

МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.7.014

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКЕ СПЛАВОВ НА ЖЕЛЕЗНОЙ ОСНОВЕ

М. Н. ВЕРЕЩАГИН⁺, Д. Г. КРОЛЬ, Д. Л. СТАСЕНКО, С. И. КИРИЛЮК

Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого, пр. Октября 48, 246746 г. Гомель, Беларусь.

Представлены результаты исследований особенностей структурообразования износостойких покрытий самофлюсующихся сплавов на основе системы Fe–Cr–B–Si–C при лазерной наплавке. Выполнены рентгеноструктурный анализ материала покрытий. Показано, что структурный фактор играет ключевую роль в упрочнении поверхностного слоя покрытий. Проведен теоретический анализ процесса кристаллизации тонкого слоя расплава покрытия. Представлены результаты испытаний износостойкости покрытий.

Введение

Возможности повышения эксплуатационных характеристик износостойких порошковых покрытий, получаемых по традиционным технологиям, в определенной мере исчерпаны, т. к. ограничены уровнем физико-механических свойств используемых порошков, а также их стоимостью. Замена дорогих и дефицитных хромоникелевых порошков системы Ni–Cr–B–Si на существенно более дешевые и доступные самофлюсующиеся материалы системы Fe–Cr–B–Si при некотором снижении износостойкости и коррозионной стойкости покрытий позволила решить ряд экономических проблем, связанных с широким применением покрытий для работы в условиях трения без смазочного материала, абразивного и гидроабразивного изнашивания [1].

Новым методом обработки материалов является лазерное «глазурирование» нанесенного тонкого слоя порошка на подложку [2]. Основным преимуществом этого метода является возможность соединения материалов с различной природой химических связей и получение сложных по форме изделий, не используя пресс-инструмент.

Взаимодействие лазерного излучения с твердым телом обеспечивает возможность получения микрокристаллических и аморфных структур в тонких поверхностных слоях деталей [3–6]. Неравновесная структура образуется вследствие воздействия лазерного луча с высокой плотностью энергии на металл за короткий промежуток времени. При этом основная часть лазерного излучения идет на локальное расплавление малых объемов металла вблизи поверхности, тогда как основная масса детали остается «холодной». Нали-

чие такого взаимодействия пары расплав-деталь позволяет фиксировать высокие скорости охлаждения расплава порядка 10^5 – 10^7 К/с. Импульсное плавление малых объемов металла на поверхности обеспечивает получение однородных жидкостей (расплавов), которые после кристаллизации могут фиксировать структуру жидкости или аморфное состояние с уникальными свойствами. Основными физическими параметрами процесса лазерной обработки твердых тел являются удельная плотность мощности поглощенного лазерного потока (10^3 – 10^6 Вт/см²) и время взаимодействия металла с лучом (10^{-3} – 10^{-5} с) [5–6].

Целью данной работы является исследование особенностей структурообразования износостойких аморфизированных покрытий самофлюсующихся сплавов на основе системы Fe–Cr–B–Si–C в процессе лазерной наплавки, рентгеноструктурный анализ материала покрытий, оценка их износостойкости и теоретический анализ процесса аморфизации расплава при формировании покрытия.

Методика исследований

В качестве исходного материала для получения покрытий использовался порошок сплава системы Fe–Cr–B–Si состава, мас. %: железо-основа; хром – 3,5–4,5; бор – 3,3–4,3; кремний – 2,0–2,5; марганец – 2,0–2,5; ванадий – 0,5–0,9; углерод – 0,8–1,2. Порошок сплава получался путем размола в атриторе ленты, изготовленной методом быстрой закалки расплава [7]. Наплавляемый порошок наносился в виде пастообразной массы на поверхность подложки. В качестве связующего вещества использовался клей «Суперцемент», содержащий

⁺ Автор, с которым следует вести переписку.

