

PACS numbers: 61.72.Qq, 62.20.Qr, 68.37.-d, 81.15.Pq, 81.20.Vj, 81.40.Pq, 81.65.Lp

Структура и свойства износостойких покрытий, наплавленных электродуговым методом на сталь порошковыми проволоками

В. Е. Громов, Е. В. Капралов, С. В. Райков, Ю. Ф. Иванов^{*,**},
Е. А. Будовских

*Сибирский государственный индустриальный университет,
ул. Кирова, 42,*

654007 Новокузнецк, Россия

**Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
просп. Ленина, 30,*

634055 Томск, Россия

***Институт сильноточной электроники СО РАН,
просп. Академический, 2/3,*

634055 Томск, Россия

Методами оптической, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, определения микротвёрдости, износостойкости и коэффициента трения исследованы структурно-фазовые состояния и механические свойства покрытий, наплавленных на мартенситную сталь Hardox 400 (0,18 C, 0,7 Si, 1,6 Mn) сварочными проволоками диаметром 1,6 мм разного химического состава EnDOtec DO*33 (2,06 C, 0,6 Si, 2,51 Mn, 13,5 Cr, 6,4 Nb), EnDOtec DO*30 (0,5 C, 0,4 Si, 1,4 Mn, 1 Cr) и SK A 70-G (2,6 C, 0,6 Si, 1,7 Mn, 2,2 B, 14,8 Cr, 4,7 Nb). Формирование наплавки на поверхности стали сопровождается созданием многослойной структуры, слои которой различаются морфологией элементов субструктуры. Объём наплавки характеризуется наличием микропор и микротрещин, что указывает на упруго-напряжённое состояние материала. Источниками трещин являются крупные включения второй фазы и дендриты кристаллизации. Показано, что покрытия имеют более высокие микротвёрдость (в 2–3 раза) и износостойкость (в 2 раза), а коэффициент трения — более низкий (в 1,2 раза), чем у подложки; микротвёрдость наплавленного покрытия остаётся неизменной по всей глубине до 4,0 мм. Упрочнение обусловлено формированием субмикроразмерной и наноразмерной структур, содержащих частицы вторых фаз (Fe_3C , $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$, NbC, $(\text{FeSi})_3\text{B}$, Cr_3C_2 , Fe_3B и $\text{Fe}_3\text{Si}_{0,97}$). Их объёмное содержание достигает 40%.

Методами оптичної, просвітлювальної і сканувальної електронних мікроскопій, рентгеноструктурної аналізи, визначення мікротвердості, зносостійкості та коефіцієнта тертя досліджено структурно-фазові стани і механічні властивості покриттів, натоплених на мартенситну крицю Hardox 400 (0,18 С, 0,7 S, 1,6 Mn) зварювальними дротами діаметром 1,6 мм різного хемічного складу EnDOtec DO*33 (2,06 С, 0,6 Si, 2,51 Mn, 13,5 Cr, 6,4Nb) EnDOtec DO*30 (0,5 С, 0,4 S, 1,4 Mn, 1 Cr) і SK A 70-G (2,6 С, 0,6 Si, 1,7 Mn, 2,2 В, 14,8 Cr, 4,7 Nb). Формування натоплення на поверхні криці супроводжується утворенням багатошарової структури, шари якої розрізняються морфологією елементів субструктури. Об'єм натоплення характеризується наявністю мікропор і мікротріщин, що вказує на пружньо-напружений стан матеріалу. Джерелами тріщин є великі включення другої фази і дендрити кристалізації. Показано, що покриття мають більш високі мікротвердість (у 2–3 рази) і зносостійкість (у 2 рази), а коефіцієнт тертя — нижчий (у 1,2 рази), аніж у підложжя; мікротвердість наплавленого покриття лишається сталою по всій глибині до 4,0 мм. Зміцнення обумовлене формуванням субмікророзмірної та нанорозмірної структур, що містять частинки других фаз (Fe_3C , $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$, NbC, $(\text{FeSi})_3\text{B}$, Cr_3C_2 , Fe_3B і $\text{Fe}_3\text{Si}_{0,97}$). Їх об'ємний вміст сягає 40%.

The structural–phase states and mechanical properties of the coatings fused on Hardox 400 (0.18 C; 0.7 Si; 1.6 Mn) martensite steel with welding wires of 1.6 mm diameter and different chemical compositions EnDOtec DO*30 (2.06 C; 0.6 Si; 2.51 Mn; 13.5 Cr; 6.4 Nb), EnDOtec DO*33 (0.5 C; 0.4 Si; 1.4 Mn; 1 Cr), and SK A 70-G (2.6 C; 0.6 Si; 1.7 Mn; 2.2 B; 14.8 Cr; 4.7 Nb) are studied using the methods of optical, transmission and scanning electron microscopies, x-ray structural analysis, measurements of microhardness, wear resistance, and friction coefficient. The forming of deposit welding on the steel surface is accompanied with the formation of multilayer structure with different morphology of substructure elements. The deposit welding bulk is characterized by the micropore and microcrack presence that indicates the elastically stressed material state. The sources of the cracks appear due to the large inclusions of the second phase and crystallization dendrites. It is demonstrated that the coatings have much higher microhardness (by 2–3 times) and wear resistance (by 2 times) than the substrate has, while the friction coefficient is 1.2 times lower as compared with that for the substrate; the microhardness of fused coating is a constant along the whole depth up to 4.0 mm. The strengthening is caused by the formation of submicrosize and nanosize structures containing particles of the second phase (Fe_3C , $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$, NbC, $(\text{FeSi})_3\text{B}$, Cr_3C_2 , Fe_3B , and $\text{Fe}_3\text{Si}_{0,97}$). Their volume content reaches 40%.

Ключевые слова: микроструктура, износостойкие покрытия, наплавка, порошковая проволока.

(Получено 30 сентября 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Большое количество деталей машин и механизмов выходит из строя в процессе эксплуатации по причине истирания, ударных нагрузок, эрозии и т.д. Современная техника располагает различными методами восстановления и упрочнения деталей для повышения срока их службы.

В настоящее время вопрос о выборе метода эффективной защиты различных изделий и деталей между упрочнением всего объема материала и нанесением на их рабочие части защитных покрытий в большинстве случаев решается однозначно в пользу последнего. Это объясняется тем, что наибольшее разрушение в процессе эксплуатации испытывает именно их поверхность [1]. Наиболее перспективными методами упрочнения и восстановления, позволяющими радикально улучшить свойства поверхностей, является наплавка. Кроме того, упрочнение методами наплавки оказывается экономически эффективным, поскольку ресурс работы деталей преимущественно определяется долговечностью покрытий, которая зависит от способа нанесения, качества и состава покрытия [2].

