

УДК 620.178

<https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-3-28-37>

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ЛАЗЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ДИФфуЗИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Г. В. ПЕТРИШИН¹, Е. Ф. ПАНТЕЛЕЕНКО², М. В. НЕВЗОРОВ¹

¹Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь

²Белорусский национальный технический университет,
г. Минск

Методами моно- и комплексной химико-термической обработки получены и исследованы новые составы порошков из дисперсных металлических отходов и промышленно выпускаемых порошка железного, распыленного в воду, отходов производства дробы чугунной колотой и просеянной стружки сплава N70X18CP4. Применение метода лазерной наплавки позволило получить новые защитно-упрочняющие покрытия из указанных порошков и их сочетаний. На основе анализа микроструктуры определено, что все покрытия характеризуются беспористой зоной сплавления «покрытие – подложка». В каждом покрытии в зоне, близкой к границе раздела «покрытие – подложка», присутствуют крупные дендриты с осями первого порядка, направленными перпендикулярно зоне сплавления, т. е. ориентированными в направлении тепловода. В результате исследований установлены достаточно высокая сплошность, однородность и хорошие механические свойства, которые должны обеспечить отличную стойкость и износостойкость покрытий.

Ключевые слова: борирование, борсилицирование, борохромсилицирование, комплексно-легированный порошок, железный порошок, дробь чугунная колотая, лазерная наплавка, покрытие, микроструктура, микротвердость.

Для цитирования. Петришин, Г. В. Исследование микроструктуры поверхности лазерных покрытий из диффузионно-легированных порошков на основе отходов производства / Г. В. Петришин, Е. Ф. Пантелеенко, М. В. Невзоров // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2024. – № 3 (98). – С. 28–37. <https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-3-28-37>

STUDY OF THE SURFACE MICROSTRUCTURE OF LASER COATINGS MADE OF DIFFUSION-ALLOYED POWDERS BASED ON PRODUCTION WASTE

G. V. PETRISHIN¹, E. F. PANTELEENKO², M. V. NEVZOROV¹

¹Sukhoi State Technical University of Gomel,
the Republic of Belarus

²Belarussian National Technical University, Minsk

New powder compositions from dispersed metal waste and industrially produced water-atomized iron powder, cast iron grit production waste and sifted N70X18SR4 alloy shavings have been obtained and investigated using mono- and complex chemical-thermal treatment methods. New protective and hardening coatings from the above powders and their combinations have been obtained using laser cladding method. Based on microstructure analysis, it has been determined that all coatings are characterized by a non-porous “coating – substrate” fusion zone. In each coating, in the zone close to the “coating – substrate” interface, there are large dendrites with first-order axes directed perpendicular to the fusion zone, i. e. oriented

in the direction of heat removal. As a result of the research, sufficiently high continuity, homogeneity and good mechanical properties have been established, which should ensure excellent durability and wear resistance of the coatings.

Keywords: boronizing, borosiliconizing, borochrome-siliconizing, complex-alloyed powder, iron powder, cast iron grit, laser cladding, coating, micro-structure, microhardness.

For citation. Petrishin G. V., Panteleenko E. F., Nevzorov M. V. Study of the surface microstructure of laser coatings made of diffusion-alloyed powders based on production waste. *Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni P. O. Sukhogo*, 2024, no. 3 (98), pp. 28–37 (in Russian). <https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-3-28-37>

Введение

Технология обработки поверхности представляет собой технически привлекательный и экономически целесообразный метод, направленный на улучшение поверхностного слоя материалов [1]. Являясь частью поверхностной инженерии, термохимическая обработка использует термодиффузию для внедрения неметаллических или металлических атомов в поверхность материала с целью изменения его химического состава и микроструктуры [2, 3]. Процесс проводится в твердой, жидкой или газообразной среде с одним или несколькими одновременно активными химическими элементами [4]. Механизм большинства термохимических обработок включает разложение твердых, жидких или газообразных частиц, расщепление молекул газа с образованием зарождающихся атомов, поглощение атомов, их диффузию в металлическую решетку и реакции внутри структуры подложки для модификации существующих или образования новых фаз [5–8]. Поскольку в процессах промышленного масштаба вся деталь подвергается воздействию высоких температур, поверхностная диффузия накладывает на изменения в объеме материала, которые при некоторых видах обработки могут включать фазовые превращения, и это усложняет процесс [9, 10].