малое количество сухого остатка. При этом газообразные продукты сгорания клея при лазерной обработке легко удаляются из зоны взаимодействия и не препятствуют формированию жидкой ванны наплавленного металла. Концентрация клея в порошковой смеси составляет – 10–30 мас.%. В качестве подложки была выбрана сталь X18H10T и сталь У10А. Лазерную обработку проводили на импульсном твердотельном лазере «Квант-15» с энергией импульса 10–15 Дж при плотности излучения 10^8 – 10^9 Вт/см². Толщина покрытия составляла 20–500 мкм. Полученные покрытия проходили испытания на износостойкость при торцевом трении. Испытания проводились в соответствии с требованиями ГОСТ 23.211-80. Амплитуда виброперемещений составляла 0,1 мм, удельная нагрузка 40 – МПа, частота вибраций – 30 Гц, число циклов – $1,5 \cdot 10^5$, температура – 20 °С. Износ определяли как разность размеров образца до и после испытаний. Эталонным служил образец, выполненный из стали 45. Рентгеноструктурный анализ выполнялся на дифрактометре «Дрон-3» в монохроматизированном излучении в дискретном режиме с шагом сканирования 0,1° и постоянной величиной времени набора импульсов в точке. В качестве монохроматизатора использовалась пластина пиролютитового графита. В качестве эталона – сплав указанного выше состава, отожженный в вакууме при 650 °С. Идентификация фаз проводилась расчетом межплоскостных расстояний по интерференционным линиям с последующим сравнением полученных значений с таблицами картотеки ASTM. Изучение структуры проводили на оптическом микроскопе «Neophot-21». Микротвердость исследуемых образцов измерялась на микротвердомере MKV-D при нагрузке 1 Н.

Результаты исследований

Исследования показали, что при лазерном оплавлении поверхностного слоя формируются две характерные зоны – «белого» слоя кристаллизации и зоны термического влияния (рис. 1).

На рентгенограммах, снятых с поверхностного слоя, наблюдается размытие линий мартенсита, что связано с высокой степенью неоднородности аустенита и различной степенью пересыщения мартенсита углеродом. При быстрой кристаллизации, наряду с этим, в слое кристаллизующегося расплава наблюдаются сильные термические и структурные напряжения, которые приводят к микродеформациям зерен мартенсита. На границе зон, о которых говорилось выше, присутствует мелкодисперсный мартенсит с некоторым количеством аустенита и цементита. Микротвердость изменялась от 11,2 в покрытии до 1,5 ГПа в подложке. На рис. 2, 3 представлены результаты износа покрытий на основе сплава Fe–Cr–B–Si от времени испытаний, а также изменение микротвердости по глубине покрытия. Аморфизация

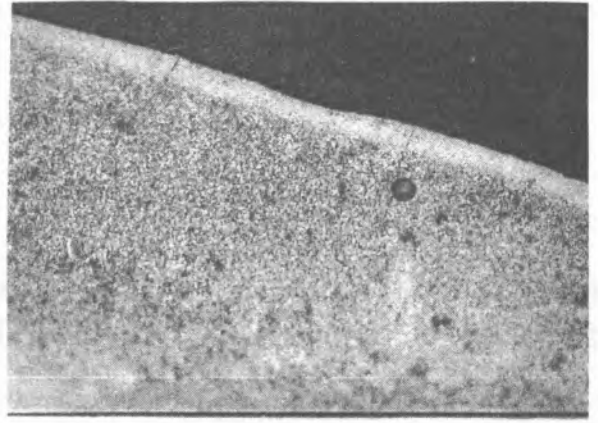


Рис. 1. Микроструктура поверхностного слоя после лазерной наплавки (×200)

структуры поверхностного слоя четко фиксируется по результатам рентгеноструктурного анализа. По мере роста дефектности структуры уширение дифракционных максимумов исчезает и растягивается в сплошной непрерывный спектр, который сливается со спектром следующего дифракционного максимума. По мере приближения к поверхности уширение линий (200) и (211) монотонно возрастает, что свидетельствует об увеличении степени дефектности структуры. Рентгеноструктурный анализ материала покрытия свидетельствует, что в зоне оплавления присутствует твердый раствор на основе α -Fe, FeB, Fe₂B, Fe₃(C,B), CrSi, (Cr,Fe)₇C₃ и других соединений, которые образуют в поверхностном слое различные структурные составляющие, причем аморфный слой формируется у поверхности. Внешне его появление проявляется уже на стадии травления шлифа, при подготовке его к исследованиям – участки металла фактически не травятся. Проведенные исследова-