Практически все процессы износа, коррозии, роста усталостных трещин (и т.д.), приводящие к отказам изделий, начинаются с поверхности и определяются свойствами относительно тонкого поверхностного слоя. Наплавка является одним из основных методов создания покрытий с целью получения специальных свойств на поверхности изделий, а также восстановления изношенных деталей машин [3]. Это позволяет решать одну из важнейших задач — обеспечение оптимального соотношения свойств поверхности и объема материала. В данном случае отпадает необходимость использования объемнолегированных материалов и появляется возможность в известной степени решить кардинальную задачу машиностроения — повышение надёжности и долговечности деталей в условиях эксплуатации [4].

Износостойкость поверхностей при механическом изнашивании определяется структурно-фазовым составом. Наплавочный процесс оказывает воздействие на ход структурно-фазовых превращений в наплавленном металле. Изменение химического состава наплавленного слоя в зависимости от процентного содержания основного и присадочного материалов, высокая температура нагрева и большой диапазон скоростей охлаждения при наплавке приводит к формированию различных структурно-фазовых состояний в поверхностном слое, выполненном одним и тем же наплавочным материалом. В работах представлены методы прогнозирования структурно-фазового состава наплавленного металла, обеспечивающие режимы наплавки для достижения за-

данной износостойкости наплавленного слоя [5–7].

Для повышения твёрдости, износостойкости, коррозионной стойкости и других свойств поверхностных слоёв металлов и сплавов используют различные виды наплавки: плазменная, лазерная, электронно-лучевая и электродуговая. Дополнительно увеличить перечисленные свойства возможно введением в наплаваемый слой различных легирующих элементов. На сегодняшний день традиционные способы улучшения структуры и свойств покрытий практически исчерпали себя, вследствие этого обращаются к новым приёмам и технологиям, которые заключаются в решении вопросов наноструктуризации покрытий. Этому направлению в последнее десятилетие уделяется большое внимание, а результаты исследований обобщены в ряде работ [8–9]. Материалы, полученные в нанокристаллическом состоянии, имеют совершенно другие механические свойства, исследование которых подразумевает использование специальных методов, рассмотренных в работах.

Покрытия, полученные наплавкой, характеризуются отсутствием пор, высокими значениями модуля упругости и прочности на разрыв. Прочность соединения этих покрытий с основой соизмерима с прочностью материала детали [10–13].

В связи с этим цель настоящей работы — анализ структуры и трибологических параметров износостойких покрытий, наплавленных электродуговым методом на сталь порошковыми проволоками.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала исследования использовали сталь Hardox 400, элементный состав которой приведён в табл. 1. Марка Hardox — признанный лидер на рынке износостойких сталей. Она выплавляется в Швеции на заводе компании SSAB Oxelosund AB и поставляется в 45 стран мира. Основное отличие сталей этой марки от широко распространённых износостойких сталей — это низкое содержание легирующих элементов. За счёт этого сталь хорошо сваривается и обрабатывается.

Химический состав данной стали приведён в табл. 1. Твёрдость стали в состоянии перед нанесением наплавки составляет 370 HV.

В данной работе сталь Hardox 400 перед формированием наплавки была подвергнута закалке. На поверхности стали сварочным методом формировали покрытия толщиной 3–5 мм.

Использовали порошковые проволоки EnDotec DO*30, EnDotec DO*33 и SK A 70-G (проволоки 1, 2 и 3 соответственно) диаметром 1,6 мм.

ТАБЛИЦА 1. Химический состав используемых материалов (вес.%; Fe — остальное).

Химический элемент	C	Si	Mn	P	N	B	S	Mo	Cr	Nb
Сталь Hardox 400	0,18	0,70	1,6	0,01	0,004	0,025	0,01	0,25	—	—
EnDOtec DO*30	0,5	0,4	1,4	0,02	—	3,7	—	—	1	—
EnDOtec DO*33	2,06	0,65	2,51	0,03	—	—	—	—	13,5	6,4
SK A 70-G	2,6	0,6	1,7	—	—	2,2	—	—	14,8	4,7

Элементный состав проволок приведён в табл. 1.

Использованные порошковые проволоки применяются для наплавки, стойких к абразивному износу и эрозии в условиях умеренных ударов и температур до 650°C.

Наплавку проводили в среде защитного газа состава Ar 82%, CO₂ 18% при сварочном токе 250–300 А и напряжении на дуге 30–35 В.

Исследования градиентного состояния покрытий, их элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры, осуществляли методами оптической (микровизор металлографический μVizo-MET-221), сканирующей (сканирующий электронный микроскоп Philips SEM-515 с микроанализатором EDAX ECON IV) и просвечивающей (просвечивающий электронный микроскоп ЭМ-125) электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа (рентгеновский дифрактометр ДРОН-7) [14–19].

Локальный микродифракционный анализ наплавки осуществляли методами дифракции электронов, реализованный в электронном микроскопе просвечивающего типа. Ввиду хрупкости наплавленного слоя анализировали включения вторых фаз, экстрагированные с травлёной поверхности наплавки (метод экстрактивных угольных реплик).

Трибологические характеристики наплавки выявляли путём определения износостойкости и коэффициента трения (триботестер Tribotechnic). Испытания проводили при следующих условиях: в качестве контртела использовали шарик диаметром 3 мм из твёрдого сплава ВК8. Контртело перемещалось по поверхности образца вдоль окружности диаметром 4 мм с линейной скоростью 2 см/с при нормальной нагрузке 5 Н. Полное число оборотов контртела 5000.

Прочностные характеристики покрытия определяли, анализируя микротвёрдость (прибор HVS-1000A). Нагрузка на индентор составляла 1 Н.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходное состояние стали. Перед формированием наплавки закалка стали привела к образованию характерной для такого типа термической обработки тонкодисперсной высокодефектной структуры на основе α-железа, содержащей наноразмерные частицы карбида железа (рис. 1). Закалка стали привела к формированию мартенсита (рис. 1, а), по морфологическому признаку, относящемуся к пакетному [20]. Скалярная плотность дислокаций кристаллов пакетного мартенсита достигает $10 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [20, 21]. Поперечные размеры кристаллов пакетного мартенсита исследуемой стали изменяются в пределах от 0,1 до 0,25 мкм (рис. 1, а). По-

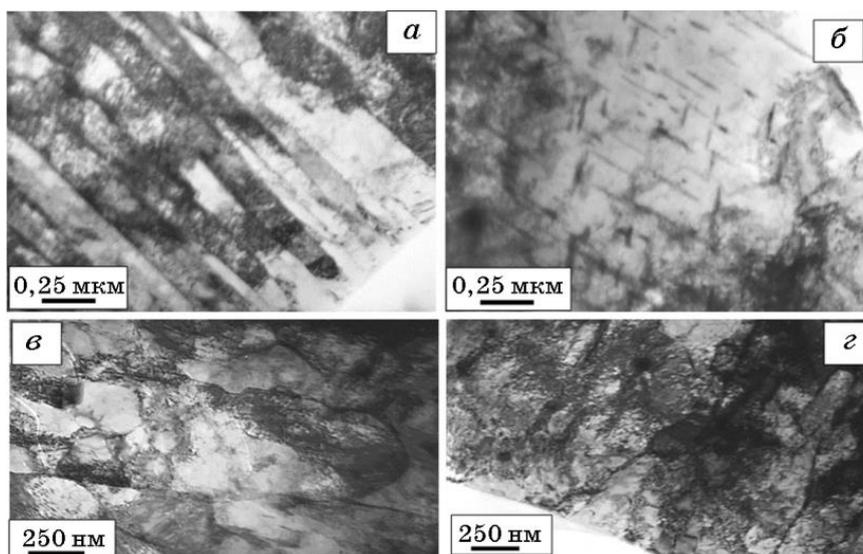


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры стали Hardox 400, являющейся подложкой, перед формированием наплавки.