Известно, что основными факторами, влияющими на качество и износостойкость покрытия, являются химический и фазовый его состав, структура покрытия и зоны сплавления с подложкой, близость физических свойств покрытия и основы (например, близкие значения коэффициента теплового расширения обуславливают долговечность при работе в условиях высоких температур) [11]. И если химический и фазовый состав преимущественно наследуется от наносимого материала, то метод и режим нанесения покрытия влияют на структуру, адгезию с подложкой и частично – на химический и фазовый состав [12].

Поэтому актуальным является исследование восстановительно-упрочняющих покрытий, процесс получения которых рассматривается с точки зрения взаимосвязи «характеристики исходного порошка – диффузионное легирование – технология нанесения – эксплуатационные характеристики покрытия».

Цель работы – опытным путем получить данные о микроструктуре восстановительно-упрочняющих покрытий, полученных из порошкообразных материала на основе отходов металлообработки и промышленно выпускаемых продуктов методом химико-термической обработки (ХТО), в том числе и комплексной, и исследование их физико-механических свойств.

Основная часть

Объект, материалы и методы исследований

Объектом исследований служили покрытия, нанесенные на подложку из стали 40Х ГОСТ 2590–2006, из порошковых материалов, представленных в виде промышленно выпускаемого порошка железного, получаемого распылением в воду (ПЖРВ) и мелко-

дисперсных отходов дробы чугунной колотой (ДЧК). Для их создания использована химико-термическая обработка (ХТО) в виде азотирования, борирования, боросилицирования и борохромирования.

При азотировании образуются карбонитридные фазы железа, которые в сравнении с азотистыми (в отсутствие углерода) обладают большей твердостью (400–450 HV) и высокой износостойкостью.

В процессе боросилицирования при содержании в порошковой насыщающей смеси более 20 % кремнийсодержащего порошка высокобористая фаза FeB не образуется, что оказывает влияние на твердость. Также известно, что по мере увеличения содержания кремния в насыщающей среде толщина слоя уменьшается. Ввиду малого размера частиц насыщение происходит по всему сечению частицы. Твердость таких частиц соответствует твердости низкобористой фазы Fe₂B: 1500–1650 HV. Если сравнивать с борированием, то боросилицирование обеспечивает большую пластичность, трещиностойкость, износостойкость, жаростойкость, коррозионную стойкость как порошков, так и покрытий из них.

В результате борохромсिलицирования хром концентрируется ближе к поверхности, а содержание его зависит от температуры процесса. Отметим, что наличие хрома увеличивает износостойкость.

Порошок сплава H70X18CP4 применяется здесь в виде дисперсной стружки, полученной механической обработкой спеченного сплава.

В таблице приведены характеристики основных порошков, использовавшихся для получения покрытий.

Характеристики порошков, используемых для нанесения покрытий

Основа	Фракция, мкм	Вид ХТО	Тип и состав насыщающей среды
1. ПЖРВ	25–50	Борирование	Порошковая: B ₄ C + 1–2 мас. % NaF
2. ПЖРВ	25–50	Боросилицирование	Порошковая: 50 % B ₄ C + 50 % ферросилиция ФС75 + 1–2 мас. % NaF
3. Отходы ДЧК	315–400	Борохромсилицирование	Порошковая: 30 % B ₄ C + 30 % ферросилиция ФС75 + 40 % феррохромбора ФХ100А + 1–2 мас. % NaF
4. H70X18CP4	315–400	–	–

Отходы стружки на основе сплава H70X18CP4 использовались не только для повышения коррозионной стойкости покрытий, но также обеспечивали лучшую текучесть и перемешивание расплавленной массы при лазерной наплавке вследствие более низкой температуры плавления – на уровне 990 °С.

С использованием полученных порошков в различных сочетаниях были нанесены покрытия методом лазерной наплавки в защитном газе 80 % Ar + 20 % CO₂. Диаметр пучка – 2 мм; номинальная мощность – 1200 Вт; скорость перемещения – 100 мм/мин (1,6 мм/с). Связующее – клей ПВА (ГОСТ 18992–80). В качестве подложки использовали сталь 40Х в состоянии поставки (прокат). Толщина покрытия составила 1,5–2 мм.

Новые экспериментальные образцы лазерных покрытий получены из исходных компонентов следующего состава:

- 1) борированный ПЖРВ (100 %);
- 2) боросилицированный ПЖРВ (100 %);
- 3) борохромсилицированные отходы ДЧК (100 %);
- 4) стружка Н70Х18СР4 (100 %);
- 5) 50 % борированного ПЖРВ + 50 % стружки Н70Х18СР4;
- 6) 50 % боросилицированного ПЖРВ + 50 % стружки Н70Х18СР4.

