ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

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 НАПРЯЖЕ-НИЙ В ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЯХ СИСТЕМЫ Ni-Cr-B-Si-Fe/WC И В ПОКРЫТИЯХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ Al_2O_3

Часть 3. Структура, фазовое состояние и поля внутренних напряжений в исследованных образцах

1. Покрытия, наплавленные без применения модификатора

Выше мы отмечали (часть 1, рис. 1, *а*), что образец, наплавленный без применения модификатора, исследовался в двух сечениях: сечение 1 – поверхность наплавленного материала; сечение 2 – вблизи подложки из стали 20, на которую наплавлялся порошковый материал. В каждом сечении устанавливались фазовый состав материала, определялась объемная доля каждой из присутствующих фаз, параметры кристаллических решеток, степень дальнего атомного порядка, величина внутренних напряжений. В основу был положен метод рентгеноструктурного анализа (РСА), который подтверждался данными метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (получение и индицирование микродифракционных картин, темнопольными изображениями в рефлексах соответствующих фаз). Косвенное подтверждение осуществлялось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА).

Сечение 1. Анализ, проведенный методом ЛРСА, показал, что на поверхности образца (без модификатора) матрица наплавленного порошкового материала представлена тремя фазами:

1. Твердый раствор Fe–Ni с ближним или дальним порядком на основе γ-Fe (см. часть 2). Эта фаза является основной фазой в сплаве, объемная доля её – 85%. Напомним, что твердый раствор Fe–Ni с ближним порядком (иначе, неупорядоченный твердый раствор) имеет ГЦК кристаллическую решетку, параметр которой составляет 0,3562 нм. Твердый раствор Fe–Ni с дальним порядком (иначе, упорядоченный твердый раствор) имеет простую кубическую кристаллическую решетку (см. часть 2). Параметр кристаллической решетки равен 0,7157 нм, т.е. практически в 2 раза выше по сравнению с неупорядоченной фазой. Степень дальнего порядка - $\eta = 0,5$.

Обратим внимание, что измеренный методом ЛРСА параметр кристаллической решетки фазы Fe-Ni оказался несколько меньше литературных (табличных) данных, приведенных в табл. 1, часть 2. Выше мы отмечали, что в твердом растворе Fe–Ni могут находиться такие химические элементы, как Cr, W и C. Присутствие в твердом растворе даже небольшого количества каждого из этих элементов приведет к увеличению параметра кристаллической решетки Fe–Ni. Но в твердом растворе находится также и Si. Его наличие приводит к снижению параметра кристаллической решетки. Однозначно определить влияние этих элементов (иными словами, присутствия в твердом растворе каждого из вышеперечисленных элементов) не представляется возможным. Можно лишь предположить, что соотношение элементов таково, что Si оказывает решающее значение.

2. Второй фазой является фаза Fe–Cr–Ni, которая представляет собой неупорядоченный твердый раствор. Эта фаза имеет ОЦК кристаллическую решетку на основе α-Fe. Параметр кристаллической решетки равен 0,2869 нм. Объемная доля фазы составляет 5%. Эти данные также представлены в табл.3. Сравнение значения параметра кристаллической решетки фазы (Fe-Cr-Ni) с табличными данными свидетельствует о том, что либо в этом твердом растворе отсутствует Si, либо концентрация W и C (или одного из них) значительно превышает концентрацию Si, что и привело к повышению параметра *а*.

3. В сечении 1 образца без модификатора присутствует еще одна фаза – карбид вольфрама WC. Эта фаза обладает простой гексагональной кристаллической решеткой. Пространственная группа – P6m2. Параметры кристаллической решетки карбида WC, определенные методом РСА, приведены в части 2. Объемная доля этой фазы по данным метода РСА – ~10%. Значения параметров кристаллической решетки (*а* и *с*) карбида WC практически совпадают с табличными данными, т.е. присутствующий в материале карбид, скорее всего, соответствует стехиометрическому составу.