следующий отпуск закалённой стали сопровождался выделением наноразмерных частиц карбидной фазы игольчатой морфологии (рис. 1, б). Индицирование микроэлектронограмм, полученных с частиц карбидной фазы, показало, что они являются карбидом железа — цементитом.

Одновременно с распадом твёрдого раствора с выделением частиц карбидной фазы наблюдается преобразование дефектной субструктуры стали. Во-первых, обнаруживается рассыпание малоголовых границ кристаллов мартенсита с формированием преимущественно фрагментированной, реже, субзёрненной структуры (рис. 1, в). Во-вторых, изменяется тип дислокационной субструктуры: в объёме фрагментов и субзёрен выявляется дислокационная субструктура в виде хаотически распределённых дислокаций; в объёме кристаллов отпущенного мартенсита — структура дислокационного хаоса и сетчатая субструктура (рис. 1, г). В-третьих, снижается скалярная плотность дислокаций. В кристаллах отпущенного мартенсита скалярная плотность дислокаций снижается до $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$; в субзёрненной структуре составляет $(1,0-1,5) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Структурно-фазовые состояния и свойства наплавки из проволоки EnDotec DO 33. Анализ поперечного шлифа наплавки на образце стали, позволил выявить многослойную структуру, представленную собственно слоем наплавки, переходным слоем и слоем термического преобразования стали. Выявленные слои разли-

чаются морфологией организации структуры и, естественно, элементарным и фазовым составом.

Кристаллизация собственно наплавки сопровождается формированием столбчатой структуры, которая ориентирована практически перпендикулярно поверхности наплавки (поверхности образца стали).

Столбчатая структура представлена чередующимися слоями толщиной 8–10 мкм, различающимися типом субструктуры и, соответственно, контрастом травления. Слои первого типа характеризуются пластинчатой структурой, ориентированной вдоль оси слоя. Толщина пластинок и прослоек, их разделяющих, изменяется в пределах от 50 до 100 нм.

Слои второго типа имеют структуру пластинчатого и глобулярного типа. По мере удаления от поверхности наплавки пластинчатая структура слоёв первого типа вырождается и на границе с переходным слоем полностью исчезает.

Особенностью переходного слоя является глобулярный тип структуры (рис. 2, *a*). Размеры глобул изменяются в пределах от 1,5 до 3,0 мкм. Глобулы фрагментированы, т.е. разбиты на некоторое количество областей (рис. 2, *б*).

Очень важным при формировании наплавки является вопрос о состоянии границы раздела материала наплавки и стали. Грани-

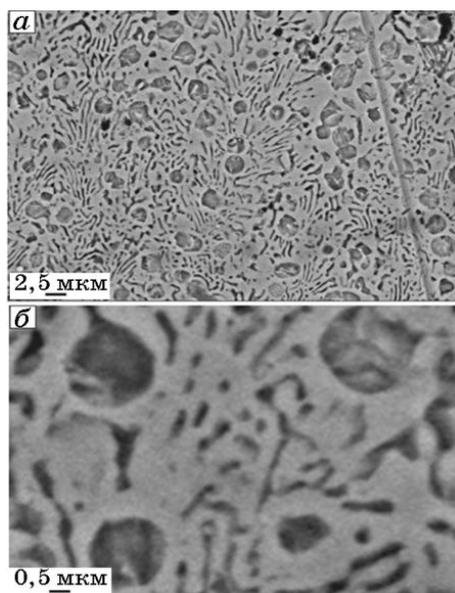


Рис. 2. Структура глобулярного типа переходного слоя наплавки, выявленная методами сканирующей электронной микроскопии травлёного поперечного шлифа.

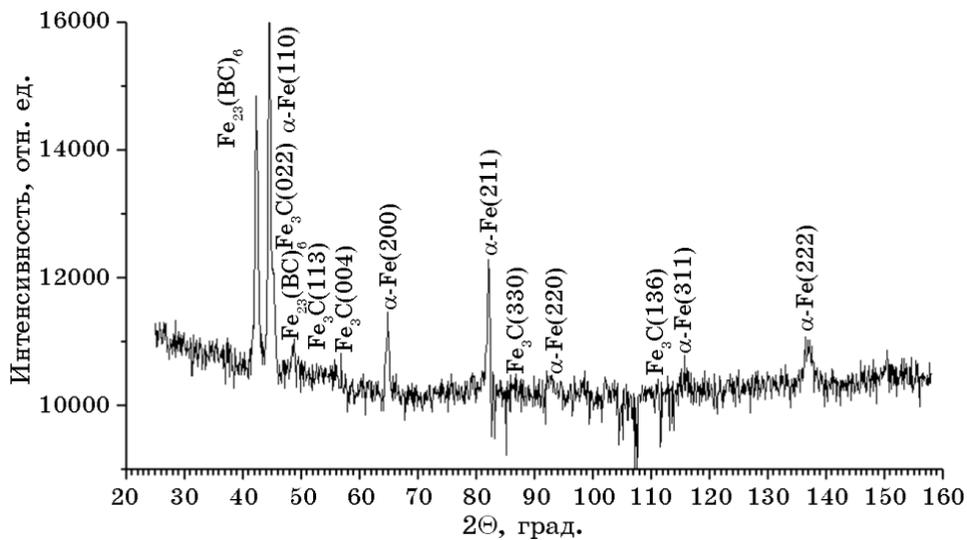


Рис. 3. Участок дифрактограммы наплавки на стали Hardox 400.

ца раздела характеризуется наличием микротрещин, микропор, расположенных строчками, и протяжённых прослоек второй фазы. Следует отметить, что микротрещины располагаются как вдоль границы раздела, так и под некоторым углом к ней, распространяясь в объём стали и/или наплавки.

Кристаллизация наплавки сопровождается расслоением материала по углероду и карбидообразующим элементам, что, в свою очередь, приводит к формированию структуры островкового типа.