Исследования микроструктуры проводились методами оптической металлографии (микроскоп Neophot-21).

Химический состав покрытия и структурных составляющих сталей определяли методом микрорентгеноспектрального анализа на энергодисперсионной приставке OXFORD с использованием программного обеспечения INCA.

Локальность анализа составляла 1,6 мкм, точность – 2 % от измеряемой концентрации химического элемента. Микротвердость покрытия определялась по ГОСТ Р ИСО 6507-1–2007 на микротвердомере по Виккерсу HV-50 при нагрузке 490,3 Н.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что все покрытия характеризуются беспористой зоной сплавления «покрытие – подложка». В каждом покрытии в зоне, близкой к границе раздела «покрытие – подложка», заметно присутствие крупных дендритов с осями первого порядка, которые направлены перпендикулярно зоне сплавления, т. е. ориентированы в направлении теплоотвода (рис. 1).

Покрытия имеют типичную для лазерных, изготовленных из бор- и хромсодержащих порошков структуру.

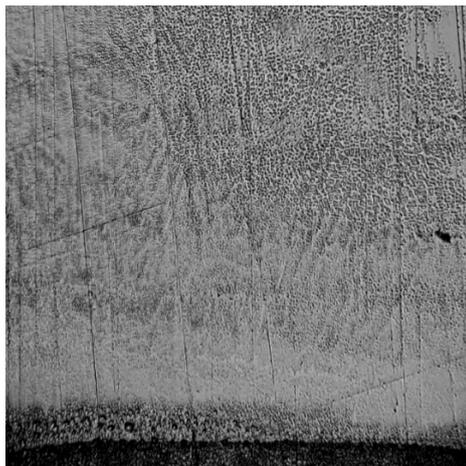
Известно, что в лазерных покрытиях наличествует текстурированность α -железа, и параллельно поверхности, как правило, кристаллизуются наиболее плотно упакованные атомные сетки (III), что обеспечивает повышение износ- и коррозионностойкости [1, 2].

У покрытий, в состав которых входит стружка Н70Х18СР4, в подложке наблюдается уменьшение ферритной составляющей и повышение концентрации углерода в области, близкой к зоне раздела «подложка – покрытие» (практически отсутствуют зерна феррита, преимущественно перлитная структура), так как происходит встречная диффузия углерода к покрытию, содержащему хром (рис. 2).

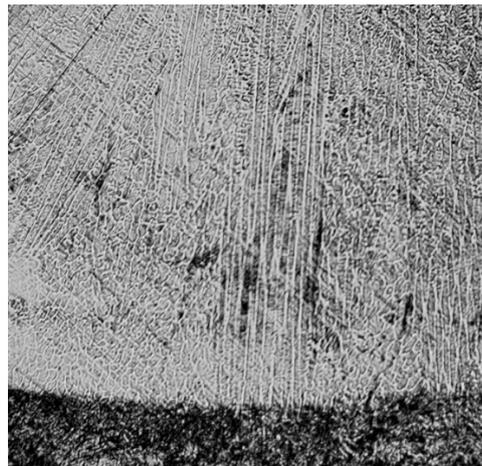
На фотографиях микроструктуры видно, что в слоях, приближенных к зоне раздела, феррит практически отсутствует и преобладает перлит (серая структура на рис. 2, а, в). По мере удаления от границы раздела вглубь подложки появляется все больше белых включений феррита (рис. 2, б, г).

Покрытие № 3, полученное из борохромсилицированной ДЧК (рис. 1, а; рис. 4, а, б), очевидно, судя по микроструктуре и микротвердости, преимущественно состоит из эвтектики (рис. 3, б) на основе α -твердого раствора железа (Fe, Cr)₂(В, С). Непротравленные белые области (рис. 3, б) – включение фаз с избыточным содержанием хрома.

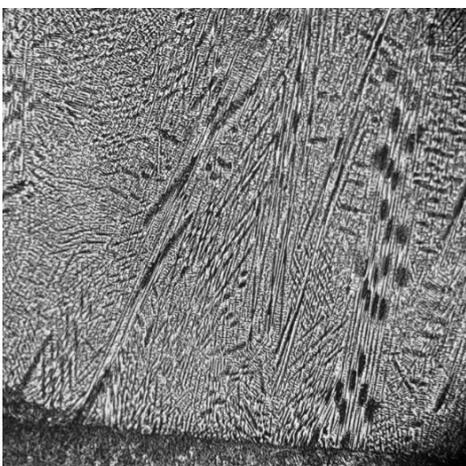
Исходя из равномерно распределенной по объему покрытия микротвердости 773–882 HV₅₀, оно должно характеризоваться высокой износостойкостью.