Результаты, полученные методом рентгенос-

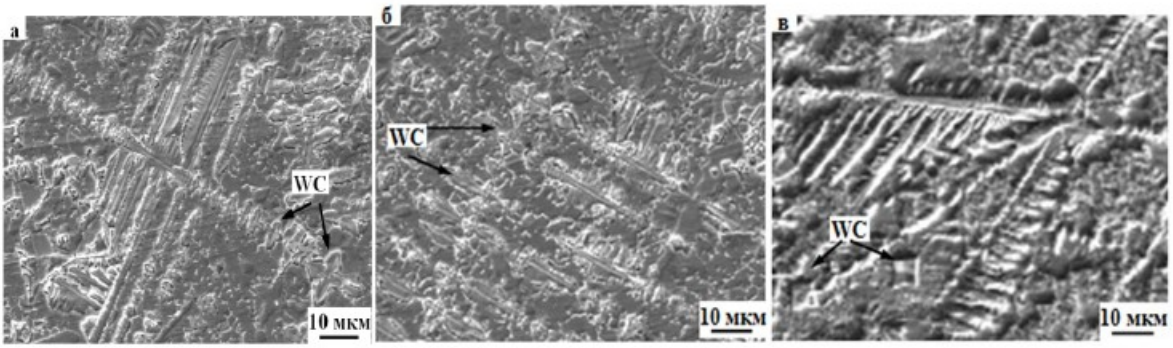


Рис. 1. Типичные изображения тонкой структуры в различных участках сечения 1 образца, наплавленного без модификатора, полученные методом РЭМ

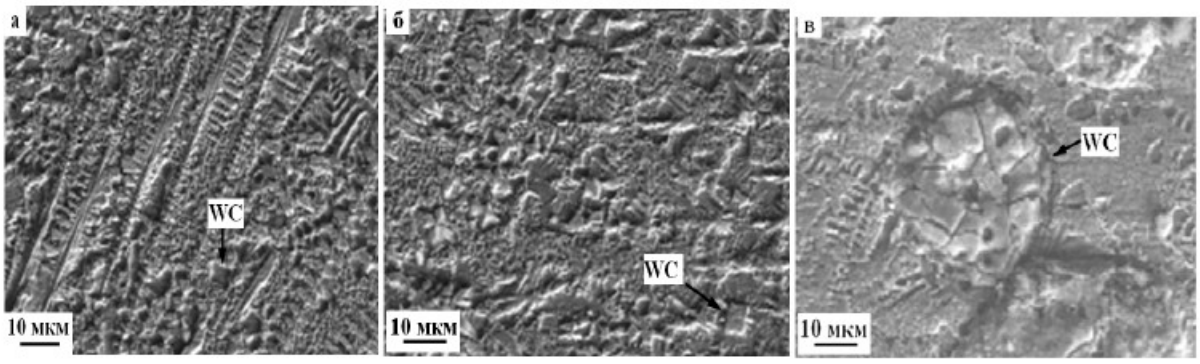


Рис. 2. Типичные изображения тонкой структуры в различных участках сечения 2, образца, наплавленного без модификатора, полученные методом РЭМ

пектрального анализа (РСА), подтверждаются данными ПЭМ, РЭМ и ЛРСА.

На рис. 1 представлены типичные изображения тонкой структуры в различных участках сечения 1 образца, наплавленного без модификатора, полученные методом РЭМ при одном увеличении. Видно, что это дендритная структура. Частицы WC располагаются либо строчками (рис. 1, *а, б*), либо отдельными частицами (рис. 1, *в*).

Хорошо видно, что когда частицы WC образуют строчки, они имеют неправильную форму. Отдельные частицы имеют практически правильную огранку. Средний размер частиц WC по данным РЭМ составляет величину 5×7 мкм, объемная доля – 7%, что хорошо согласуется с данными РСА.

Сечение 2. Вблизи подложки из стали 20, на которую наплавлялся порошковый материал, матрица представлена двумя фазами:

1. Твердый раствор Fe–Ni с ближним порядком, обладающий ГЦК кристаллической решеткой на основе γ-Fe. Подчеркнем, что фаза Fe-Ni с дальним порядком в сечении 2 отсутствует. Это является кардинальным отличием в фазовом составе сечения 2 от сечения 1 образца (без модификатора).