Дифрактограмма, полученная с поверхности наплавки на стали Hardox 400, приведена на рис. 3. Результаты её анализа представлены в табл. 2 и 3.

Можно отметить, что основной фазой исследуемой наплавки является α -железо, средний размер областей когерентного рассеяния которого $D = 20$ нм. Выявленный параметр кристаллической решётки α -Fe несколько выше, чем у α -Fe, не содержащего примеси ($a = 0,2866$ нм). Последнее означает, что кристаллическая решётка α -фазы наплавки обогащена атомами внедрения (углеродом).

ТАБЛИЦА 2. Результаты анализа α -Fe наплавки на стали Hardox 400.

Параметр кристаллической решётки a , нм	Размер областей когерентного рассеяния D , нм
$0,288 \pm 0,0001$	20,0

ТАБЛИЦА 3. Результаты фазового анализа наплавки на стали Hardox 400.

Объёмная доля, %		
α -Fe	Fe_3C	$\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$
58	10	32

Упрочняющими фазами исследуемой наплавки являются карбид железа состава Fe_3C (цементит), объёмная доля которого 10%, и карбоборид железа состава $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$, объёмная доля которого 32%. Следует отметить, что данные фазы являются ожидаемыми, так как основным карбидо- и боридообразующим элементом наплавляемого материала является именно железо.

Дополнительно фазовый анализ осуществляли методами дифракционной электронной микроскопии угольных реплик с экстрагированием частиц с травлёной поверхности наплавки. С экстрагированных частиц получали микроэлектроннограмму, которую подвергали индицированию по методике, подробно изложенной в [17–19]. В результате индицирования микроэлектроннограмм выявлены рефлексы следующих фаз: $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$, FeB, Fe_3C ,

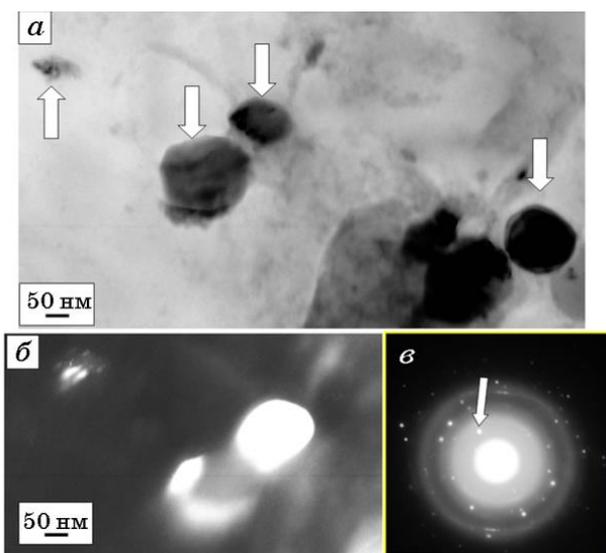


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение частиц карбоборида железа состава $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$, формирующихся в наплавке. Метод экстракционных угольных реплик: *a* — светлопольное изображение, *б* — тёмное поле, полученное в рефлексе (331) $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$, *в* — микроэлектроннограмма (стрелкой указан рефлекс, в котором получено тёмное поле); на (*a*) стрелками указаны частицы карбоборида железа.

(FeSi)₃B.

Размеры экстрагированных частиц изменяются в пределах от 40 до 200 нм. Форма частиц преимущественно глобулярная, реже — пластинчатая (игольчатая). Выявленные частицы в большинстве случаев разбиты на фрагменты, что отчётливо выявляется на тёмнопольных изображениях (рис. 4).

Установлено, что микротвёрдость наплавленного покрытия остаётся неизменной по всей глубине до 4,0 мм. Среднее значение микротвёрдости упрочнённого слоя составляет 700 HV, что в 2,3 раза больше микротвёрдости основного материала.

Сформированная наплавка обладает сравнительно высокими значениями износостойкости.

Износостойкость наплавки выше в $\cong 2$ раза, а коэффициент трения в 1,2 раза ниже, чем для исходного состояния стали.

Наплавка проволокой EndoTec DO 33. Как и в предыдущем случае, на поперечных шлифах покрытий выделяются 3 слоя толщиной 3,5–4,0, 0,25–0,4, 0,25 мм, отличающиеся контрастом травления.

В зоне термического влияния (ЗТВ), располагающейся ниже наплавки, также выделяется тонкий слой толщиной 40 мкм, расположенный на границе раздела наплавки и стали. Общая толщина зоны термического влияния достигает 4 мм. В структуре слоя 1 выделяются дендриты с осями первого и второго порядка. Среднее расстояние между ними 3 мкм. Расстояние между осями дендритов первого порядка 20 мкм. В промежутках между дендритами наблюдаются включения округлой формы размерами от 2 до 16 мкм. Исходя из спецификации наплавленной проволоки, можно ожидать, что кристаллические включения являются карбидами железа, хрома и ниобия. Микротвёрдость включений составляет 1500 HV. В слое 1 выявляются продольные и поперечные субмикротрещины, что говорит о его хрупкости, обуслов-

ТАБЛИЦА 4. Результаты трибологических испытаний образцов стали Hardox 400 с наплавкой.

Материал исследования	V , мкм ³ /(Н·м)	$\langle \mu \rangle$	μ_{\min}	μ_{\max}
Исходная сталь	46,1	0,28	0,098	0,321
Наплавка на сталь	19,5	0,235	0,099	0,286

Примечание. V — скорость износа; $\langle \mu \rangle$ — среднее значение коэффициента трения; μ_{\min} — минимальное значение коэффициента трения; μ_{\max} — максимальное значение коэффициента трения.

ленной термическими напряжениями. Слой 1 плавно переходит в слой 2, который характеризуется мелкодисперсной зёрненной структурой с размерами кристаллитов 3 мкм и присутствием карбидов с характерными размерами 6 мкм, формирующих скопления. Слой 3 имеет дендритную структуру с осями первого и второго порядка, среднее расстояние между которыми составляет 15–50 и 5 мкм соответственно. В слое 3 также наблюдаются включения карбидов, которые располагаются между осями дендритов второго порядка. Отношение плотностей распределения карбидов в слоях 1–3 равно 1:3:7 соответственно, что говорит об увеличении плотности распределения карбидов железа, хрома и ниобия по глубине. Зона термического влияния имеет закалочную структуру с кристаллами мартенсита пакетного и пластинчатого типа.

Анализируя приведённые в табл. 5 результаты количественного рентгенофазового анализа, отметим следующие основные моменты. Во-первых, большую объёмную долю частиц упрочняющей фазы (карбиды и силициды), относительное суммарное количество которых составляет 38%. Во-вторых, присутствие свободного углерода в виде частиц графита, не прореагировавшего с образованием частиц упрочняющих фаз, что указывает на возможность дополнительного упрочнения наплавки в результате последующей термической обработки, либо соответствующего изменения режима формирования наплавки. В-третьих, присут-

ТАБЛИЦА 5. Фазовый состав наплавки, сформированной на стали с использованием порошковой проволоки марки EnDotec DO*33.

