c. 46-51

УДК 620.170:621.791

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАПЛАВЛЕННОГО НА НИЗКОУГЛЕРОДИСТУЮ СТАЛЬ СЛОЯ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ¹

©2017 г. В.Е. Кормышев^{1*}, В.Е. Громов^{1*}, Ю.Ф. Иванов^{2*,3*}, С.В. Коновалов^{1*,4*}, А.Д. Тересов^{2*}

^{1*}Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк E-mail: ksv@ssau.ru
^{2*}Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск E-mail: yufi55@mail.ru
^{3*}Национальный исследовательский Томский политехнический университет ^{4*}Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева

Поступила в редакцию 29 июля 2016 г.

Методами оптической, сканирующей, просвечивающей электронной дифракционной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, испытаниями на износостойкость и дюрометрическими методами исследованы фазовый состав, механические и трибологические свойства слоя, наплавленного на мартенситную низкоуглеродистую сталь порошковой проволокой C-Cr-Nb-W и дополнительно двукратно облученного импульсными электронными пучками. Выявлены многократное увеличение относительно материала основы износостойкости и микротвердости наплавленного слоя и снижение коэффициента трения после электронно-пучковой обработки. Показано, что повышенные механические и трибологические свойства наплавленного слоя после электроннопучковой обработки обусловлены формированием субмикродисперсной структуры, упрочненной такой обработкой, и выделением карбида ниобия состава NbC.

Ключевые слова: фазовый состав; структура; микротвердость; наплавка; порошковая проволока; электронно-пучковая обработка.

В последние годы получили развитие исследования в области наплавки композиционных покрытий, упрочненных частицами карбидов, боридов и других высокотвердых и высокомодульных фаз. Такие покрытия эффективны в условиях сильного абразивного изнашивания и ударных нагрузок и применяются в различных областях промышленности. Их эксплуатационные свойства определяются химическим и фазовым составами материала покрытия. Для обоснованного выбора материала покрытий, соответствующих условиям их эксплуатации, необходимо проведение подробных исследований их свойств и структуры [1—5].

В качестве дополнительной упрочняющей поверхностной обработки часто используют концентрированные потоки энергии (потоки плазмы, мощные ионные пучки, лучи лазера и др.). К наиболее эффективным из них относятся интенсивные электронные пучки [6—15].

Целью данной работы был анализ структуры, механических и трибологических свойств наплавленного слоя, модифицированного интенсивным импульсным электронным пучком.

Материалы и методика экспериментов. В качестве материала основы использовали сталь Hardox 450 следующего химического состава, мас.%: C 0,19—0,26; Si 0,70; Mn 1,60; Cr 0,25; Ni 0,25; Mo 0,25; B 0,004; P 0,025; S 0,010; Fe остальное.

Сталь Hardox 450 характеризуется низким содержанием легирующих элементов, вследствие чего она хорошо сваривается и обрабатывается. Благодаря специальной системе закалки листов, суть которой заключается в быстром охлаждении прокатанно-

¹Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №15-19-00065).

го листа без последующего отпуска, достигаются мелкозернистая структура стали и ее высокая твердость. В результате данная сталь эффективно противостоит большинству видов износа.

Наплавку осуществляли проволокой ПП-3 диаметром 1,6 мм, химический состав которой, мас.%: С 1,3; Mn 0,9; Si 1,1; Cr 7,0; Nb 8,5; W 1,4; Fe остальное.

Формирование наплавленного слоя на поверхности стали осуществляли в среде защитного газа состава 98 мас.% Ar, 2 мас.% CO₂ при силе сварочного тока 250-300 А и напряжении на дуге 30—35 В. Облучение поверхности наплавленного слоя вели высокоинтенсивным электронным пучком на установке СОЛО [14, 15] в режиме плавления и высокоскоростной кристаллизации. Для реализации данного условия использовали следующий режим работы источника электронов. На первом этапе: плотность энергии пучка электронов в импульсе — 30 Дж/см², длительность импульсов — 200 мкс, число импульсов — 20; на втором этапе: плотность энергии пучка электронов в импульсе — $30 \, \text{Дж/см}^2$, длительность импульсов — $50 \, \text{мкc}$, число импульсов — 1. Режимы облучения выбирали, исходя из результатов расчета температурного поля, формирующегося в поверхностном слое материала при одноимпульсном облучении. Механические испытания модифицированной поверхности осуществляли, определяя микротвердость (прибор ПМТ-3, метод Виккерса) при нагрузках на индентор 0,2 и 0,5 H, нанотвердость и модуль Юнга (ультрамикротвердомер Shimadzu DUH-211S; нагрузка на индентор 50 мН). Трибологические испытания модифицированной поверхности осуществляли на трибометре CSEM Tribometer High Temperature S/N 07-142, CSEM Instruments, Швейцария; скорость износа оценивали по площади поперечного сечения трека износа, используя 3D-профилометр MICRO MEASURE 3D station французской фирмы STIL. Структуру материала изучали методами оптической (микроскоп «Микровизор металлографический µVizo-MET-221») и сканирующей электронной (микроскоп SEM-515 Philips) микроскопии. Элементный состав поверхностного слоя определяли методами микрорентгеноспектрального анализа (микроанализатор EDAX ECON IV, являющийся приставкой к электронному сканирующему микроскопу SEM-

