карбидные частицы, равномерно распределенные по материалу, либо W находится в твердом растворе.

Из анализа рис. 5, *б*, можно сделать предположение, что структура распределения W такова, что наиболее вероятно W находится в мелких частицах, расположенных по «локальным» границам.

Элементы B и Si относятся *к дополнительным элементам* (см. табл. 1). Известно, что атомы бора благодаря своим малым размерам и стремлению к ковалентной связи при вхождении в металлические сплавы занимают особое положение среди легирующих компонентов. Растворимость бора в

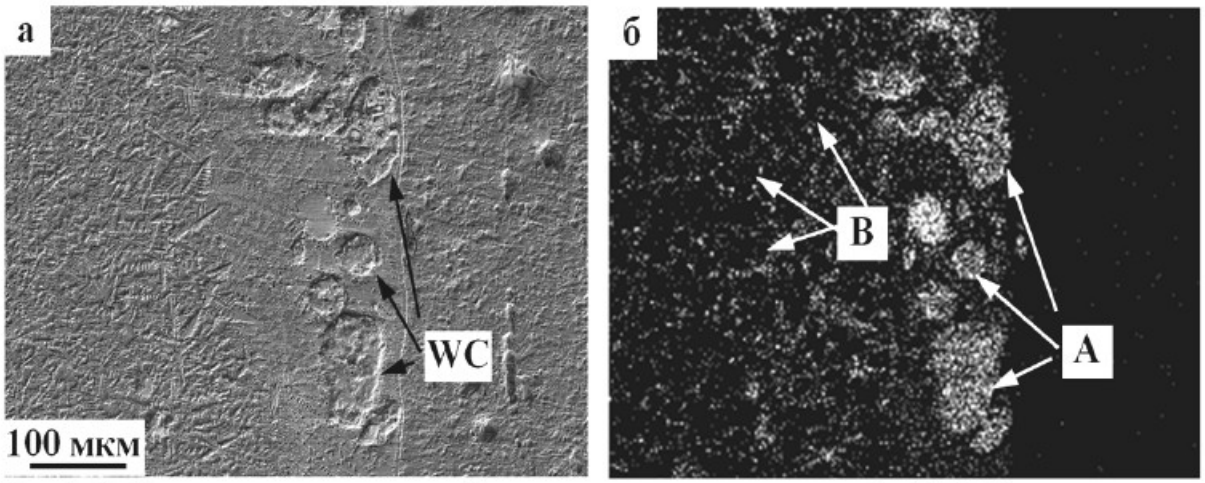


Рис. 5. Изображение участка наплавки без нанопорошка, полученное методом РЭМ (а), и рентгеноспектральный анализ (б) этого участка (распределение W). На (а) черными стрелками отмечены крупные карбиды WC. На (б) – «А» – концентрация атомов W, находящихся в крупных карбидах WC, «В» – в мелких карбидах, расположенных по «локальным» границам