№	Фаза	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, нм	Массовая доля, %	$D_{\text{ОКР}}$, нм	$\Delta d/d$, 10^{-3}
1	α -Fe	<i>Im3m</i>	$a = 0,28654$	35,2	39,5	1,416
2	Cr	<i>Im3m</i>	$a = 0,28849$	8,55	18,0	2,183
3	γ -Fe	<i>Fm3m</i>	$a = 0,36000$	9,01	22,0	1,936
4	C	<i>P6₃mmc</i>	$a = 0,24618$ $c = 0,69151$	8,89		
5	NbC	<i>Fm3m</i>	$a = 0,44402$	4,04		
6	Fe ₃ C	<i>Pnma</i>	$a = 0,51306$ $b = 0,67343$ $c = 0,45066$	18,34		
7	Fe ₃ Si _{0,97}	<i>Fm3m</i>	$a = 0,56441$	15,96		

Примечание. $D_{\text{ОКР}}$ — размеры областей когерентного рассеяния; $\Delta d/d$ — микроискажения кристаллической решётки.

ствии свободного хрома, что в совокупности с наличием углерода ещё раз указывает на возможность дополнительного повышения прочностных свойств наплавки за счёт выделения в наплавленном слое карбидов хрома (Cr_7C_3 и Cr_3C_2). Другим положительным моментом присутствия в наплавке металлического хрома является его способность повышать коррозионную стойкость и жаростойкость материала. Так, например, широкое применение нашли нержавеющие стали, которые содержат хром, образующий на поверхности защитную плёнку оксидов $(\text{CrFe})_2\text{O}_3$, затрудняющую контакт с окружающей средой и резко снижающую скорость коррозионного разрушения [20]. В-четвёртых, достаточно большое количество γ -железа, присутствие которого в материале снижает его прочностные характеристики. Очевидно, с этим фактором связано существенное различие в трибологических характеристиках поверхностного слоя наплавки и её поперечного слоя.

Электронно-микроскопический микродифракционный анализ фазового состава наплавки методом реплик с экстракцией также показал, что упрочняющими фазами являются карбиды железа (Fe_3C), ниобия (NbC и Nb_2C) (рис. 5), хрома (Cr_3C_2 и Cr_7C_3), а также карбиды сложного состава $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$ и $(\text{FeCr})_7\text{C}_3$.

Форма частиц преимущественно глобулярная. Размеры частиц изменяются от единиц до сотен нанометров. В отдельных случаях

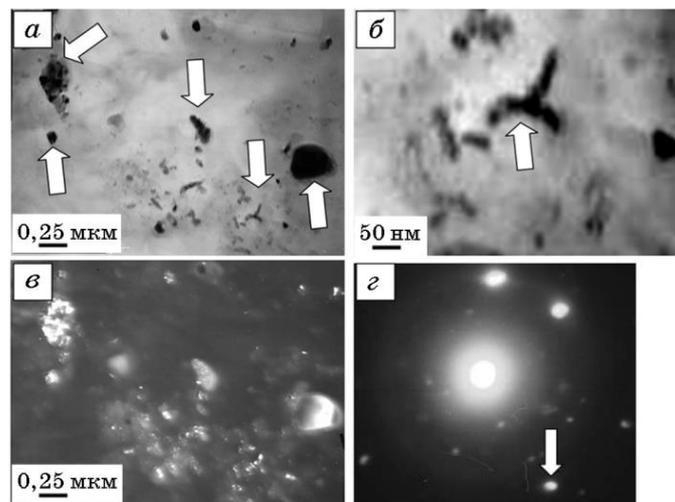


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения частиц карбида ниобия, выявленных в наплавке при анализе экстрактивных угольных реплик: *а, б* — светопольные изображения, *в* — тёмное поле, полученное в рефлексе (422) NbC , *г* — микроэлектроннограмма, стрелкой указан рефлекс, в котором получено тёмнопольное изображение; на (*а, б*) стрелками указаны частицы карбида ниобия.

удаётся показать, что частицы располагаются в виде протяжённых прослоек по границам, по всей видимости, зёрен α -железа (рис. 5, б).

Трибологические испытания наплавки в сечении, перпендикулярном наплавленному слою, показали, что микротвёрдость наплавленного слоя остаётся неизменной по всей глубине до 4,0 мм. Среднее значение микротвёрдости упрочнённого слоя составляет 900 HV, что в 2,4 раза больше микротвёрдости основного материала.

Износостойкость наплавки в 3 раза выше износостойкости исходной стали, а коэффициент трения в 2 раза ниже коэффициента трения исходной стали.

Наплавка проволокой SK A 70-G. Использование методов оптической и сканирующей электронной микроскопии показало, что на поверхности наплавки присутствует большое число включений ограниченной формы. Размеры таких включений изменяются в пределах от 1 до 5 мкм. Включения располагаются в объёме наплавки упорядоченным образом, окаймляя объёмы материала размерами в десятки микрометров. Структура собственно наплавки по морфологическому признаку может быть разделена на два типа: дендритоподобную и ячеистую. Размеры ячеек изменяются в пределах от 0,3 до 0,8 мкм. Ячейки разделены прослойками, толщина которых 50–100 нм.

Частицы ограниченной формы, а также частицы, формирующие прослойки в ячеистой структуре, имеют более светлый контраст. Это позволяет предположить, что данные частицы сформированы элементами с большим атомным весом, по отношению к основному элементу наплавки — железу. Таким элементом является ниобий, а частицами второй фазы могут быть карбиды и бориды (или карбобориды) ниобия.

Формирование наплавки сопровождается образованием микропор, количество которых на единицу площади поверхности наплавки $5,0 \cdot 10^4$ мм⁻². Исследования методами рентгеноструктурного анализа позволили выявить в структуре наплавки расслоение по углероду и карбидообразующим элементам.

ТАБЛИЦА 6. Результаты микрорентгеноспектрального анализа структуры наплавки, сформированной на стали Hardox 400.

