УДК 621.791

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ НАПЛАВКА ИЗНОСОСТОЙКИХ И КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА НИЗКОУГЛЕРОДИСТУЮ СТАЛЬ

И.М. Полетика, С.А. Макаров, М.В. Тетюцкая, Т.А. Крылова

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск E-mail: poletika@list.ru

Методом электронно-лучевой наплавки на ускорителе электронов порошковых смесей хрома с карбидом бора в соотношении 3:1 и при изменении параметров излучения получены износостойкие и коррозионно-стойкие покрытия. На основании исследования структуры и фазового состава покрытий изучена природа формирования этих свойств.

Ключевые слова:

Релятивистские электроны; наплавка; коррозионная стойкость; структура; микротвердость; износостойкость.

Kev words:

Relativistic electron beam; surfacing; corrosion resistance; structure, microhardness, wear resistant.

Введение

Для защиты металлов и сплавов от различных видов внешних воздействий – износа, коррозии, высоких температур, статических и динамических нагружений используются лазерные, плазменные, электронно-лучевые, электродуговые и др. методы нанесения покрытий. Большую практическую значимость имеют покрытия, сочетающие в себе ряд свойств, например, износостойкость и коррозионную стойкость. Такое сочетание может быть достигнуто при использовании для наплавки высокохромистых сплавов со значительным содержанием углерода и связано с тем, что входящий в покрытия хром может находиться как в твердом растворе (образовывать защитные оксидные пленки на поверхности металла), так и быть связанным в карбобориды и повышать износостойкость [1].

Подобные покрытия могут быть получены методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки на ускорителе релятивистских электронов. Метод электронно-лучевой наплавки и результаты исследований подобных покрытий описаны в работах [2-6]. Целью данной работы явилось изучение структуры и свойств (твердости, износостойкости, коррозионной стойкости) покрытий, наплавленных в пучке релятивистских электронов, от характера их легирования из наплавочной порошковой смеси при использовании в качестве основных легирующих добавок хрома, углерода и бора и получение гетерогенных структур с включениями твердой фазы, обладающих одновременно высокими износостойкостью и коррозионной стойкостью.

Материалы и методики эксперимента

Наплавку осуществляли на ускорителе электронов ЭЛВ6, установленном в Институте ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск. В качестве подложки для наплавки использовалась низкоуглеродистая листовая сталь Ст3, на которую наплавляли однослойные покрытия из предварительно нанесенных на поверхность порошковых смесей хрома с карбидом бора В₄С (в соотношении 1:3). Наплавочная смесь содержала 10 % флюса MgF₂. Энергия электронов Uравнялась 1,4 МэВ, ток пучка Іменяли от 18 до 35 мА. Расстояние от выпускного окна до поверхности образца составляло 90 мм, диаметр пучка – 1,2 см. Ускоритель работал в режиме сканирования с амплитудой колебания пучка *l*=50 мм. Скорость поступательного перемещения образца под пучком Исоставляла 1,6, 1,0 и 0,7 см/с. При таких параметрах облучения удельная поверхностная энергия процесса *W*, вычисленная по аналогии с электродуговой наплавкой [7] с учетом ширины сканирования пучка *l*, менялась в пределах 5,43...9,4 кДж/см²:

$$W = \frac{IU}{Vl}$$

Использованные режимы электроннолучевого воздействия приведены в таблице. Здесь же указаны определенные из измерений распределения микротвердости толщины наплавленных слоев d.

Таблица. Режимы электроннолучевого воздействия

Режим	<i>V</i> , см/с	<i>I</i> , мА	<i>W</i> , кДж/см²	<i>d</i> , мм
1	1,6	31	5,43	1,70
2	1,6	33	5,78	1,65
3	1,6	35	6,13	2,05
4	1,0	22	6,16	1,75
5	1,0	24	6,72	2,18
6	1,0	26	7,28	2,62
7	1,0	28	7,84	3,13
8	0,7	18	7,52	1,63
9	0,7	19,5	8,15	2,02
10	0,7	21	8,78	2,15
11	0,7	22,5	9,40	2,75

Структуру металла наплавки исследовали на металлографическом микроскопе «Neophot» при увеличении 500. Образцы готовили механическим шлифованием, полированием и травлением в 4%-м растворе азотной кислоты при температуре 20 °С. Рентгеноструктурный фазовый анализ производили на дифрактометре ДРОН-2М. Измеряли распределение микротвердости на приборе ПМТ-3 в направлении от поверхности наплавленных слоев вглубь образца с переходом через границу сплавления при нагрузке 50 г, а затем определяли среднее значение микротвердости из 100–150 измерений в слое наплавки $H\mu$. Проводили испытания на абразивный износ о нежесткозакрепленные абразивные частицы (кварцевый песок), подаваемые в зону трения и прижимаемые к образцу вращающимся резиновым роликом (ГОСТ 23.208-79). Коррозионную стойкость определяли путем измерения потери массы образца при выдержке в концентрированной азотной кислоте. Вычисляли относительное изменение массы в процентах по формуле:

$$\Delta M = \frac{M_0 - M_1}{M_0} 100 \ \%,$$

где M_0 — масса исходного образца, кг; M_1 — масса образца после растворения в кислоте через время t_1 .