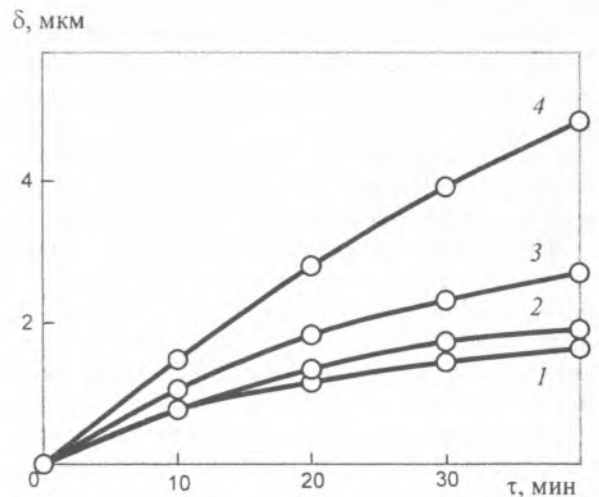


Рис. 2. Зависимость износа покрытий от времени испытаний: 1 – сталь 45 (закалка ТВЧ, эталон); 2 – традиционная наплавка; 3 – лазерная наплавка (мартенсит); 4 – лазерная наплавка (аморфная структура)

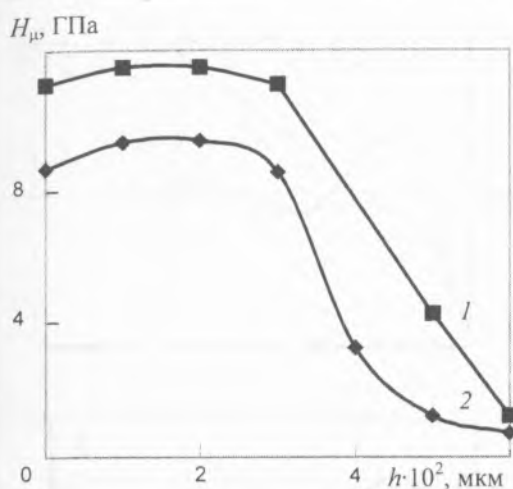


Рис. 3. Распределение микротвердости H_{μ} по толщине покрытия h при лазерной наплавке: 1 – сплав Fe–Cr–B–Si–C (углерод – 1,0–1,2 мас. %); 2 – сплав Fe–Cr–B–Si–C (углерод – 0,8 мас. %)

ния показали аналогию лазерного припекания и процесса жидкофазного спекания, механизм которого представлен в работе [8], но с гораздо большей скоростью кристаллизации. Высокая плотность дислокаций, которая инициируется термомеханическим импульсным воздействием лазерного излучения, активирует процесс спекания при больших скоростях нагрева [8].

Так как основной движущей силой в расплаве являются возникающие градиенты поверхностного натяжения в растворах [9], наличие хрома в сплаве обеспечивает снижение поверхностного натяжения железа, а также увеличивает массоперенос бора в расплаве. При этом хром образует с бором термодинамически прочные соединения. Исследования показали, что лазерное оплавление сплава позволяет получать износостойкие покрытия без пор и дефектов. У покрытий фактически отсутствовал период приработки и снизилась склонность к схватыванию, при этом в зоне скольжения коэффициент трения изменялся в пределах 0,17–0,20. Малый коэффициент трения свидетельствует о наличии на поверхности покрытия так называемых диссипативных пленок, что и обеспечивает снижение интенсивности изнашивания покрытия.

В сплаве данной системы, содержащем углерода около 0,8 мас. %, при его лазерном оплавлении с последующей кристаллизацией в процессе $\gamma \rightarrow \alpha$ – перехода аустенит превращается в неоднородный по степени пересыщения углеродом мартенсит, о чем говорилось выше. Максимальная микротвердость мартенсита достигается после растворения дисперсных карбидов, причем структура слоя состоит из мелкоигольчатого мартенсита и дендритов аустенита, ориентированных главными осями перпендикулярно фронту кристаллизации [10]. Микротвердость поверхностного слоя достигает величин 8,5–9,1 ГПа, он также характе-