Спектр	Легирующие элементы, вес. %							Итого, %
	C	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Nb	
Спектр 1	3,74	1,40	0,00	7,89	1,44	85,53	0,00	100,00
Спектр 2	0,00	0,0	1,02	6,50	0,00	7,07	85,42	100,00
Спектр 3	4,11	0,71	0,00	13,07	1,71	80,40	0,00	100,00

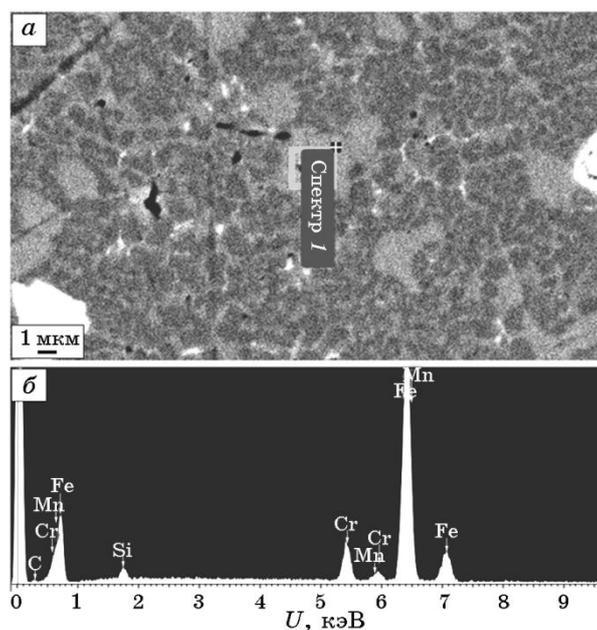


Рис. 6. Характерный участок структуры наплавки, сформированной на стали Hardox 400 (а), и соответствующий ему энергетический спектр (б), полученный с области дендритной кристаллизации, выделенной рамкой.

Дендритоподобная структура (спектр 1 в табл. 6) сформирована атомами железа и является местами преимущественного расположения углерода (рис. 6).

Особенностью структуры ячеистой кристаллизации, также сформированной преимущественно атомами железа, является наличие большой концентрации атомов углерода и хрома (спектр 3 в табл. 6). Частицы ограниченной формы обогащены атомами ниобия (спектр 2 в табл. 6) и могут быть боридами ниобия.

Анализ дифрактограмм, полученных с поверхности наплавки показывает, что основной фазой является α -железо, средний размер областей когерентного рассеяния которого $D = 30$ нм, микроискажения кристаллической решётки $\Delta d/d = 0,0010 \pm 0,0005$. Параметр кристаллической решётки α -железа несколько выше, чем у α -железа, не содержащего примеси ($a_0 = 0,2866$ нм). Последнее означает, что кристаллическая решётка α -фазы наплавки обогащена атомами внедрения. По-видимому, увеличение параметра кристаллической решётки α -фазы наплавки вызвано формированием пересыщенного атомами углерода твёрдого раствора (табл. 7).

В этом случае, используя оценочное выражение, приведённое в

ТАБЛИЦА 7. Результаты фазового анализа наплавки на стали.

Объёмная доля, %			
α -Fe	Fe ₃ C	NbC, Cr ₃ C ₂	Fe ₃ B
60	10	20	10

работе [17]:

$$\Delta C = \frac{a - a_0}{39 \pm 4} \cdot 10^3,$$

где $a_0 = 0,28668$ нм, $a = 0,28740$ нм, можно показать, что концентрация углерода ΔC , расположенного в кристаллической решётке на основе α -железа, составляет 0,018 вес. %.

Электронно-микроскопическим анализом фазового состава наплавки методом реплик с экстракцией в результате индицирования микроэлектроннограмм [17–19] выявлены рефлексы следующих фаз: Fe₃C, NbC, Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂B, FeB, (FeSi)₃B.

Размеры экстрагированных частиц изменяются в пределах от

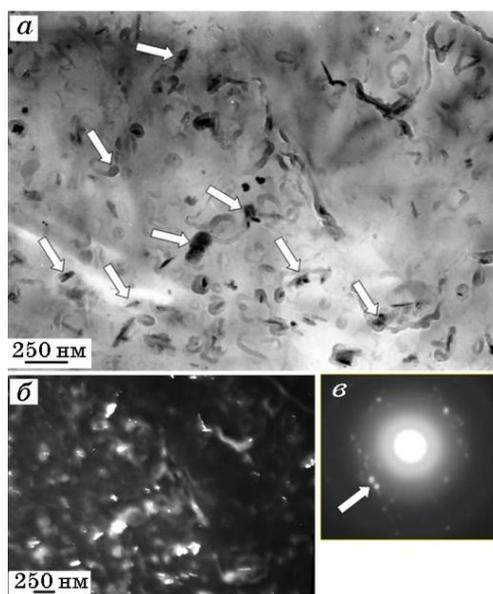


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение частиц борида хрома состава Cr₂B, формирующихся в наплавке. Метод экстрактивных угольных реплик: *a* — светлопольное изображение, *б* — тёмное поле, полученное в рефлексе (022) Cr₂B, *в* — микроэлектроннограмма (стрелкой указан рефлекс, в котором получено тёмное поле); на (*a*) стрелками указаны частицы борида хрома.

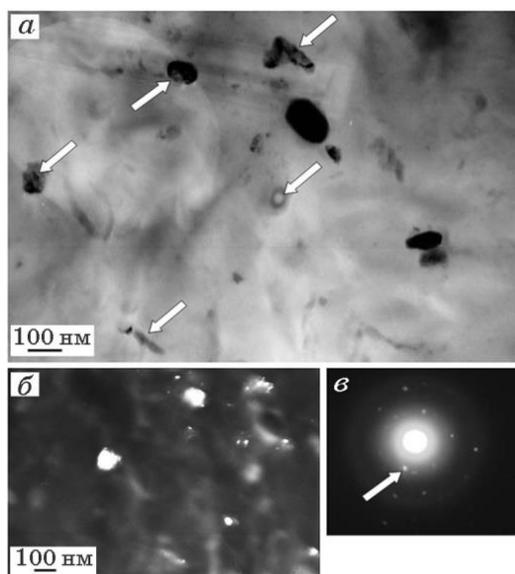


Рис. 8. Электронно-микроскопическое изображение частиц боридов железа состава FeB, формирующихся в наплавке. Метод экстрактивных угольных реплик: *a* — светлопольное изображение, *б* — тёмное поле, полученное в рефлексе (011) FeB, *в* — микроэлектроннограмма (стрелкой указан рефлекс, в котором получено тёмное поле); на (*a*) стрелками указаны частицы боридов железа.

15 до 300 нм (рис. 7, 8). Форма частиц глобулярная или пластинчатая (игольчатая). Следует отметить, что на тёмнопольных изображениях частиц пластинчатой (игольчатой) формы в большинстве случаев выявляется крапчатый контраст. Это может означать наличие у таких частиц наноразмерной (в пределах 10 нм) субструктуры.

Установлено, что микротвёрдость наплавленного слоя остаётся неизменной по всей глубине до 4,0 мм. Среднее значение микротвёрдости слоя составляет 700 HV, что в 2,3 раза больше микротвёрдости основного материала. Сформированная наплавка обладает высокими значениями износостойкости. Скорость износа наплавки ниже в $\cong 2,5$ раза при одинаковом коэффициенте трения.