515 Philips). Анализ фазового состава, состояния кристаллической решетки, величины микронапряжений, размера областей когерентного рассеяния поверхностного слоя выполняли методами дифракции рентгеновских лучей (дифрактометр XRD-7000s, Shimadzu, Япония).

Результаты исследований и их обсуждение. Установлено, что в результате формирования наплавки образуется высокопрочный поверхностный слой толщиной ~6 мм, средняя величина микротвердости которого составляет ~10,2 ГПа и превышает микротвердость металла основы (сталь Hardox 450) в ~1,7 раза. Облучение наваренного слоя интенсивным импульсным электронным пучком приводит к росту микротвердости модифицированного слоя до ~13 ГПа, что превышает микротвердость исходной стали в ~2,2 раза. Одновременно с этим выявлено увеличение в ~1,3 модуля Юнга (модуль упругости), характеризующего свойства материала сопротивляться растяжению и сжатию при упругой деформации [16].

Увеличение твердости наплавленного слоя при облучении его поверхности электронным пучком привело к многократному (в ~70 раз) росту его износостойкости при трении по поверхности наплавленного материала шариком из твердого сплава ВК6. Коэффициент трения при этом снизился в ~1,1 раза.

Исходя из состава проволоки для покрытия, можно ожидать, что высокие трибологические и прочностные свойства наплавленного слоя обусловлены упрочнением материала карбидами ниобия, хрома и вольфрама.

Система Nb-C характеризуется наличием твердого раствора на основе ниобия, двух стабильных промежуточных фаз состава Nb₂C и NbC и метастабильной фазы Nb₃C₂ [17, 18]. Анализ литературных источников показывает, что карбид NbC плавится конгруэнтно при содержании 46,2 ат.% С при температуре 3608 ± 50 °C. Карбид Nb₂C образуется в результате перекристаллизации NbC \rightarrow Nb₂C при температуре 2500 °C. По данным большинства исследователей карбид Nb₂C образуется по перитектической реакции L + NbC \Rightarrow Nb₂C при содержании 34,5 ат.% С и температуре 3035 ± 20 °C.

Сравнительный анализ представленных результатов показывает, что из предполагаемых в наплавленном слое карбидов наиболее тугоплавким является карбид ниобия NbC, температура образования которого 3608 °C. Карбид β -W₂C образуется при более низкой температуре (2785 °C), а карбид хрома Cr₇C₃ — при температуре 1789 °C (фиг. 1). Следовательно, можно ожидать, что в процессе кристаллизации наплавленного слоя основным будет карбид ниобия NbC, образование которого и обеспечивает высокие трибологические и прочностные свойства.

Следует также отметить, что ниобий и вольфрам, соединяясь с углеродом, препятствуют образованию в стали карбидов хрома и проявлению интеркристаллитной коррозии.

Выполненные методами рентгеноструктурного анализа (участок рентгенограммы приведен на фиг. 2) исследования фазового состава наплавленного слоя выявили формирование в модифицированном электронным пучком поверхностном подслое включений карбида ниобия состава NbC, относительное содержание которого составило 53 мас.% (ос-



Фиг. 1. Температуры формирования карбидной фазы на основе ниобия, вольфрама и хрома при равновесных условиях кристаллизации



Фиг. 2. Участок рентгенограммы, полученной с поверхности наплавленного слоя, облученного электронным пучком; указаны дифракционные максимумы карбида ниобия

тальное — твердый раствор на основе α-железа), т.е. карбидной фазы, имеющей максимально высокую температуру среди карбидов легирующих элементов порошковой проволоки ПП-3. Период кристаллической решетки карбида ниобия a = 0,43691 нм. Учитывая, что при образовании в равновесных условиях период кристаллической решетки карбида ниобия NbC изменяется в пределах от 0,44317 до 0,44690 нм, возрастая с увеличением содержания углерода [17, 18], можно предположить, что формирующийся в наплавленном слое при скоростной электронно-пучковой обработке карбид ниобия обеднен по углероду, т.е. далек от равновесного состояния. Размеры областей когерентного рассеяния карбида ниобия $D_{\text{OKP}} = 12,69$ нм; величина микроискажений кристаллической решетки карбида ниобия $\Delta d/d = 6,47 \cdot 10^{-3}$.