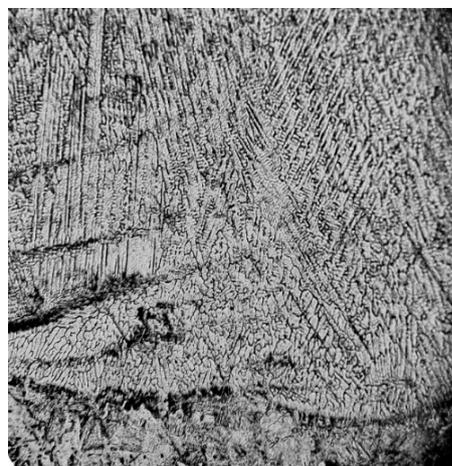
а)



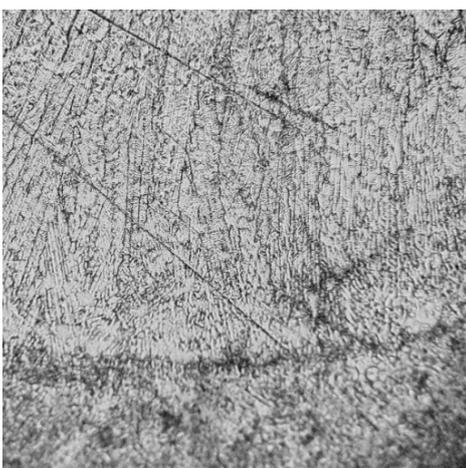
б)



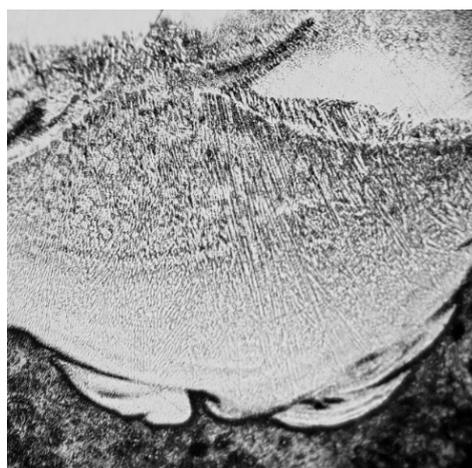
в)



г)



д)



е)

Рис. 1. Дендриты, ориентированные в направлении тепловода, $\times 400$:
а – покрытие № 3 ($\times 100$); б – покрытие № 1; в – покрытие № 2;
г – покрытие № 4; д – покрытие № 5; е – покрытие № 6