Результаты эксперимента

Поскольку наплавку производили при трех скоростях поступательного перемещения пучка по поверхности металла, имело смысл рассмотреть три интервала изменения значений твердости и износостойкости и для каждой из скоростей проанализировать зависимости среднего значения микротвердости в слое H_u и K_u покрытия от W.



Рис. 1. Зависимость средней микротвердости (1) и износостойкости (2) покрытия от плотности энергии излучения W для скорости перемещения образца V=1,0 см/с (а) и 0,7 см/с (б)

При V=1,6 см/с с увеличением плотности энергии излучения W от 5,43 до 6,13 кДж/см² (таблица) значения H_{μ} и K_{μ} возрастают. При V=1 см/с в интервале значений W=6,16...7,84 кДж/см² микротвердость H_{μ} проходит через максимум, а износостойкость K(монотонно убывает (рис. 1, *a*). При V=0,7 см/с и изменении W от 7,52 до 9,4 кДж/см² величины H_{μ} и K_{μ} меняются незначительно (рис. 1, δ).

Во всех трех случаях наблюдается рост толщины наплавленного слоя в одних и тех же пределах (таблица), так как при уменьшении скорости обработки (увеличении времени пребывания пучка в отдельной точке поверхности $t_0=1/Vd$ (d – диаметр пучка) приходится также уменьшать ток пучка, чтобы обеспечить монотонное увеличение плотности энергии W (формула (1). Глубина переплавленного слоя определяется как током пучка, так и временем его пребывания в точке t_0 . При неизменном t_0 увеличение I приводит к росту W (таблица).

Ход кривых на графиках рис. 1 определяется структурой наплавленного слоя. Смесь легирующих порошков и флюса, нанесенных на поверхность металла, при прохождении под электронным пучком прогревается одновременно по всей толщине слоя с захватом некоторого слоя основы. В связи с разностью температур плавления, сначала плавится флюс, который смачивает и очищает порошки и поверхность основы. На поверхности покрытия образуется легко удаляемая шлаковая корка. Затем плавится поверхностный слой стальной основы. Частицы порошка погружаются в расплав и быстро растворяются. Когда прогрев пучком заканчивается, образование фаз идет кристаллизацией из расплава. При этом важную роль играет скорость охлаждения из расплава ω , от которой зависит объемная доля вторых фаз и распределение легирующих элементов между фазами и твердым раствором. По аналогии с электродуговой наплавкой скорость охлаждения ω можно определить по формуле [7]:

$$\omega = \frac{2\pi\lambda(T-T_0)^2}{W},$$

где T — температура в зоне действия источника; T_0 — начальная температура подложки; λ — коэффициент теплопроводности; W — удельная поверхностная энергия излучения.

По данным рентгеноструктурного анализа в наплавленном слое выделяются следующие фазы: α -Fe, Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, Fe₃C, Fe₂B, Cr₂₃(C,B)₆, Cr₇(C,B)₃, Fe₃(C,B). Особую роль играют соединения, Cr₂₃(C,B)₆, Cr₇(C,B)₃ и Fe₃(C,B), являющиеся карбоборидами хрома. Так, соединение Cr₂₃(C,B)₆ по своим параметрам близко к карбиду хрома Cr₂₃C₆ со сложной кубической решеткой, в которой часть атомов углерода замещена атомами бора. Карбобориды, благодаря наличию в них бора, обладают гораздо большей по сравнению с карбидами твердостью и хрупкостью [1]. Таким образом, упрочняющей составляющей покрытия, отвечаю-



Рис. 2. Структура слоя металла наплавки в режиме 1 (а), 2 (б), 4 (в), 5 (г), 7 (д), 10 (е) (таблица)

щей за износостойкость, является смесь карбидов с карбоборидами, из которых карбобориды играют определяющую роль.

При малых значениях плотности излучения энергии W в интервале энергий, соответствующих, а структура является доэвтектической, т. е. состоит из зерен твердого раствора и ледебуритной эвтектики (рис. 2, a).

С увеличением энергии в указанном интервале W происходит переход от доэвтектической структуры к заэвтектической, состоящей из первичных выделений карбидов и карбоборидов хрома и железа в ледебуритной матрице (рис. 2, δ). Соответственно, твердость и износостойкость возрастают.