В результате выполненных методами оптической (ОМ) и сканирующей электронной (СЭМ) микроскопии исследований выявлено формирование в поверхностном слое структуры эвтектического типа, характерное изображение которой приведено на фиг. 3, *а*. Облучение наплавленного на сталь слоя интен-



Фиг. 3. Изображения *a*, *б* структуры (СЭМ) поверхности наплавленного слоя после облучения электронным пучком



Фиг. 4. Изображения *a*, *б* структуры (ОМ) поперечного шлифа наплавленного слоя после облучения электронным пучком: стрелкой на *a* указана поверхность модифицирования; на *б* — слой, разделяющий наплавленный металл и сталь Hardox 450



Фиг. 5. Структура стали Hardox 450, формирующаяся на расстоянии 800 мкм от зоны контакта наплавленного слоя и стали основы (a) и вблизи зоны контакта (δ)

сивным электронным пучком привело к существенному измельчению (вплоть до субмикро- и наноразмерного состояния) структуры поверхностного слоя материала, что обусловлено сверхвысокими скоростями охлаждения модифицированного слоя [14, 15]. Размеры элементов структуры изменяются в пределах от 0,3 до 0,8 мкм (фиг. 3, б).

На фиг. 4 представлено характерное изображение структуры поперечного шлифа, выявленной методами ОМ. Видно, что формируется многослойная структура, представленная поверхностным слоем толщиной до 5 мкм (см. фиг. 4, *a*, слой 1) и переходным слоем толщиной до 20 мкм (слой 2). Исследование структуры поперечного шлифа позволило выявить структуру зоны термического влияния, формирующуюся в области контакта наплавленного слоя и стали Hardox 450 (см. фиг. 4, δ). Установлено, что создание наплавленного слоя сопровождается, во-первых, существенным увеличением размера зерен стали в зоне термического влияния и, во-вторых, закалкой стали (фиг. 5).

Структура наплавленного слоя, выявленная методами СЭМ при исследовании поперечного шлифа, подвергнутого травлению плазмой (аргон) газового разряда низкого давления, представлена на фиг. 6. Установлено, что модифицированный электронным



Фиг. 6. Изображения *a*—*г* структуры (СЭМ) поперечного шлифа наплавленного слоя после облучения электронным пучком. Стрелкой на *a* указана поверхность модифицирования. Травление осуществляли плазмой (аргон) газового разряда низкого давления

пучком слой имеет толщину до ~30 мкм (см. фиг. 6, a, δ) и разделяется на два подслоя (см. фиг. 6, δ , δ). Это, очевидно, обусловлено двухстадийным способом облучения поверхности наплавленного слоя электронным пучком.

Облучение наплавленного слоя импульсным электронным пучком сопровождается существенным снижением размеров элементов структуры. Это обусловлено сверхвысокими скоростями кристаллизации и последующего охлаждения модифицированного слоя, имеющего место при импульсной электронно-пучковой обработке материала [14, 15]. Анализ представленных на фиг. 6, *в*, *г* изображений травленого шлифа показывает, что размеры элементов структуры модифицированного слоя изменяются в пределах до 0,5 мкм (см. фиг. 6, *г*); размеры элементов структуры нижележащего наплавленного слоя изменяются в пределах до 1 мкм (см. фиг. 6, *в*).

Выводы. 1. Выполнены исследования фазового состава, дефектной субструктуры, механических и трибологических свойств наплавленного на сталь Hardox 450 слоя, сформированного при одинарном проходе порошковой проволоки и дополнительно модифицированного путем облучения интенсивным импульсным электронным пучком двухступенчатым методом. Показано, что электронно-пучковая обработка сопровождается многократным увеличением износостойкости и твердости наплавленного слоя, снижением коэффициента трения относительно основы.