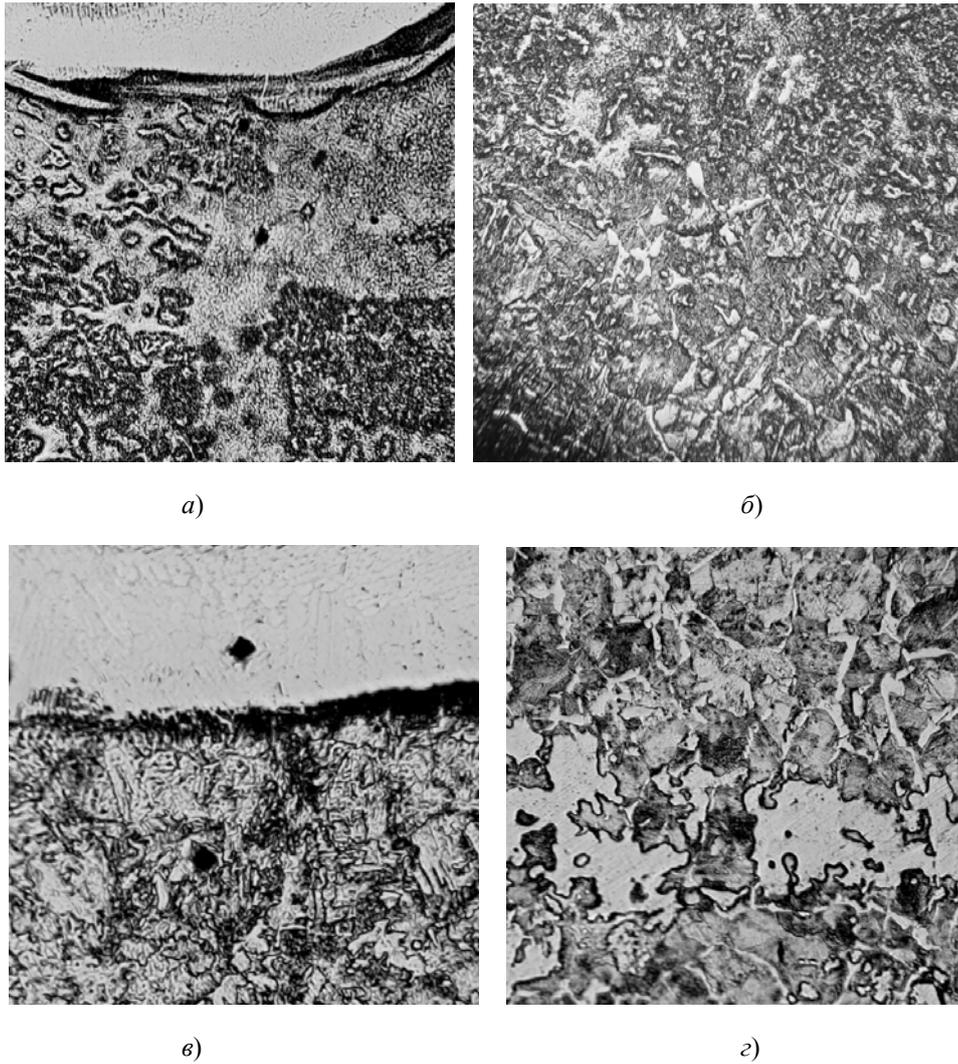


Рис. 2. Микроструктура подложки, $\times 800$.
 Покрытие № 6: а – в зоне рядом с покрытием; б – более глубокие слои.
 Покрытие № 4: в – зона рядом с покрытием; г – более глубокие слои