2. Твердый раствор Fe–Cr–Ni с ОЦК кристаллической решеткой на основе α-Fe.

3. Карбид вольфрама WC обладающий ГПУ кристаллической решеткой, также присутствует в сечении 2. Объемная доля его, как и в сечении 1, составляет ~10%.

Параметры кристаллических решеток присутствующих фаз и их объемные доли приведены в части 2, табл. 2. Отсюда следует, что параметры кристаллических решеток всех фаз практически совпадают с параметры соответствующих фаз в сечении 1. Таким образом, все рассуждения относительно концентрации химических элементов в соответствующих фазах в сечении 1, справедливы и для фаз сечения 2. Установлено, что основной (70%) матричной фазой в сечении 2 является ОЦК фаза. Объемная доля ГЦК фазы составляет лишь 20%. Это означает, что по мере удаления от поверхности образца структура твердого раствора меняется от ГЦК к ОЦК.

На рис. 2 представлены типичные изображения тонкой структуры в различных участках сечения 2,образца, полученные методом РЭМ. Видно, что, как и в сечении 1, структура материала остается дендритной.

2. Покрытия, наплавленные с введением модификатора (нанопорошка Al_2O_3)

Данный образец также исследовался в двух сечениях: сечение 1 – поверхность наплавленного материала, свведенным модификатором (нанопорошок Al_2O_3); и сечение 2 – на расстоянии 2 мм от

поверхности. В каждом сечении образца устанавливали фазовый состав материала, определяли объемную долю каждой из присутствующих фаз, параметры кристаллических решеток, величину полей внутренних напряжений. В основу исследований был положен метод РСА.

Проведенный анализ показал, что матрицей материала независимо от места исследования является твердый раствор Fe–Ni с ГЦК кристаллической решеткой на основе γ-Fe, обладающий ближним порядком.

Параметр кристаллической решетки такой же, как и в исходном образце, т.е. составляет величину 0,3562 нм. Эта фаза является основной фазой в сплаве, её объемная доля в сечении 1 составляет 75%, в сечении 2 – 90% . Кроме того, присутствует еще одна фаза – это фаза Fe–Ni с ГПУ кристаллической решеткой. Объемная доля этой фазы не велика и составляет 1–2%.

Введение в расплав нанопорошка Al_2O_3 привело к образованию в карбидной фазе карбида W_2C с орторомбической решеткой с пространственной группой Pbcn. Этот карбид обладает округлой формой, средний размер составляет величину ~0,5 мкм. Присутствует он в виде либо групп частиц, либо в виде отдельно расположенных частиц. Объемная доля карбида W_2C в сечении 1 составляет 25%, в сечении 2 – 10%.

В образце, с введением в расплав нанопорошкаAl_2O_3, возникает еще одна вторичная фаза –Fe_3Ni_3B, имеющая орторомбическую кристаллическую решетку с пространственной группой Pnma (см. часть 2, табл. 1). Объемная доля этой фазы невелика и составляет не более 2%.

Обнаруживается эта фаза с достаточной степенью точности лишь методом ПЭМ. (см. рис. 6, часть 2). Частицы этой фазы – бездислокационные и имеют неправильную форму. Отметим, что метод РСА не отвергает присутствия в образце этой фазы.

Дело в том, что эта фаза, как и карбид W_2C, обладает, во-первых, орторомбической кристаллической решеткой и, во-вторых, параметры фазы Fe3Ni3B и W_2Cблизки. Поэтому, отдельные линии на рентгенограмме налагаются на фазу W_2C, а также налагаются на некоторые линии матричных фаз.

Кроме того, объемная доля фазы мала, поэтому интенсивности линий от этой фазы на рентгенограмме низкие. Все это не позволяет однозначно определить присутствие этой фазы на рентгенограмме.