Наплавка, сформированная сварочной проволокой SK A 70-G, обладает сравнительно более высокой твёрдостью и износостойкостью, по сравнению с наплавкой, сформированной сварочной проволокой EnDOTec DO*30. Выполненные количественные исследования структуры и фазового состава поверхностного слоя наплавки позволяют говорить о двух основных механизмах

упрочнения. Это — механизм Холла–Петча, поскольку, чем дисперснее структура, тем прочнее материал [21], и механизм дисперсионного твердения, обусловленный блокированием активных систем скольжения дислокаций частицами второй фазы [22]. Вклады этих механизмов в упрочнение наплавки, сформированной сварочной проволокой SK A 70-G, выше по сравнению с наплавкой, сформированной сварочной проволокой EnDotec DO*30, так как в первом случае формируется более дисперсная структура, упрочнённая более твёрдыми и более износостойкими карбидами и боридами. К примеру, микротвёрдость карбида железа Fe_3C составляет 8,4 ГПа [22], карбида сложного состава $M_{23}C_6$ (типа $(FeCr)_{23}(CB)_6$) — 10,0 ГПа [22], Cr_3C_2 — 18,0 ГПа, NbC — 21,0–24,0 ГПа [5], Fe_2B — 13,4 ГПа [23, 24].

Практическое использование наплавки. Учитывая данные результатов исследований структурно-фазовых состояний наплавленных покрытий, были разработаны и внедрены технологические решения по модернизации бронирования наиболее интенсивно изнашивающихся рабочих поверхностей ковшей экскаваторов объёмом 10–33 м³. Это позволило:

1. снизить расход денежных средств на защиту ковша по сравнению с заводской футеровкой в 3 раза;
2. увеличить срок межкапитального ремонта ковша в 2,5 раза и сократить время простоя экскаватора на выполнение ремонта;
3. уменьшить влияние термических и механических нагрузок на металлоконструкцию ковша за счёт уменьшения количества капитальных ремонтов и применения высокопрочных прокатов;
4. снизить вероятность «катастрофического» разрушения футеровки, особенно в холодное время года.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, покрытия, наплавленные на сталь Hardox 400 порошковыми проволоками с разным содержанием углерода и легирующих элементов EnDotec DO*30, EnDotec DO*33 и SK A 70-G, имеют микротвёрдость в два–три раза более высокую, а коэффициент трения в 1,2 раза более низкий, чем у подложки. Покрытия имеют многослойную, многофазную, морфологически разнообразную структуру, размеры элементов субструктуры которой изменяются в пределах от десятков микрометров до десятков нанометров. Объём покрытий характеризуется наличием субмикропор и микротрещин. Основной фазой наплавки является твёрдый раствор на основе α -железа. Упрочняющими фазами наплавки, сформированной сварочной проволокой EnDotec DO*30, яв-

ляются карбид железа состава Fe_3C и карбоборид железа состава $Fe_{23}(CB)_6$, наплавки, сформированной проволокой EnDOtec DO*33 — карбиды железа Fe_3C и ниобия NbC и силицид железа состава $Fe_3Si_{0,97}$, а наплавки, сформированной проволокой SK A 70-G — карбид железа состава Fe_3C , карбиды ниобия и хрома состава NbC и Cr_3C_2 (суммарная объёмная доля карбидов 20%) и борид железа состава Fe_3B (10%). Основными механизмами упрочнения наплавки являются механизм Холла–Петча, в основе которого лежит размерный эффект элементов структуры и механизм дисперсионного твердения, обусловленный блокированием активных систем скольжения дислокаций частицами второй фазы.

Исследование выполнено:

- при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-12009 офи-м, государственного задания Минобрнауки 2708ГЗ и государственного задания № 3.1496.2014/К;
- при финансовой поддержке в рамках государственного задания № 3.1496.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. Коцаньда, *Усталостное разрушение металлов* (Москва: Металлургия: 1976) (пер. с польск.).
2. Б. Е. Патон, *Электрошлаковая сварка и наплавка* (Москва: Машиностроение: 1980).
3. Н. В. Молодых, А. С. Зенкин, *Восстановление деталей машин* (Москва: Машиностроение: 1989).
4. Н. А. Соснин, С. А. Ермаков, П. А. Тополянский, *Плазменные технологии: руководство для инженеров* (Санкт-Петербург: Изд-во СПбПУ: 2008).
5. М. М. Хрущов, М. А. Бабичев, Е. С. Беркович, С. П. Козырев, Л. Б. Крапошина, Л. Ю. Пружанский, *Износостойкость и структура твёрдых наплавки* (Москва: Машиностроение: 1971).
6. И. В. Крагельский, *Трение и износ* (Москва: Машиностроение: 1968).
7. Н. Г. Соколов, *Формирование композиционной структуры наплавленного металла для работы в условиях термосилового воздействия и разработка технологии ЭШН прессовых штампов и инструмента* (Дисс. ... д.т.н.; 05.03.06) (Волгоград: ВГТУ: 2007).
8. А. М. Глезер, В. Е. Громов, *Наноматериалы, созданные путём экстремальных воздействий* (Новокузнецк: Типография СибГИУ: 2010).
9. А. М. Глезер, В. Е. Громов, Ю. Ф. Иванов, Ю. П. Шаркеев, *Наноматериалы: структура, свойства, применение. Серия «Фундаментальные проблемы современного материаловедения»* (Новокузнецк: Изд-во «Интер-Кузбасс»: 2011).
10. М. Д. Борисов, Г. В. Краев, И. М. Полетика, *Изв. ВУЗов: Физика*, № 2: 70 (1992).
11. И. С. Коноваленко, А. Ю. Смолин, С. Г. Псахье, *Изв. ВУЗов: Физика*,

- № 6: 48 (2005).
12. И. М. Полетика, М. Д. Борисов, *Перспективные материалы*, № 4: 78 (1995).
 13. В. С. Попова, *Износостойкость сплавов, восстановление и упрочнение деталей машин* (Запорожье: Изд-во ОАО «Мотор Сич»: 2006).
 14. Х. Вашуль, *Практическая металлография. Методы приготовления образцов* (Москва: Металлургия: 1988) (пер. с нем.).
 15. Д. Брандон, У. Каплан, *Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля* (Москва: Техносфера: 2006) (пер. с англ.).
 16. М. М. Криштал, И. С. Ясников, В. И. Полуин, *Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения* (Москва: Техносфера: 2009).
 17. Л. М. Утевский, *Дифракционная электронная микроскопия в металлургии* (Москва: Металлургия: 1973).
 18. К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Киоун, *Электроннограммы и их интерпретация* (Москва: Мир: 1971) (пер. с англ.).
 19. *Практические методы в электронной микроскопии* (ред. О. М. Глоэр) (Ленинград: Машиностроение, Ленинградское отделение: 1980) (пер. с англ.).
 20. Г. В. Курдюмов, Л. М. Утевский, Р. И. Энтин, *Превращения в железе и стали* (Москва: Наука: 1977).
 21. В. И. Трефилов, В. Ф. Моисеев, Э. П. Печковский, *Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов* (Киев: Наукова думка: 1987).
 22. М. И. Гольдштейн, В. М. Фарбер, *Дисперсионное упрочнение стали* (Москва: Металлургия: 1979).
 23. Г. В. Самсонов, И. М. Винницкий, *Тугоплавкие соединения* (Москва: Металлургия: 1976).
 24. Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, *Бориды* (Москва: Атомиздат: 1975).