ризуется слабой травимостью. На рентгенограммах наблюдается размытие линий мартенсита, как и в описанном выше случае. Структура упрочненного поверхностного слоя состоит из мартенсита, остаточного аустенита с нерастворяющимся цементитом и вторичными карбидами Fe_3C . Следует заметить, что процесс $\alpha \rightarrow \gamma$ – превращения при лазерной обработке проходит в более глубоких слоях металла, а особенностью лазерного оплавления пастообразной массы порошка является микрораздробленность получаемого слоя, которая является следствием кристаллизации малых объемов расплава в условиях быстрого теплоотвода. Это обеспечивает значительное переохлаждение расплава относительно равновесного солидуса. Расплав становится термодинамически нестабильным с большим количеством центров кристаллизации, что способствует измельчению зерна размером на несколько порядков меньше по сравнению с кристаллами, возникающими при обычных скоростях кристаллизации.

Значительный вклад в упрочнение поверхностного слоя вносит резкое повышение плотности дислокаций вследствие значительных градиентов температур по толщине слоя, которые создают термические и структурные напряжения. Наряду с этим происходит сильное измельчение блоков, что свидетельствует о нестабильности металла после обработки, высокой концентрации дефектов и наличии микроискажений в кристаллической решетке [4, 11]. Причиной микронапряжений в решетке, очевидно, служит дополнительное растворение элементов в аустените при оплавлении поверхностного слоя. Значительные градиенты температур и высокие скорости охлаждения вызывают большие остаточные напряжения, которые являются причиной образования трещин. Наряду с этим, в процессе оплавления могут иметь место полиморфные или фазовые превращения, сопровождаемые изменением объема структурных составляющих и как следствие – наличием структурных напряжений. Знак и величина остаточных напряжений зависят от режима обработки, марки стали и степени пересыщения мартенсита углеродом при $\gamma \rightarrow \alpha$ – переходе [5].

Получение покрытий при лазерной наплавке является одной из наиболее сложных задач в тематической физике, т. к. она становится нелинейной при постоянных теплофизических свойствах материала. Это обстоятельство обуславливает необходимость разработки различных методов решения задачи с фазовым переходом. Описание процесса высокоскоростного теплопереноса с помощью закона Фурье [12] является грубым приближением, т. к. тепловой поток, рассчитанный в соответствии с этим законом, при больших градиентах температуры может существенно превышать реальный тепловой поток в материале. Закон Фурье имеет вполне определенные рамки применимости. При малых характерных масштабах

длины $L_b = T/(\partial T/\partial x)$ и времени $\tau_b = T/(\partial T/\partial \tau)$, что характерно для технологии лазерной наплавки покрытий, данный закон перестает адекватно описывать процесс теплопереноса.

Для описания процесса переноса тепла при лазерной наплавке используется модель, основанная на уравнении энергии и уравнении для теплового потока релаксационного типа:

$$\tilde{c}c \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{\partial q}{\partial x} = 0; \quad q + \gamma \frac{\partial q}{\partial \tau} = -\tilde{\lambda}\lambda \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (1)$$

где T – температура; q – удельный тепловой поток; λ – коэффициент теплопроводности; $c = \rho c_p$ – объемная удельная теплоемкость; ρ – плотность; γ – время релаксации теплового потока; τ – время; x – координата; $\tilde{\lambda}$, \tilde{c} – безразмерные параметры, составленные из масштабов величин, применяемых для обезразмеривания уравнений (1).

На фазовой границе условия динамической совместности и устойчивости могут быть записаны в виде [13]:

$$q_j - q_* = \tilde{c}N(u_j - u_*) - L(N + \gamma dN/d\tau); \quad (2)$$

$$(q_j - q_*)N = \tilde{\lambda}(V_j - V_*);$$

$$w_*^2 < N^2 \tilde{N}^2 < (V_* - V_j)/(u_* - u_j) < w_j^2, \quad (3)$$

где $dV/dT = \lambda\gamma$; $du/dT = c$; $\tilde{N}^2 = \tilde{c}/\tilde{\lambda}$; $N = dx_j/dt$; L – теплота фазового перехода единицы объема вещества; $W^2 = \lambda/\gamma c$ – квадрат скорости распространения тепловых возмущений. Индексами j и $*$ отмечены значения функций, соответственно, жидкой и твердой фаз.