2. Установлено, что повышение механических и трибологических свойств наплавленного слоя, модифицированного импульсным электронным пучком, обусловлено формированием субмикроразмерной структуры, упрочнение которой вызвано сверхвысокими скоростями нагрева и охлаждения, а также выделением карбида ниобия состава NbC.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Полетика, И.М. Электронно-лучевая наплавка износостойких и коррозионно-стойких покрытий на низкоуглеродистую сталь / И.М. Полетика, С.А. Макаров, М.В. Тетюцкая, Т.А. Крылова // Изв. Томск. политех. ун-та. 2012. Т.321. №2. С.86—89.
- Qi, X. Microstructure and wear behaviors of WC-12% Co coating deposited on ductile iron by electric contact surface strengthening / X. Qi, S. Zhu, H. Ding, Z. Zhu, Z. Han // Appl. Surf. Sci. 2013. V.282. P.672-679.
- Chen, X. Microstructure, residual stress and mechanical properties of a high strength steel weld using low transformation temperature welding wires / X. Chen, Y. Fang, P. Li, Z. Yu, X. Wu, D. Li // Mater. Des. 2015. V.65. P.1214—1221.
- Konovalov, S. Metallographic examination of forming improved mechanical properties via surfacing of steel HARDOX 450 with flux cored wire / S. Konovalov, V. Kormyshev, V. Gromov, Yu. Ivanov // Mater. Sci. Forum. 2016. V.870. P.159—162.
- Коновалов, С.В. Фазовый состав и дефектная субструктура двойной наплавки, сформированной С-V-Cr-Nb-W порошковой проволокой на стали Hardox 450 / С.В. Коновалов, В.Е. Кормышев, В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, Е.В. Капралов // Перспективные материалы. 2016. №8. С.57—63.
- Walker, J.C. The effect of large-area pulsed electron beam melting on the corrosion and microstructure of a Ti6Al4V alloy / J.C. Walker, J.W. Murray, M. Niea, R.B. Cook, A.T. Clare // Appl. Surf. Sci. 2014. V.311. P.534—540.

- Yu-Kui Gao. Influence of pulsed electron beam treatment on microstructure and properties of TA15 titanium alloy / Yu-Kui Gao // Appl. Surf. Sci. 2013. V.264. P.633—635.
- Guodong Zhang. Enhancement of mechanical properties and failure mechanism of electron beam welded 300M ultrahigh strength steel joints / Guodong Zhang, Xinqi Yang, Xinlong He, Jinwei Li, Haichao Hu // Mater. Des. 2013. V.45. P.56-66.
- 9. Golkovski, M.G. Atmospheric electron-beam surface alloying of titanium with tantalum / M.G. Golkovski, M.G., I.A. Bataev, A.A. Bataev, A.A. Ruktuev, T.V. Zhuravina, N.K. Kuksanov, R.A. Salimov, V.A. Bataev // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V.578. P.310.
- 10. Oh, J.C. Improvement of hardness and wear resistance in SiC/Ti-6Al-4V surface composites fabricated by high-energy electron beam irradiation / J.C. Oh, E. Yun, M.G. Golkovski, S. Lee // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V.351. Is.1—2. P.98—108.
- Zhang, X.D. Microstructure and property modifications in a near α-Ti alloy induced by pulsed electron beam surface treatment / X.D. Zhang, J.X. Zou, S. Weber, S.Z. Hao, C. Dong, T. Grosdidier // Surf. Coat. Technol. 2011. V.206. P.295—304.
- Грибков, В.А. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов : учебник / В.А. Грибков, Ф.И. Григорьев, Б.А. Калин [и др.]. — М. : Круглый стол, 2001. 528 с.
- Кадыржанов, К.К. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов / К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк [и др.]. — М. : Издво МГУ, 2005. 640 с.
- Rotshtein, V. Surface treatment of materials with lowenergy, high-current electron beams / V. Rotshtein, Yu. Ivanov, A. Markov // Materials surface processing by directed energy techniques / ed. by Y. Pauleau. — [S.l.] : Elsevier, 2006. Ch.6. P.205—240.
- Gromov, V.E. Fatigue of steels modified by high intensity electron beams / V.E. Gromov, Yu.F. Ivanov, S.V. Vorobiev, S.V. Konovalov. — Cambridge : Camb. intern. sci. publ., 2015. 272 p.
- 16. Бабичев, А.П. Физические величины : справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский [и др.]. — М. : Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- 17. Банных, О.А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова [и др.]. — М. : Металлургия, 1986.
- 18. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / под ред. Н.П. Лякишева. М. : Машиностроение, 1996. Т.1. 992 с.