Необходимо отметить, что введение в расплав нанопорошка Al_2O_3 привело к измельчению и

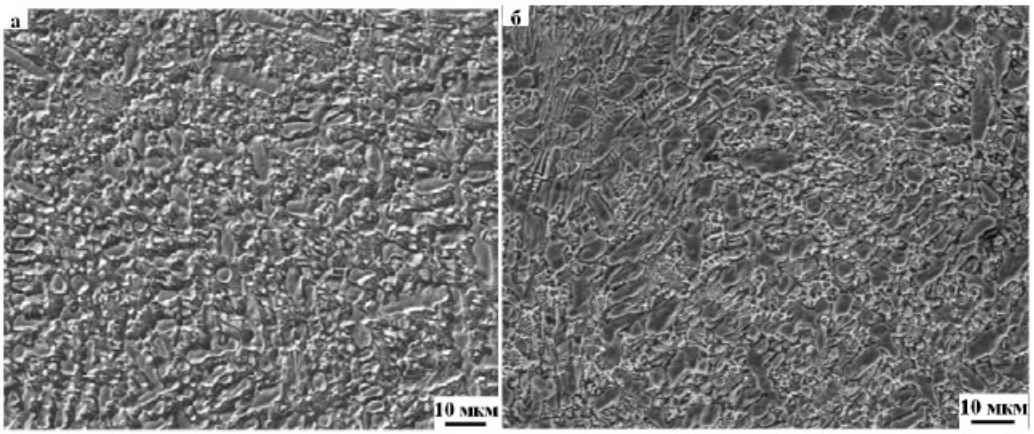
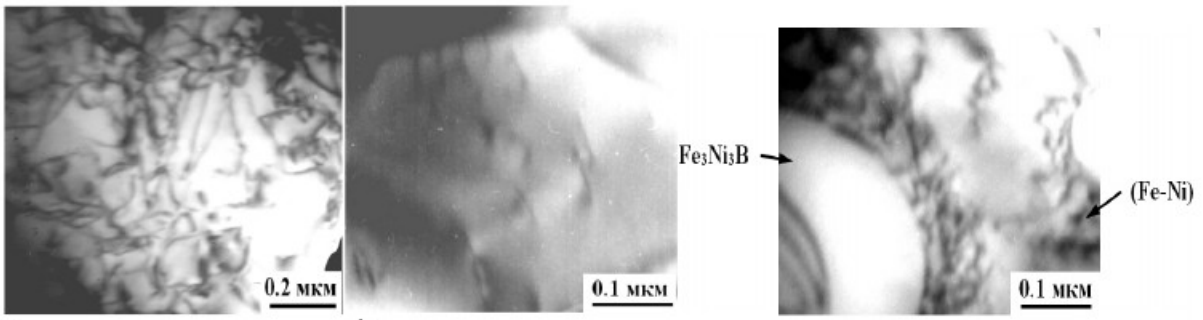


Рис. 3. Типичные изображения тонкой структуры в сечении 1 (а) и 2 (б) образца, наплавленного с применением модификатораAl_2O_3, полученные методом РЭМ



а *бв*

Рис. 4. Дислокационная структура в различных фазах в сечении 2, образца, с введенным в расплав нанопорошкомAl_2O_3: а – ГЦК фаза (Fe–Ni) с ближним порядком; б – карбид W_2C; в – стык двух фаз (Fe–Ni) и Fe_3Ni_3B. Метод ПЭМ

выравниванию структуры материала, что хорошо представлено на рис. 3.Здесь показаны типичные изображения структуры материала, полученные в сечениях 1 и 2. Подчеркнем, что изображения представлены при тех же увеличениях, что и для образца без модификатора.

3. Дефектная структура и поля внутренних напряжений

Исследования, проведенные методом ПЭМ, показали, что часть наблюдаемых фаз имеет четко выраженный дефектный характер. Рассмотрим дефектную структуру на примере ***центральной части (сечение 2) образца, наплавленного с применением нанопорошка Al_2O_3***. Рассмотрение проведем последовательно:

1.– в ГЦК фазе; 2.– в ГПУ фазе; 3.– во вторичных фазах, а именно, в карбиде W_2C и бориде Fe_3Ni_3B.