Условие устойчивости (3) справедливо при знакопостоянной выпуклости функции $V = V(T)$ по обе стороны фазовой границы (ФГ). Решение уравнений (1) находим в зоне кристаллизации расплава покрытия, т. е. на левой границе при $x = x_w$, $T = T_w$ и $q = q_w$.

Для решения уравнений (1) применим численно – аналитический метод, рассматривая затухающий режим поведения ФГ.

Выбираем некоторые аргументы α , β , Z вида

$$\alpha = e^{-n\tau} \sin(k\tau + b); \quad \beta = e^{-n\tau} \cos(k\tau + b);$$

$$Z = x - N_0\tau + l_1\alpha + l_2\beta; \quad k, n, b = \text{const};$$

$l_i = \text{const}$; $i \geq 1$ и производим преобразование переменных от x , τ к аргументам α , β , Z .

Решение задачи кристаллизации тонкого слоя расплава ищем в виде функциональных рядов:

$$\begin{aligned} T &= T_0(Z) + \alpha_1 T_1(Z) + \beta_1 \theta_1(Z) + \dots \\ q &= q_0(Z) + \alpha_1 q_1(Z) + \beta_1 \chi_1(Z) + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

В зоне кристаллизации принимается, что $c \equiv$

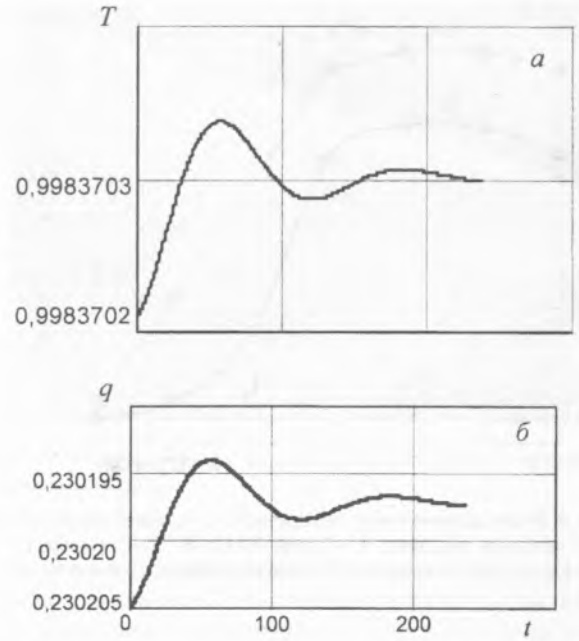


Рис. 4. Зависимость температуры (а) и теплового потока (б) от времени кристаллизации на фазовой границе. (Графики построены в безразмерной форме).

const , $\gamma \equiv \text{const}$, $\lambda = \lambda_0 + \lambda_1(T)$. Для нахождения значений $T_i(0)$, $q_i(0)$, $i > 0$ рассмотрим условия (2) на ФГ, выделяя температурные интервалы справа и слева от ФГ. Теплофизические параметры для каждого свои и описываются зависимостями: $\lambda = \lambda^0 + \lambda^1 T$, $\gamma \equiv \text{const}$, $C = C_0/(T_c - T)^a$; $a \in (0, 1)$, здесь T_c – температура кристаллизации, a – безразмерный коэффициент.

В результате подстановки соответствующих величин в уравнение (1) после преобразования имеем в нулевом приближении следующие формулы:

$$\tilde{c}cN_0 \frac{dT_0}{dZ} = \frac{dq_0}{dZ}; \quad \gamma N_0 \frac{dq_0}{dZ} = q_0 + \tilde{\lambda}\lambda(T_0) \frac{dT_0}{dZ};$$

$$\lambda(T_0) = \lambda_0 + \lambda_1 T_0;$$

$$q_0(0) + 2\tilde{c}N_0 \left[C_0^*(T^* - T_c)^{1/2} + C_0^j(T_0 - T_c)^{1/2} \right] + LN_0 = 0;$$

$$\begin{aligned} \tilde{\lambda} \left[\frac{\lambda_0^0}{\gamma} (T^* - T_c) + 0,5 \frac{\lambda_1^1}{\gamma} \left[(T^*)^2 - T_c^2 \right] + \frac{\lambda_j^0}{\gamma_j} [T_c - T_0(0)] + \right. \\ \left. + 0,5 \frac{\lambda_j^1}{\gamma_j} [T_c^2 - T_0^2(0)] \right] + N_0 q_0(0) = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Начальные и граничные условия для жидкого металла:

$$\begin{aligned} \tau = 0, \quad T = T^*, \quad q = 0; \\ x = x_1, \quad T = T^*, \quad q = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

