

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-7-33-38>

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРОЧНЕННОГО МНОГОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАЗЕРА

© **Андрей Игоревич Горунов**

Казанский национальный исследовательский технический университет имени А. Н. Туполева (КАИ), Россия, 420111, г. Казань, ул. К. Маркса 10; e-mail: gorunow.andrej@yandex.ru

*Статья поступила 31 июля 2019 г. Поступила после доработки 21 января 2020 г.
Принята к публикации 24 января 2020 г.*

При воссоздании изделий, полученных с помощью аддитивных технологий, основанных на послойном плавлении металлического порошка концентрированными потоками энергии, используют методы, минимизирующие плавление исходного порошка и снижающие структурную неоднородность в материале. Один из таких методов — холодное газодинамическое напыление с интенсификацией процесса лазерным излучением (ХГНЛ). Многослойные ХГНЛ-покрытия имеют гомогенную структуру металла. Вместе с тем значительная шероховатость поверхности обусловлена размером частиц исходного порошка. В работе представлен способ постобработки многослойных ХГНЛ-покрытий, позволяющий получать упрочненный слой на их поверхности. Упрочненный слой формируется путем внедрения порошковых частиц карбида бора ВС в расплавленную лазером область на поверхности покрытия (использовали нержавеющую сталь 316L). Акустическая волна, вызванная «микровзрывом», инициированным лазерным импульсом над поверхностью, толкает частицы карбида в различных направлениях. Часть из них внедряется в «ванну» расплава на поверхности покрытия. Таким образом осуществляется лазерное микродетонационное шаржирование поверхности ХГНЛ-покрытия. В результате исследования упрочненного слоя установлено высокое содержание в нем таких элементов, как В, С, Cr, Fe, Ni. Кроме того, в структуре слоя формируются твердые карбиды ромбической формы. Химический и элементный анализы показали, что ромбообразные карбиды — карбиды типа $(\text{Fe}, \text{Cr})_x\text{B}_y$ — содержат высокую концентрацию Cr, Fe и относительно небольшой процент С. Вероятно, они формируются за счет взаимодействия хрома, входящего в состав исходного упрочняемого покрытия, с бором, который высвобождается с поверхности частиц ВС при взаимодействии с лазером. При упрочнении поверхности ХГНЛ-покрытия предложенным способом осуществляется плавление поверхности покрытия лазером с одновременной подачей частиц ВС, что обеспечивает высокую твердость получаемого упрочненного слоя. Представленный способ упрочнения может быть использован с применением различных порошковых материалов.

Ключевые слова: аддитивное производство; лазерная наплавка; микроструктура; твердость.

STUDY OF A HARDENED MULTILAYER COATING OBTAINED BY THE COLD GAS-DYNAMIC SPRAYING WITH LASER INTENSIFICATION

© **Andrey I. Gorunov**

A. N. Tupolev Kazan National Research Technical University, 10, ul. K. Marxa, Kazan, 420111, Russia;
e-mail: gorunow.andrej@yandex.ru

Received July 31, 2019. Revised January 21, 2020. Accepted January 24, 2020.

When reconstructing products obtained using additive technologies based on layer-by-layer melting of metal powder by concentrated energy flows, it is advisable to use methods that minimize melting of the initial powder and reduce structural heterogeneity of the material. Cold gas-dynamic spraying with laser-induced intensification of the process (CGDSL) is one of them. The multilayer coatings obtained by the CGDSL method have a homogeneous metal structure though a significant surface roughness attributed to the particle size of the original powder is observed. The goal of the study is to develop a new method of post-processing of multilayer coatings obtained by CGDSL which can provide a hardened layer on their surface. A hardened layer is formed through introduction of boron carbide powder particles into the laser-molten region formed on the surface of the coating based on 316L stainless steel. An acoustic wave triggered by a “microexplosion” induced by a laser pulse above the surface pushes carbide particles