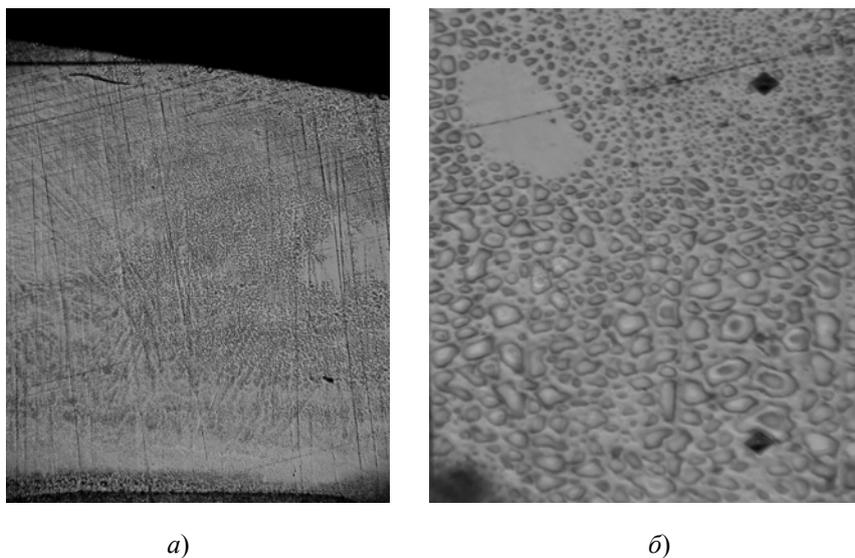


Рис. 3. Микроструктура покрытия № 3:
 а – $\times 100$; б – $\times 800$

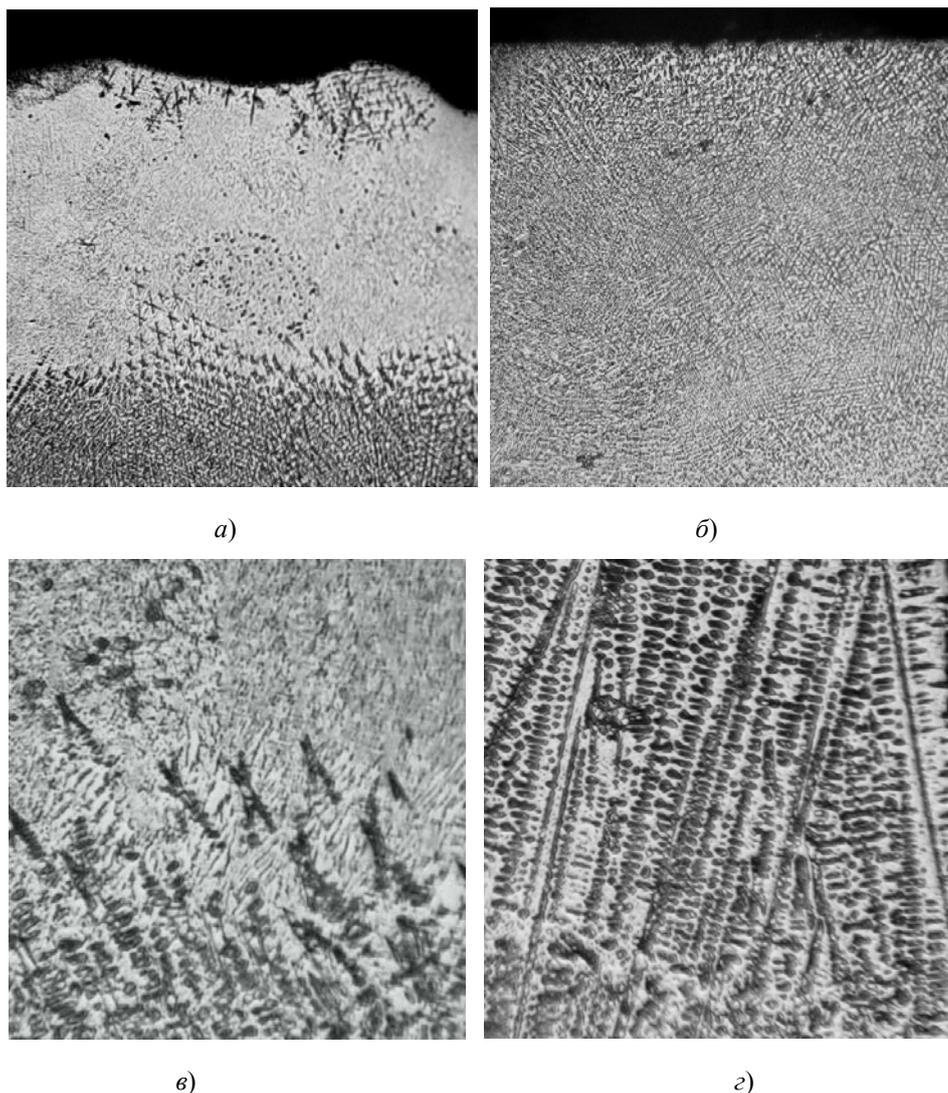


Рис. 4. Микроструктура покрытия № 2:
а, б – поверхностные слои ($\times 100$); в, г – более глубокие слои ($\times 400$)

Анализ микроструктуры покрытия № 1, которое было получено из борированного ПЖРВ, показал, что практически во всем объеме оно имеет дендритную структуру избыточных боридов [4]. Покрытие № 2 из борсилицированного ПЖРВ также имеет выраженную дендритную структуру эвтектики (рис. 4). Следует отметить, что кремний образует с железом твердый раствор замещения, поэтому отдельных включений силицидов не наблюдается. По сечению она неравномерна с точки зрения равноосности зерен и соотношения фаз: у поверхности структура заэвтектическая. Присутствуют местные включения крестообразных дендритов железа у поверхности. Наряду с этим в поверхностных и срединных слоях наблюдается наличие эвтектической структуры, которая состоит из коагулированных боридов дисперсностью около 10 мкм, которые, по-видимому, в процессе лазерной наплавки перемещаются к поверхности. В переходной зоне между заэвтектической и эвтектической структурами хорошо просматриваются избыточные бориды призматической и игольчатой формы (белые продолговатые включения). Еще одним объяснением неравномерности структуры является тот факт, что в слоях рядом с подложкой легирующие кремний и бор расходуются на раскисление из-за наличия оксидов на поверхности, на которую наносят покрытие. Поэтому рядом с зоной раздела «подложка – покрытие»

можем наблюдать выраженную дендритную структуру эвтектики с развитыми в направлении теплоотода осями первого порядка с округлыми включениями избыточного твердого раствора внедрения кремния в железе (рис. 1, з).

Микротвердость белой заэвтектической области в приповерхностных областях $HV_{50} - 715$, в то время как микротвердость доэвтектической зоны вблизи границы раздела «подложка – покрытие» HV_{50} составила 450, что также свидетельствует об уменьшении содержания более твердой боридной фазы в материале покрытия по мере удаления от поверхности и изменения типа структуры по схеме «заэвтектическая – эвтектическая – доэвтектическая».