REFERENCES

1. S. Kocanda, *Uсталостное Razrushenie Metallov* [Fatigue Fracture of Metals] (Moscow: Metallurgy: 1976) (Russian translation).
2. В. Е. Патон, *Elektroshlakovaya Svarka i Naplavka* [Electroslag Welding and Surfacing] (Moscow: Mashinostroenie: 1980) (in Russian).
3. N. V. Molodykh and A. S. Zenkin, *Vosstanovlenie Detaley Mashin* [Restoration of Machine Parts] (Moscow: Mashinostroenie: 1989) (in Russian).
4. N. A. Sosnin, S. A. Ermakov, and P. A. Topolyanskiy, *Plazmennyye Tekhnologii: Rukovodstvo dlya Inzhenerov* [Plasma Technology: A Guide for Engineers] (St. Petersburg: Izd-vo SPbPU: 2008) (in Russian).
5. М. М. Khrushchov, М. А. Babichev, Е. S. Berkovich, S. P. Kozyrev, L. B. Kraposhina, and L. Yu. Pruzhanskiy, *Iznosostoykost' i Struktura Tverdykh Naplavok* [Wear Resistance and Structure of Solid Weld Overlays] (Moscow: Mashinostroenie: 1971) (in Russian).
6. I. V. Kragelskiy, *Trenie i Iznos* [Friction and Wear] (Moscow: Mashinostroenie: 1968) (in Russian).

7. N. G. Sokolov, *Formirovanie Kompozitsionnoy Struktury Naplavlennogo Metalla dlya Raboty v Usloviyakh Termosilovogo Vozdeystviya i Razrabotka Tekhnologii EShN Pressovykh Shtampov i Instrumenta* [Formation of the Composite Structure of Weld Metal to Work in a Thermopower Exposure and Development of Electroslag Hard-Facing Technology of Press Dies and Tools] (Disser. for ... Dr. Tech. Sci.; 05.03.06) (Volgograd: VGTU: 2007) (in Russian).
8. A. M. Glezer and V. E. Gromov, *Nanomaterialy, Sozdannye Putem Ekstremal'nykh Vozdeystviy* [Nanomaterials, Created by Extreme Influences] (Novokuznetsk: Typography SibGIU: 2010) (in Russian).
9. A. M. Glezer, V. E. Gromov, Yu. F. Ivanov, and Yu. P. Sharkeev, *Nanomaterialy: Struktura, Svoystva, Primeneniye. Seriya 'Fundamental'nye Problemy Sovremennogo Materialovedeniya'* [Nanomaterials: Structure, Properties, Application. A Series 'Basic Problems of Material Science'] (Novokuznetsk: 'Inter-Kuzbass': 2011) (in Russian).
10. M. D. Borisov, G. V. Kraev, and I. M. Poletika, *Izv. VUZov: Fizika*, No. 2: 70 (1992) (in Russian).
11. I. S. Konovalenko, A. Yu. Smolin, and S. G. Psakh'ye, *Izv. VUZov: Fizika*, No. 6: 48 (2005) (in Russian).
12. I. M. Poletika and M. D. Borisov, *Perspektivnye Materialy*, No. 4: 78 (1995) (in Russian).
13. V. S. Popova, *Iznosostoykost' Splavov, Vosstanovlenie i Uprochnenie Detaley Mashin* [Wear Resistance of Alloys, Restoration and Strengthening of Machine Elements] (Zaporozh'ye: OAO 'Motor Sich': 2006) (in Russian).
14. H. Waschull, *Prakticheskaya Metallografiya. Metody Prigotovleniya Obraztsov* [Präparative Metallographie. Präparationstechnik für die Lichtmikroskopie] (Moscow: Metallurgiya: 1988) (Russian translation).
15. D. Brandon and W. Kaplan, *Mikrostruktura Materialov. Metody Issledovaniya i Kontrolya* [Microstructural Characterization of Materials. Investigation and Control Methods] (Moscow: Tekhnosfera: 2006) (Russian translation).
16. M. M. Krishtal, I. S. Yasnikov, and V. I. Polunin, *Skanirovushchaya Elektronnaya Mikroskopiya i Rentgenospektral'nyy Mikroanaliz v Primerakh Prakticheskogo Primeneniya* [Scanning Electron Microscopy and X-Ray Spectral Microanalysis in the Examples of Practical Application] (Moscow: Tekhnosfera: 2009) (in Russian).
17. L. M. Utevskiy, *Difraktsionnaya Elektronnaya Mikroskopiya v Metallovedenii* [The Diffraction Electron Microscopy in the Physical Metallurgy] (Moscow: Metallurgiya: 1973) (in Russian).
18. K. Andrews, D. Dyson, and S. Keown, *Elektronogrammy i Ikh Interpretatsiya* [Interpretation of Electron Diffraction Patterns] (Moscow: Mir: 1971) (Russian translation).
19. *Prakticheskie Metody v Elektronnoy Mikroskopii* [Practical Methods in Electron Microscopy] (Ed. A. M. Glauert) (Leningrad: Mashinostroenie, Leningrad Branch: 1980) (Russian translation).
20. G. V. Kurdyumov, L. M. Utevskiy, and R. I. Entin, *Prevrashcheniya v Zheleze i Stali* [Transformations in Iron and Steel] (Moscow: Nauka: 1977) (in Russian).
21. V. I. Trefilov, V. F. Moiseev, and Eh. P. Pechkovskiy, *Deformatsionnoe Up-*

rochnenie i Razrushenie Polikristallicheskikh Metallov [Strain Strengthening and Fracture of Polycrystalline Metals] (Kiev: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).

22. M. I. Goldshtein and V. M. Farber, *Dispersionnoe Uprochnenie Stali* [Dispersion Steel Strengthening] (Moscow: Metallurgiya: 1979).
23. G. V. Samsonov and I. M. Vinnitskiy, *Tugoplavkie Soedineniya* [Refractory Compounds] (Moscow: Metallurgiya: 1976) (in Russian).
24. G. V. Samsonov, T. I. Serebryakova, and V. A. Neronov, *Boridy* [Borides] (Moscow: Atomizdat: 1975) (in Russian).