in different directions. Some of them are embedded into the melt pool on the surface of the coating. Thus, the laser microdetonation cartooning of the surface of the CGDSL coating is implemented. Study of the hardened layer revealed a high content of B, C, Cr, Fe, and Ni. Moreover, it is shown that solid carbides of rhombic form are formed in the hardened layer. Chemical and elemental analyzes showed that diamond-shaped carbides — carbides of the type $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}_2$ — contain a high concentration of Cr, Fe and a relatively small percentage of C. Most likely formation of diamond-shaped carbides occurs due to interaction of chromium which is a part of the initial hardened coating with boron that released from the surface of BC particles under laser impact. The developed method provides hardening of the surface layer of the coating previously obtained by CGDSL by embedding the BC powder particles into the surface. The technology of hardening CGDSL coatings can be implemented using other powder materials.

Keywords: additive manufacturing; laser cladding; microstructure; hardness.

Введение

Прямое лазерное нанесение металла (ПЛНМ) — метод, разработанный на основе лазерной наплавки (ЛН), используют при создании покрытий с заданными физико-механическими свойствами. При ПЛНМ-методе (как и в случае ЛН) металлический порошок расплавляется расфокусированным лазером. При этом происходит частичное плавление подложки, за счет чего достигается необходимый контакт между покрытием и подложкой.

В последние годы в аддитивном производстве применяют холодное газодинамическое напыление (ХГН) [1], при котором порошок ускоряется сверхзвуковым потоком газа в сопле Лаваля. Соударение металлических частиц с подложкой приводит к их пластической деформации. Вследствие повышения кинетической энергии осуществляется процесс сваривания частиц между собой и подложкой. Таким образом достигается адгезия частиц к подложке при температуре ниже температуры плавления исходных материалов [2, 3].

Использование при ХГН лазера (ХГНЛ) расширяет возможности напыления за счет плавления порошковых частиц. Это позволяет проводить шаржирование поверхности образца частицами порошкового материала [4]. Лазерное излучение, повышая кинетическую энергию частиц,

способствует увеличению пластической деформации в момент их столкновения с подложкой и, соответственно, хорошей адгезии [5, 6]. Смягчая подложку и частицы порошка, лазер обеспечивает условия формирования плотного покрытия при скоростях удара примерно в два раза меньше, чем при классическом ХГН [7]. Кроме того, дополнительный лазерный нагрев позволяет снижать температуру транспортного газа [8], эффективность напыления возрастает, исходная микроструктура ХГНЛ-покрытий сохраняется [9 – 12].

Цель работы — разработка способа постобработки многослойных ХГНЛ-покрытий, позволяющего получать упрочненный слой на их поверхности.

Материалы, методика, оборудование

Упрочнение поверхности ХГНЛ-покрытия осуществляли в автоматическом режиме на установке для ПЛНМ. Для подачи газопорошковой смеси карбида бора ВС (размер частиц — 20 – 250 мкм, расход — 0,2 г/с) в зону контакта лазера с поверхностью покрытия из нержавеющей стали 316L (исходный размер частиц — 45 – 100 мкм) использовали коаксиальное сопло. Для шаржирования применяли иттербиевый волоконный лазер (длина волны — 1070 нм, импульсный ре-