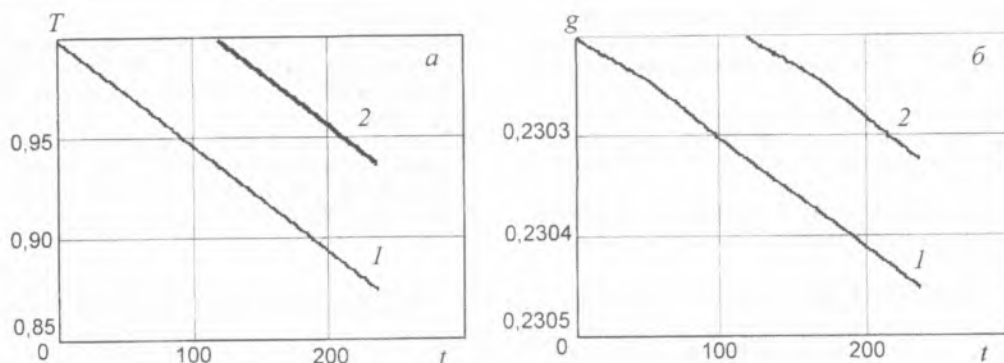


Рис. 5. Влияние времени кристаллизации на температуру (а) и тепловой поток (б) при лазерной наплавке покрытий ($1 - x = 0,5$; $2 - x = 0,25$). (Графики построены в безразмерной форме).

Момент окончания кристаллизации отвечает выходу ФГ на поверхность, т. е. $x = x_1$. На рис. 4, 5 представлены результаты численного расчета уравнений (5) с граничными и начальными условиями (6) для процесса кристаллизации тонкого слоя расплава (железа). В области перед ФГ (жидкая фаза) принимались следующие значения входящих величин: $C = 6,46 \cdot 10^6$ Дж/м³·К; $\lambda_0 = 40,8$ Вт/м·К; $\lambda_1 = -5 \cdot 10^{-4}$ Вт/м·К. В области за ФГ (твердая фаза) принимались следующие значения: $C = 6,11 \cdot 10^6$ Дж/м³·К; $\lambda_0 = 42,0$ Вт/м·К; $\lambda_1 = -2 \cdot 10^{-3}$ Вт/м·К². Выбирались следующие масштабы величины: $t_b = 1810$ К; $C_b = 6,11 \cdot 10^6$ Дж/м³·К; $x_b = 1 \cdot 10^{-3}$ м; $t_b = 1 \cdot 10^{-5}$ с; $L_b = 2,11 \cdot 10^9$ Дж/м³; $\lambda_b = 42,0$ Вт/м·К; $q_b = 6 \cdot 10^9$ Вт/м². Температура $T^* = 1,01$, время релаксации теплового потока $\gamma^* = 4,5$; $\gamma_l = 0,012$; $k = 0,015$; $n = 0,05$.

На рис. 5 представлена зависимость температуры (а) и теплового потока (б) от времени в контрольных точках тонкого слоя металла, из которых следует вывод о высокой скорости кристаллизации расплава и возможности фиксирования аморфной или микрокристаллической структуры поверхностного слоя.

Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать ряд выводов. При лазерном оплавлении поверхностного слоя формируются две характерные зоны – «белого» слоя кристаллизации и зоны термического влияния. Структурный фактор играет ключевую роль в упрочнении жидкофазного поверхностного слоя покрытий. Рост скорости охлаждения до момента начала аморфизации ведет к увеличению содержания в сплаве твердого раствора на основе α -Fe и снижению содержания цементита Fe₃C. Полученные значения твердости выше традиционных вследствие сложного фазового состава сплава. Установлен рост износостойкости покрытия с аморфизированными включениями по сравнению с кристаллической структурой исследуемого сплава. Возможность получения аморфизированной составляющей покрытия в системе самофлюсующегося сплава Fe–Cr–B–Si

позволяет рекомендовать его в качестве перспективного износостойкого материала. Теоретический расчет температуры и теплового потока от времени по толщине наплавляемого металла показал, что кристаллизация расплава протекает при высоких скоростях охлаждения. Это обеспечивает возможность формирования аморфной или микрокристаллической структуры.

Обозначения

a – коэффициент; h – толщина покрытия; H_μ – микротвердость; L – теплота фазового перехода единицы объема вещества; N – скорость фазовой границы; \tilde{N}_0^2 – безразмерный параметр, составленный из масштабов величин, применяемых для обезразмеривания условия устойчивости (3); q – удельный тепловой поток; T – температура; T_c – температура кристаллизации; W^2 – квадрат скорости распространения тепловых возмущений; x – координата; δ – величина износа покрытия; γ – время релаксации теплового потока; λ – коэффициент теплопроводности; ρ – плотность; τ – время изнашивания; t_b – время кристаллизации; $\tilde{\lambda}, \tilde{c}$ – безразмерные параметры, составленные из масштабов величин, применяемых для обезразмеривания уравнений (1); C^*, C' – коэффициент теплопроводности материала вблизи фазовой границы.

Литература

1. Дорожкин Н. Н. и др. Получение порошковых изделий и покрытий из материалов на железной основе // Мн.: БелНИИТИ (1990)
2. Baurell D. L., Marcus H. L., Barlow J. W., Beawun J. T. Selective laser sintering of metals and ceramics // Int. J. Powder Metallurgy, 28 (1992), № 4, 369–382
3. Рыкалин П. Н., Углов А. А., Кокора А. Н. Лазерная обработка материалов. М.: Машиностроение (1975)
4. Миркин Л. И. Физические основы обработки материалов лучами лазера. М.: МГУ (1975)
5. Леонтьев П. А., Хан М. Г., Чеканова Н. Т. Лазерная поверхностная обработка металлов и сплавов. М.: Металлургия (1986)
6. Selective laser sintering with asisted powder handling. Patent 4938816 USA / Beaman J. J., Derkard C. R. Publ. (1990)
7. Верещагин М. Н. Технология получения тонких волокон методом высокоскоростного разделения – затвердевания расплава // Известия АНБ, сер. физ.-техн. наук (1991), № 3, 59–63

8. Подчерняева И. А. Формирование и свойства поверхностного слоя при комплексном лазерном борировании углеродистых сталей // Порошковая металлургия (1997), № 1/2, 62–70
9. Майоров В. С. Лазерный нагрев и конвективный массоперенос в слоях жидких растворов // Лазерная технология. Вильнюс: Ин-т физики АН Лит. ССР (1989), вып. 2, 62–70
10. Криштал М. А., Жуков А. А., Кокора А. Н. Структура и свойства сплавов, обработанных излучением лазера. М.: Металлургия (1973)
11. Миркин Л. И., Смыслов Е. Ф. Структура и свойства металлов после импульсных воздействий. М.: МГУ (1980)
12. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа (1967)
13. Шабловский О. Н. Реликционные тепловые структуры и фазовые границы в нелинейных средах // Труды 2-й Российской нац. конфер. по теплообмену. М.: Изд-во МЭИ, 7 (1998), 251–254

Vereschagin M. N., Krol D. G., Stasenko D. L., Kirilyuk S. I.

Structure formation in coatings at laser surfacing with iron-base alloys.

The results of the research of structure formation of wear-resistant coatings of self-fluxing alloys on the basis of Fe–Cr–B–Si–C system at a laser surfacing are described. X-ray crystallographic analysis of the coating material has been performed. It is shown that the geometrical factor plays a key role in the coating surface layer hardening. The crystallization process of a thin layer of a coating melt is theoretically analyzed. The results of wear resistance test of coatings are presented.

Поступила в редакцию 25.05.2000.

© М. Н. Верещагин, Д. Г. Кроль, Д. Л. Стасенко, С. И. Кирилюк, 2000.