В интервале энергий, соответствующих рис. 1, б, структура слоя наплавки с самого начала заэвтектическая (рис. 2, в, г). Причем, в начальной части графика изменения твердости и износостойкости не коррелируют друг с другом. При низкой твердости износостойкость достигает максимальных значений, а затем постепенно уменьшается. Зависимость твердости от плотности энергии излучения проходит через максимум. Наблюдаемое несоответствие связано с тем, что при малых для этого интервала значениях *W* образуется структура с достаточно дисперсными выделениями фаз (рис. 2, в), обеспечивающая высокую износостойкость. С огрублением включений фаз при увеличении плотности энергии W (рис. 2, г) твердость растет, а износостойкость падает из-за того, что крупные и хрупкие частицы включений не истираются, а выкрашиваются. Дальнейшее падение твердости и износостойкости на рис. 1, б и более низкие их значения на рис. 1, в связаны с обратным переходом к доэвтектической структуре (рис. 2, ∂ , *e*).

Очевидно, важную роль начинают играть процессы испарения легирующих элементов при длительном нахождении слоя в расплавленном состоянии (при больших значениях *W*).

Коррозионная стойкость наплавленных слоев может быть высокой из-за наличия в них хрома, который образует защитные оксидные пленки на поверхности металла [8]. Результаты измерения коррозионной стойкости приведены на рис. 3 (цифры на рис. 3 соответствуют режимам в таблице).



Рис. 3. Зависимость относительной потери массы образцов стали Ст3, стали 12Х18Н10Т и образцов наплавки от времени выдержки в азотной кислоте в режимах 1–10 (указаны в таблице)

Видно, что коррозионная стойкость наплавленных слоев заметно выше коррозионной стойкости стали Ст3 и при малых временах выдержки в азотной кислоте приближается к коррозионной стойкости нержавеющей стали. Но кривые потери массы наплавленных слоев $\Delta M/M(\tau)$ и аналогичная кривая для нержавеющей стали имеют тенденцию к сближению при увеличении количества хрома в твердом растворе (уменьшении объемной доли фаз). Однозначной связи здесь нет, тем более, что происходит процесс перераспределения карбидных и карбоборидных включений между первичными выделениями и эвтектикой, испарение легирующих элементов (в том числе хрома) при больших плотностях энергии *W*, соответствующих разным скоростям поступательного перемещения образца.

Характерно, что зависимости относительной потери массы образцов (рис. 3) для наплавленных слоев не выходят на насыщение, как это происходит для сталей Ст3 и 12Х18Н10Т и соответствуют образованию сплошной оксидной пленки, защищающей металл от коррозии. Очевидно, решающую роль при больших временах выдержки начинает играть коррозия по границам раздела карбидных и карбоборидных фаз, которая развивается на межфазной поверхности и уходит вглубь образца, что препятствует образованию сплошной оксидной пленки на поверхности [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лившиц А.С., Гринберг Н.А., Куркумелли Э.Г. Основы легирования наплавленного металла. – М.: Машиностроение, 1969. – 188 с.
- Полетика И.М., Голковский М.Г., Борисов М.Д., Салимов Р.А., Перовская М.В. Формирование упрочняющих покрытий методом наплавки в пучке релятивистских электронов // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 5. – С. 29–41.
- Полетика И.М., Голковский М.Г., Беляков Е.Н., Перовская М.В., Салимов Р.А., Батаев В.А., Сазанов Ю.А. Формирование коррозионно-стойких покрытий методом наплавки в пучке релятивистских электронов // Перспективные материалы. 2006. № 2. С. 80–86.
- Полетика И.М., Голковский М.Г., Перовская М.В., Крылова Т.А., Салимов Р.А., Гнюсов С.Ф., Гальченко Н.К. Создание бифункциональных покрытий методом электронно-лучевой наплавки // Перспективные материалы. 2007. № 1. С. 78–85.

Заключение

- Впервые на ускорителе электронов методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки смесей хрома с карбидом бора получены износостойкие и коррозионностойкие покрытия. Изучена природа формирования свойств этих покрытий.
- Показано, что наивысшая износостойкость наплавленных покрытий достигается при образовании в них заэвтектической структуры с высокотвердыми первичными выделениями карбидных и карбоборидных фаз.
- Износостойкие покрытия обладают и повышенной коррозионной стойкостью. Дополнительный рост коррозионной стойкости возможен за счет снижения износостойкости – за счет увеличения количества хрома в твердом растворе (доэвтектическая структура).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 11-03-00148-а).

- Полетика И.М., Иванов Ю.Ф., Голковский М.Г., Перовская М.В. Структура и свойства покрытий, полученных электронно-лучевой наплавкой вне вакуума // Физика химия обработки материалов. 2007. № 6. С. 48–56.
- Полетика И.М., Крылова Т.А., Перовская М.В., Иванов Ю.Ф., Гнюсов С.Ф., Голковский М.Г. Структура и механические свойства металла вневакуумной электронно-лучевой наплавки до и после термической обработки // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2008. – № 4. – С. 44–53.
- Фролов В.В. Теория сварочных процессов. М.: Высшая школа, 1988. – 559 с.
- Скорчеллети В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973. – 264 с.

Поступила 05.03.2012 г.