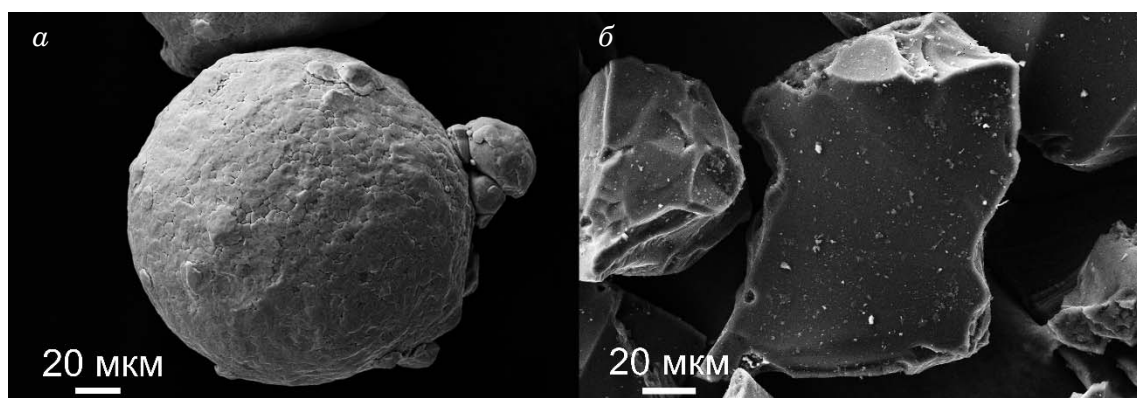


Рис. 1. Частицы порошков нержавеющей стали 316L (а) и карбида бора (б)

Fig. 1. Powder particles of stainless steel 316L (a) and boron carbide (b)

жим, время между импульсами — 50 мс). Для транспортировки порошкового материала использовали аргон (расход — 3 л/мин), для формирования газопорошкового потока — дополнительный газ (расход — 5 л/мин). Рабочее расстояние между соплом и подложкой составляло 5 мм. На рис. 1 представлены исходные порошковые материалы.

Микротвердость определяли с помощью автоматизированного твердомера Tukon 2500, шероховатость и профиль поверхности покрытия — профилографа-профилометра «Абрис-ПМ7». Образцы перед анализом макро- и микроструктуры последовательно шлифовали алмазными шлифовальными дисками (120, 220 и 500 grit) и полировали с использованием алмазных суспензий (9 и 3 мкм). Травление проводили в подготовленном реактиве азотной кислоты. Для анализа микроструктуры использовали оптический микроскоп Axio Observer D1m Carl Zeiss с программным обеспечением Tixomet. Металлографический анализ проводили с помощью универсального инвертированного микроскопа Carl Zeiss Axiovert-200M. Электронно-микроскопическое (РЭМ) изображение поверхности образцов и их элементный состав получали с использованием Auriga CrossBeam.

Исходный фазовый состав металла покрытия был представлен γ -Fe [15]. Химический состав стали 316L, % масс.: 18 Cr, 3 Mo, 14 Ni, 0,03 C, 2 Mn, 0,75 Si, 0,045 P, 0,03 S.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлена схема упрочнения ХГНЛ-покрытия. Порошковые частицы ВС подавались на поверхность покрытия через кольцевой канал коаксиального сопла. Фокус лазера располагался над поверхностью упрочняемого покрытия на расстоянии 1 мм. В момент выхода лазера на пиковую мощность (7 кВт) происходил «микровзрыв» над поверхностью, вызванный бы-

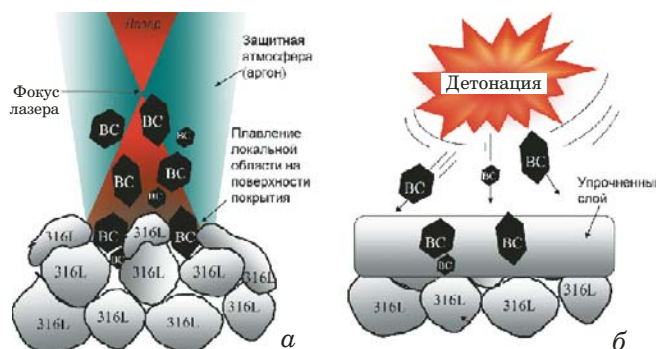


Рис. 2. Схема упрочнения поверхности ХГНЛ-покрытия в моменты включения лазера (а) и максимальной его мощности в импульсе (б)

Fig. 2. Scheme of hardening the surface of the CGDSL coating at the moment of the laser switch-on (a) and at the moment when the laser power reaches the maximum value in the pulse (b)

стрым локальным разогревом газовой среды. Для расплавления локального участка на поверхности было достаточно одного импульса. «Микровзрыв», инициированный лазерным импульсом, создавал акустическую волну, которая толкала частицы ВС в различных направлениях. Часть из них внедрялась в «ванну» расплава.