Покрытие № 4 из стружки никелевого сплава имеет равномерную гетерогенную структуру практически по всему объему (рис. 1, з). Только в зоне рядом с подложкой наблюдается слабо протравленная область, содержащая, очевидно, карбиды, бориды хрома или другие соединения с хромом. В некоторых срединных областях присутствуют области с квазиэвтектической структурой, когда легирующие элементы растворяются в никеле. Микротвердость покрытия № 4 HV_{50} колеблется в пределах 280–550.

Покрытие № 5 из борированного ПЖРВ и никелевой стружки H70X18CP4 также неравномерно по структуре. Микроструктура его приведена на рис. 1, д. В его составе присутствует такая фаза, как γ -твердый раствор на основе никеля, что подтверждается наличием в структуре двойников никелевого раствора, аналогичных аустенитным сталям, среди которых равномерно распределены избыточные округлые включения железа. Области, где сконцентрирован избыточный хром, плохо поддаются травлению и выделяются. Микротвердость избыточных включений железа однако составляет около $HV_{50} 366$, что говорит о наличии легирующих элементов в этих включениях.

Покрытие № 6, полученное из борсилицированного ПЖРВ и никелевой стружки, характеризуется микротвердостью HV_{50} от 400 до 520. Все фазы преимущественно на основе γ -твердого раствора замещения железа и никеля. Поверхностный слой можно охарактеризовать как эвтектику, а нетравящиеся области – как соединения хрома.

Заключение

С применением методов моно- и комплексной ХТО были получены и исследованы новые порошки из дисперсных металлических отходов и промышленно выпускаемых порошка ПЖРВ, отходов чугунной колотой дроби (ДЧК) и дисперсных отходов сплава H70X18CP4.

При помощи метода лазерной наплавки созданы новые защитно-упрочняющие покрытия из указанных порошков и их сочетаний, изучены их микроструктура и микротвердость. Результаты исследований показывают достаточно высокую сплошность, однородность и хорошие механические свойства, которые смогут обеспечить отличную стойкость и износостойкость покрытий.

Работа выполнялась в рамках ГПНИ «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении», подпрограмма «Металлургия» задание 2.02, ГБ 21-08/7 «Развитие научных основ разработки новых комплексно-легированных самофлюсующихся материалов из мелкодисперсных металлических отходов для создания функциональных покрытий и применения в отделочной магнитно-абразивной обработке».

Литература

1. Технология формирования износостойких покрытий на железной основе методами лазерной обработки / О. Г. Девойно [и др.]. – Минск : БНТУ, 2020. – 280 с.

2. Вейко, В. П. Лазерное микроструктурирование поверхностей / В. П. Вейко, С. С. Дышловенко // Науч.-техн. вестн. информ. технологий, механики и оптики. – 2001. – № 4. – С. 119–128.
3. Исследование влияния высокотемпературной термомеханической обработки на структуру, технологические, механические и коррозионные свойства высокопрочной коррозионной стали с переходным содержанием азота / О. А. Тонышева [и др.] // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 3. – С. 31–36.
4. Повышение производительности магнитно-абразивной обработки использованием диффузионно-легированных порошков / Ф. И. Пантелеенко [и др.] // СТИН. – 2023. – № 3. – С. 12–16.
5. Морфология поверхности и структура покрытий как показатели оценки работоспособности композиционных материалов / В. Н. Ковалевский [и др.] // Литье и металлургия. – 2011. – № 3 (61). – С. 128–133.
6. Fast Magnetic Abrasive Finishing with Diffusionally Alloyed Powder / F. I. Panteleenko [et al.] // Russian Engineering Research. – 2023. – Vol. 43. – P. 470–473. <https://doi.org/10.3103/S1068798X23050179>
7. Magnetic Abrasive Machining of Hard Workpieces by New Diffusion-Alloyed Materials / J. Olt [et al.] // Russian Engineering Research. – 2023. – Vol. 43. – P. 190–194. <https://doi.org/10.3103/S1068798X23030243>
8. Investigation of the Microstructure and Wear Properties of Laser Clad Al-Si Coatings Containing Different Y₂O₃ Contents / Dongdong Zhang [et al.] // Coatings. – 2023. – Vol. 13. – P. 308. <https://doi.org/10.3390/coatings13020308>
9. Дашкевич, В. Г. Материаловедческие и технологические аспекты получения термообрабатываемых наплавленных слоев из диффузионно-легированной проволоки / В. Г. Дашкевич // Литье и металлургия. – 2009. – № 1. – С. 169–175. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2009-1-169-175>
10. О путях использования методов обработки изображений микроструктур для решения задач по выявлению взаимосвязей типа «микроструктура – свойства» / А. Н. Чичко [и др.] // Литье и металлургия. – 2011. – № 3. – С. 133–138. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2011-3-133-138>
11. Магнитно-абразивная обработка труднообрабатываемых материалов новыми диффузионно-легированными материалами / Ю. Ольт [и др.] // СТИН. – 2023. – № 1. – С. 22–26.
12. Пантелеенко, Ф. И. Самофлюсующиеся диффузионно-легированные порошки на железной основе и защитные покрытия из них / Ф. И. Пантелеенко. – Минск : Технопринт, 2001. – 300 с.