Твердый раствор Fe–Ni с ГЦК кристаллической решеткой занимает объем ~90% от общего объема материала. Область когерентного рассеяния D> 100 нм и, из ряда соображений, приближается к величине 300 нм. Это соответствует внутренним напряжениям σ = 400 МПа. Скалярная плотность дислокаций $\rho \sim 5 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. Эта величина определялась двумя методами. Первый метод – метод РСА:

$$\rho = \frac{3\sqrt{2\pi}\left(\varepsilon^2\right)^{1/2}}{Db},$$

где $\left(\varepsilon^2\right)^{1/2} = \Delta d/d$ - искажение кристаллической решетки, D – область когерентного рассеяния, b – вектор Бюргерса. Второй метод определения величины ρ - метод ПЭМ. Здесь был использован метод секущих:

$$\rho = \frac{M}{t}\left(\frac{n_1}{l_1} + \frac{n_2}{l_2}\right),$$

где M - увеличение микрофотографии, n_1 и n_2 - число пересечений дислокациями горизонтальных l_1 и вертикальных l_2 линий, соответственно (l_1 и l_2 - суммарная длина горизонтальных и вертикальных линий), t – толщина фольги. При определении величины ρ метод РСА дал несколько большее значение, метод ПЭМ – меньшее.

Типичный пример изображения дислокационной структуры в ГЦК фазе Fe–Ni приведен на рис. 4, *а, в*. Видно, что дефектная структура распределена неравномерно: встречаются места с высокой (рис. 4, *а*) и с низкой (рис. 4, *в*) скалярной плотностью дислокаций.

Близкой по свойствам к ГЦК фазе является ГПУ фаза Fe–Ni. В этой фазе величина области когерентного рассеяния D> 100 нм (как и в ГЦК фазе), но внутренние напряжения ниже (σ = 120 МПа). Скалярная плотность дислокаций также ниже ($1{,}5 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$). Интересно отметить, что соотношение между внутренними напряжениями и величинами скалярных плотностей дислокаций в ГЦК и ГПУ фазах совпадают:

$$\frac{\sigma_{ГЦК}}{\sigma_{ГПУ}} = 3.3; \quad \frac{\rho_{ГЦК}}{\rho_{ГПУ}} = 3.3$$

Одной из вторичных фаз является карбид W_2C. Этот карбид играет важную роль в структуре материала. Размер блоков мозаики в нем ~5 мкм.

Данные РСА указывают на высокие поля напряжений (σ = 800 МПа). Дислокационная структура – сетчатая (рис. 4, *б*). Скалярная плотность дислокаций по данным ПЭМ: $\rho = 0{,}3 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$.

Наряду с карбидом W_2C второй вторичной фазой в материале является борид Fe_3Ni_3B. Его электронно-микроскопическое изображение приведено

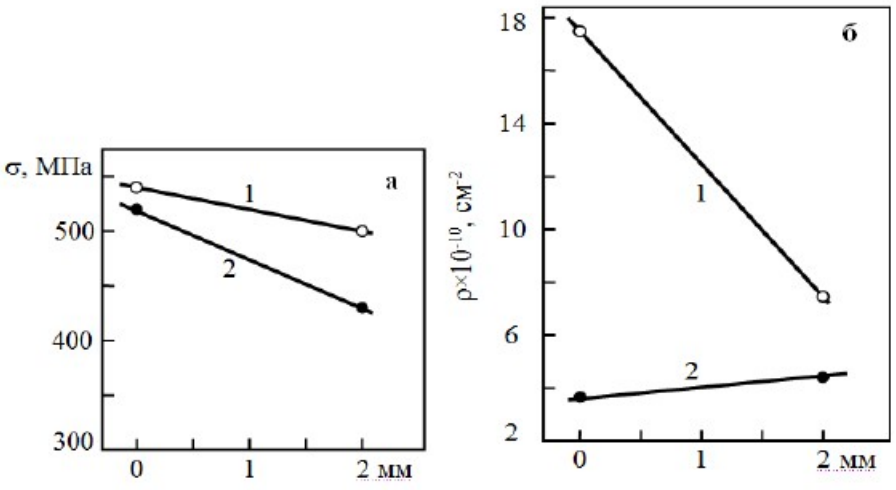


Рис. 5. Изменение внутренних напряжений σ (а) и скалярной плотности дислокаций ρ (б) по мере удаления от поверхности образца к подложке: 1 –образец; наплавленный без модификатора 2 – образец, в расплав которого был введен модификатор(нанопорошок Al_2O_3)

на рис. 4, *в*. Как видно – это бездефектная (бездислокационная) фаза.