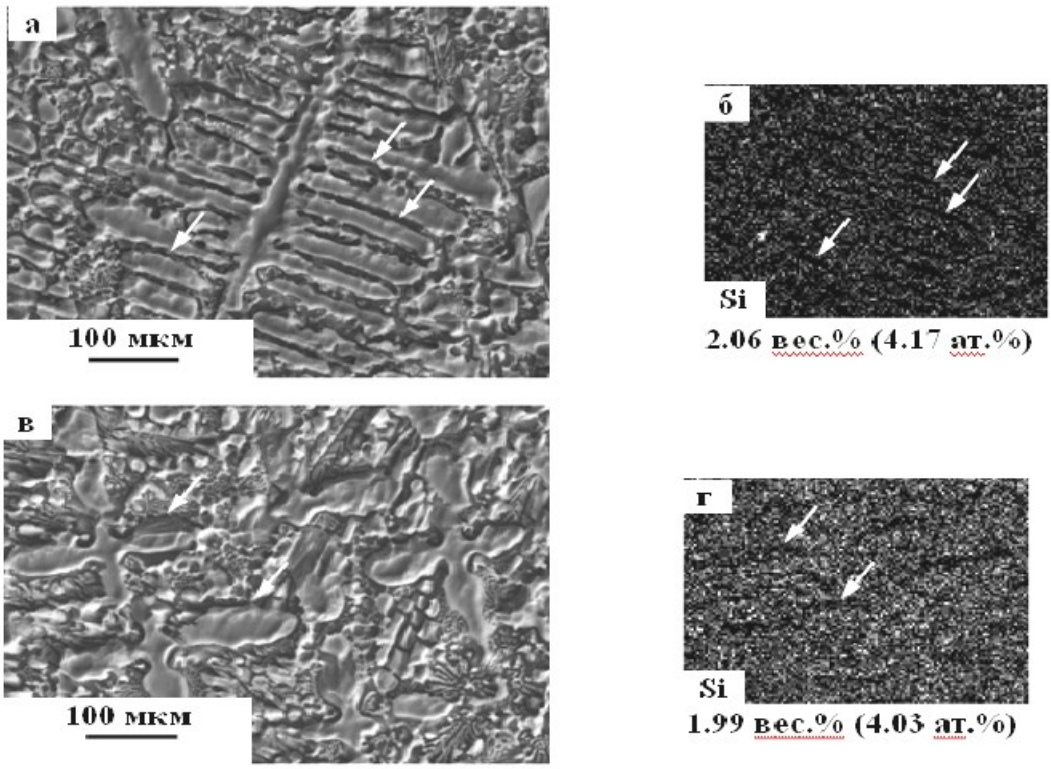


Рис. 6. Изображения двух участков образца, модифицированного нанопорошком Al_2O_3, полученные методом РЭМ (а, в), и количественный рентгеноспектральный анализ (б, г) этих участков на распределение Si: а, б – сечение 1; в, г – сечение 2. Стрелками на (б) и (г) отмечены примеры границ раздела, соответствующие границам на (а) и (в)

γ-Fe очень мала, а в α-Fe она отсутствует полностью. Крайне мала растворимость бора в кристаллических решетках никеля и хрома. Это означает, что бор не образует твердых растворов с атомами Ni, Cr и Fe. Ввиду малой растворимости бора в кристаллических решетках Ni, Cr и Fe бор эффективно взаимодействует с дефектами решетки, в особенности с границами зерен, с субграницами и дислокациями. Малая растворимость бора влечет за собой интенсивное образование вторичных фаз этих элементов (двух-, трех- и четырехкомпонентных) уже при малой концентрации бора. Методом ПЭМ обнаружено небольшое количество трехкомпонентных боридов Fe_3Ni_3B. Была оценена концентрация бора в этих выделениях. Поскольку бора в материале, согласно химическому составу материала, оказалось существенно больше, чем содержится в тройном бориде Fe_3Ni_3B, то можно сделать вывод, что в основном атомы бора находятся на дефектах кристаллической решетки. Это и не случайно, т. к. известно, что в металлических системах чаще всего бор находится на дефектах кристаллического строения.

Что касается Si, то он хорошо растворяется в кристаллических решетках Ni, Cr и Fe. Это подтверждают диаграммами состояния [9]. Известно, что растворимость кремния в Ni при эвтектической температуре (1143 °С) достигает 15,8 ат.% (или 8,8 вес.%). Растворимость кремния в Cr при 1705 °С достигает 9,5 ат.% (или 5,6 вес.%).

В сплавах системы Fe– Si существует два твердых раствора: на основе γ-Fe и на основе α-Fe. Предельная растворимость Si в γ-Fe при 1150 °С равна 3,8 ат.% (или 2,1 вес.%). Твердый раствор Si в α-Fe существует в трех модификациях: неупорядоченный и два упорядоченных (α_1 и α_2). При температуре эвтектики (1150 °С) растворимость Si в фазе α_2 достигает 21 ат.% (или 11,9 вес.%), в фазе α_1 – 20 ат.% (или 10.9 вес.%). Следовательно, растворимость Si в Ni, Cr и Fe значительно больше, чем его содержится в сплаве согласно химическому составу (см. табл.1). Поэтому весь Si должен находиться в твердом растворе. Проведенный методами РСА и ПЭМ анализ не выявил наличия каких-либо вторичных фаз, содержащих атомы Si. *Можно сделать вывод, что весь Si находится в твердом растворе.* На это указывает и проведенный рентгеноспектральный анализ материала, выполненный на различных участках и в различных сечениях исследуемых образцов. Такие примеры приведены на рис. 6. Видно, что концентрация Si на этих участках материала практически одинакова, т. е. атомы Si относительно равномерно распределены в кристаллической решетке твердого раствора. На рис. 6, *б, г* видно, что на изображениях, полученных методом ЛРСА, все границы раздела присутствуют в виде черных линий. Это означает, что атомы Si не осаждались на границах раздела, т. е., по-видимому, Si отсутствует на каких-либо границах полностью. Сравнивая данные

рис. 6 с данными химического состава (табл.1), можно утверждать, *что практически весь Si находится в многокомпонентном твердом растворе*, не насыщая его. В данном случае легирование твердого раствора атомами кремния должно привести к уменьшению его параметра кристаллической решетки, что и подтверждают результаты, полученные с помощью метода РСА.