References

1. Devoyno O. G., Kardapolova M. A., Kalinichenko A. S., Zharskij V. V., Vasilenko A. G. *Technology of formation of wear-resistant coatings on an iron base by laser processing methods*. Minsk, Belorusskij nacional'nyj tehničeskij universitet Publ., 2020. 280 p. (in Russian).
2. Veiko V. P., Dyshlovenko S. S. Laser microstructuring of surfaces. *Nauchno-tekhničeskij vestnik informatsion-nykh tekhnologiy, mekhaniki i optiki*, 2001, no. 4, pp. 119–128 (in Russian).
3. Tonysheva O. A., Voznesenskaya M. M., Shalkevich A. B., Petrakov A. F. Study of the influence of high-temperature thermomechanical treatment on the structure, tech-

- nological, mechanical and corrosion properties of high-strength corrosion steel with a transition nitrogen content. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. 3, pp. 31–36 (in Russian).
4. Panteleenko F. I., Maksarov V. V., Petrishin G. V., Maksimov D. D., Panteleenko F. I. Increasing the productivity of magnetic-abrasive machining using diffusion-alloyed powders. *Stanki Instrument*, 2023, no. 3, pp. 12–16 (in Russian).
 5. Kovalevskiy V. N., Kovalevskaya A. V., Zhuk A. E., Grigoriev S. V., Rulkevich A. V., Fomikhina I. V. Surface morphology and coating structure as indicators for assessing the performance of composite materials. *Lit'yo i metallurgiya*, 2011, no. 3 (61), pp. 128–133 (in Russian).
 6. Panteleenko F. I., Maksarov V. V., Petrishin G. V. Fast Magnetic Abrasive Finishing with Diffusionally Alloyed Powder. *Russian Engineering Research*, 2023, vol. 43, no. 4, pp. 470–473. <https://doi.org/10.3103/S1068798X23050179>
 7. Maksarov Olt. J., Petrishin V. V., Panteleyenکو G. V., Liskovich E. F., Magnetic M. I. Abrasive Machining of Hard Workpieces by New Diffusion-Alloyed Materials. *Russian Engineering Research*, 2023, vol. 43, pp. 190–194. <https://doi.org/10.3103/S1068798X23030243>
 8. Dongdong Zhang, Xiya He, Yali Gao, Baolong Qin. Investigation of the Microstructure and Wear Properties of Laser Clad Al-Si Coatings Containing Different Y₂O₃ Contents. *Coatings*, 2023, vol. 13, no. 308. <https://doi.org/10.3390/coatings13020308>
 9. Dashkevich V. G. Science of materials and technological aspects of production of heat-treatable layers of diffused-alloyed wire. *Litiyo i Metallurgiya = Casting and metallurgy*, 2009, no. 1, pp. 169–175 (in Russian). <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2009-1-169-175>
 10. Chichko A. N., Sachok O. A., Sobolev V. F., Lihouзов S. G., Chichko O. I., Vedenev A. V. On the ways of using of the methods of processing of microstructures images for solving of problems on revealing of interrelations of type «microstructure – properties». *Litiyo i Metallurgiya = Casting and metallurgy*, 2011, no. 3, pp. 133–138 (in Russian). <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2011-3-133-138>
 11. Ol't Yu., Maksarov V. V., Petrishin G. V., Panteleyenکو E. F., Liskovich M. I. Magnetic-abrasive treatment of difficult-to-machine materials with new diffusion-alloyed materials. *Stanki Instrument*, 2023, no. 1, pp. 22–26 (in Russian).
 12. Panteleenko F. I. *Technology of formation of wear-resistant coatings on iron base by methods of laser treatment*. Minsk, Tekhnoprint Publ., 2001. 300 p. (in Russian).

Поступила 26.08.2024 г.