Видно также, что внутри частиц этой фазы экстинкционные контуры отсутствуют. Нет экстинкционных контуров и от границ частиц вглубь матрицы материала.

Это означает, что не только сами частицы слабо напряжены, но и что они не создают вокруг себя значительных напряжений.

Если сравнить дефектную структуру и внутренние напряжения *на поверхности образца (сечение 1)*, то можно сказать, что все количественные параметры дефектной структуры в каждой фазе в этом сечении практически совпадают с соответствующими параметрами структуры сечения 2, только величина внутренних напряжений в ГЦК твердом растворе Fe–Ni несколько выше (σ = 440 МПа). Тем не менее, необходимо обратить внимание на то, что объемные доли фаз, присутствующих в сечениях 1 и 2, различные. Поэтому в целом по образцу количественные параметры структуры в сечении 1 будут отличаться от параметров в сечении 2 (рис. 5, кривые 2).

Величины внутренних напряжений и скалярной плотности дислокаций ***в образце, наплавленном без модификатора*** значительно выше, чем в ***образце, наплавленном с модификатором (нанопорошком Al_2O_3)***. Причем, по мере удаления от поверхности наплавки к подложке (в исследованных образцах) величина внутренних напряжений убывает, (рис. 5), а скалярная плотность дислокаций, напротив, хотя и незначительно, но возрастает в образце с модификатором.

В целом по наплавочным слоям, количественные параметры структуры остаются постоянно выше в образце, наплавленном без модификатора,по сравнению с образцом, в расплав которого был введен при наплавке нанопорошок Al_2O_3 (рис. 5).

Заключение

Рассмотрено влияние модификатора (нанопорошка Al_2O_3), введенного в порошковую смесь ПС-12НВК-01, на структурно-фазовое состояние наплавленного слоя. Исследования показали, что введение модификатора привело к *значительным* изменения:

Во-первых, к измельчению структуры материала, что подтверждено результатами металлофизических исследований;

Во-вторых, к образованию в карбидной подсистеме карбидаW_2C и боридаFe_3Ni_3B;

В-третьих, к снижению величины внутренних напряжений и скалярной плотности дислокаций. Это наблюдается как в каждой фазовой составляющей, так и в целом по наплавкам, а также при удалении от поверхности к подложке.

Состояние твердого раствора. В образце, наплавленном без модификатора, присутствует две фазы: 1.– ГЦК фаза Fe–Ni, причем упорядоченная и неупорядоченная, и 2.– ОЦК фаза Fe–Cr–Ni. В образце, наплавленном с нанопорошкомAl_2O_3, также присутствует две фазы, одна из которой неупорядоченная ГЦК фаза Fe–Ni, вторая – ГПУ фаза Fe–Ni. Отметим, что в материале, наплавленном с модификатором, отсутствует ОЦК фаза, которая была в образце, без модификатора. По всей видимости, это связано с измениемчувствительности к протеканию диффузионных процессов, скорости теплопередачи, температурных воздействий из-за разной геометрии наплавленных слоев.

Весьма важно, что Al_2O_3, присутствующий в порошковой смеси, в структуре наплавочного слоя не обнаруживается ни одним из применённых современных металлофизических методов исследования, но последствия его введения очевидны.

Для разработки рекомендаций по практическому использованию плазменно-порошковой наплавки с введением модификатора (нанопорошкаAl_2O_3) необходимо проведение дополнительных исследований с целью отработки технологических операций.

Авторы статьи:

Смирнов
Александр Николаевич ,
докт. техн. наук, проф. каф. «Технология машиностроения» КузГТУ.
Тел. 8-3842-44-14-93

Князьков
Константин Викторович,
аспирант каф. «Малого бизнеса в сварочном производстве» АлтГТУ .
Тел. 8-3842-44-14-94

Радченко
Михаил Васильевич ,
докт. техн. наук, профессор зав. каф. «Малого бизнеса 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