Выводы

1. Для изучения влияния легирующих элементов на структурно-фазовое состояние и величину полей внутренних напряжений в наплавках, полученных с применением и без применения нанопорошков, использовали современные методы физического металловедения, такие как: 1) рентгеноструктурный анализ (РСА); 2) растровая электронная микроскопия (РЭМ); 3) локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА) и 4) просвечивающая дифракционная электронная микроскопия на тонких фольгах (ПЭМ).

2. Установлено, что базовые элементы Ni, Cr и Fe распределены по всему исследованному участку материала довольно равномерно. Однако, рентгеноспектральным анализом показано, что как концентрация этих элементов, так и соотношение между ними в различных локальных участках одного и того же образца – различны. Такое различие по концентрации свидетельствует о расслоении твердого раствора по концентрации в различных участках одного и того же образца.

3. Показано, что W находится, во-первых, в крупных частицах карбида WC и, во-вторых, находится в мелких частицах квазиравномерно рассеянных по всему полю и расположенных по «локальным» границам.

4. Атомы бора в основном находятся на дефектах кристаллической решетки. Практически весь Si находится в многокомпонентном твердом растворе, не насыщая его. Установлено, что в нашем случае, легирование твердого раствора атомами кремния привело к уменьшению параметра кристаллической решетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моделирование структуры, свойств и процессов межфазного взаимодействия в системе металл – оксидный расплав – газ. / Бороненков В.Н., Зиниград М.И., Леонтьев Л.И., Пастухов Э.А., Шалимов М.П., Шанчуров С.М. / Под ред. Академика Л.И. Леонтьева. Екатиринбург: УрО РАН, 2010.]

2. *Зубков Н.С., Терентьев В.А.* Энергетические характеристики плазменной дуги обратной полярности и влияние распределения теплового потока на технологические параметры процесса наплавки. // Сварочное пр-во. – 1982. – № 2. – С. 17 – 20.

3. *Гладкий П.В., Переплетчиков Е.Ф., Рябцев И.А.* Плазменная наплавка. – К.: «Екотехнология», 2007. – 292с.

4. Влияние технологических параметров плазменной порошковой наплавки на формируемую структуру покрытий системы Fe-Cr-v-Mo-C / Дегтярев А.С., Советченко Б.Ф., Трущенко Е.Ф., Гнюсов С.Ф. // Сварка и Диагностика. 2011. № 4. С. 13 – 20.

5. *Соколов Г.Н., Трошков А.С., Лысак В.И., Самохин А.В., Благовещенский Ю.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В.* Влияние нанодисперсных карбидов WC и никеля на структуру и свойства наплавленного металла. // Сварка. Диагностика. 2011. № 3. С. 36 – 38.

6. Модифицирование наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама / Г.Н. Соколов, И.В. Лысак, А.С. Трошков и др. // Физика и химия обработки материалов, 2009. № 6. С. 41 – 47.

7. Разработка технологий получения активированной порошковой смеси наноразмерных частиц AL_2O_3 в металлической основе и плазменной наплавки композитного материала / А.Н. Смирнов, Э.В. Козлов, Ю.А. Мазалов, В.Л. Князьков // Вестник КузГТУ, 2010. № 3 – С. 57 – 60.

8. Плазменно-порошковая наплавка слоя бронзы, модифицированного наноразмерными частицами AL_2O_3 / В.Л. Князьков, А.Н. Смирнов, Э.В. Козлов, М.В. Радченко, К.В. Князьков, Ю.А. Мазалов // Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано- до макроуровня. В 2 ч. Ч. 1 : материалы 13-й Международной научно-практической конференции. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2011 – С. 157 – 163.

9. *Райнз. Ф.* Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М.: Металлургия, 1960. 375 с.

Авторы статьи:

Смирнов Александр Николаевич, докт. техн. наук, проф. каф. «Технология машиностроения» КузГТУ тел. 8-384-2-44-14-93

Князьков Константин Викторович, аспирант каф. «Малого бизнеса в сварочном производстве» АлтГТУ email:vntk50@mail.ru

Радченко Михаил Васильевич, докт. техн. наук, проф., зав. каф. «Малый бизнес в сварочном производстве» АлтГТУ тел. 8-385-2-29-07-65

Князьков Виктор Леонидович, канд. техн. наук, доцент, каф. «Технология машиностроения» КузГТУ тел. 8-384-2-44-14-91

Козлов Эдуард Викторович, докт. физ.-мат. наук, профессор, зав. каф. физики ТГАСУ тел. 8-382-2-65-42-63