На рис. 3 приведены РЭМ-изображение и элементный состав поперечного сечения шлифа ХГНЛ-покрытия с упрочненным слоем. Видно, что верхний слой на поверхности покрытия насыщен частицами ВС, а распределения основных элементов (Cr, Fe, Ni, Mo, Mn) в покрытии и упрочненном слое характеризуются однородностью.

На рис. 4 представлена зависимость микротвердости упрочненного ХГНЛ-покрытия от глубины H . Твердость частиц ВС, внедренных в покрытие, составляла 2300 – 2500 $HV_{0,02}$, твердость металла покрытия до упрочнения — 190 $HV_{0,02}$.

Можно предположить, что мощный лазерный импульс вызывает плавление металла поверх-

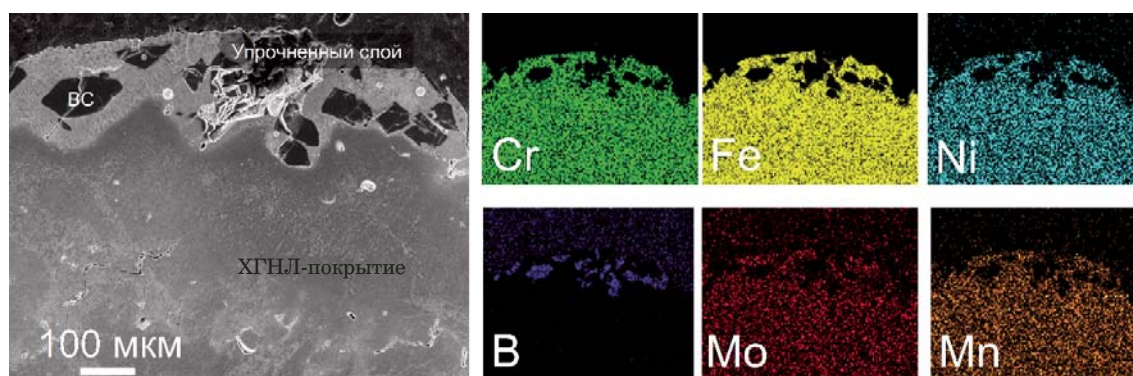


Рис. 3. Микроструктура ХГНЛ-покрытия с упрочненным слоем в поперечном сечении и элементный состав

Fig. 3. The microstructure of the CGDSL coating with a hardened layer in the cross section and elemental composition

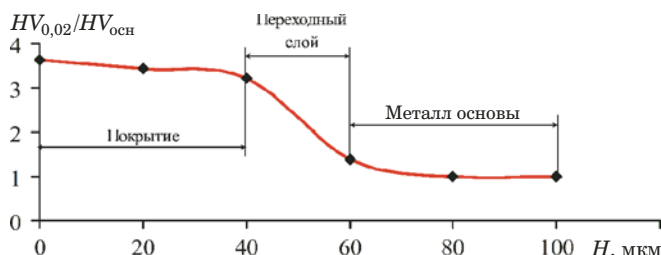


Рис. 4. Зависимость микротвердости упрочненного ХГНЛ-покрытия от глубины

Fig. 4. Change in the microhardness of the CGDSL coating in depth

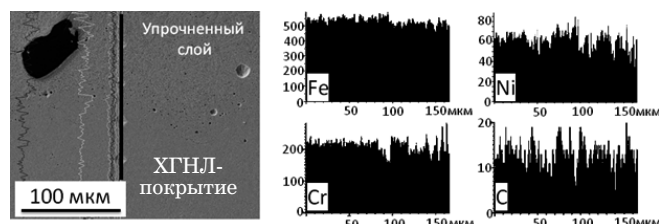


Рис. 5. Микроструктура переходного слоя между упрочненным слоем и металлом основы ХГНЛ-покрытия и элементный состав

Fig. 5. The microstructure and elemental composition of the transition layer between the hardened layer and base metal of the coating

ности покрытия и мелких порошковых частиц ВС, а в результате перемешивания в расплаве происходит образование новых фаз.

На участке измерения микротвердости исследовали фазовый состав металла упрочненного слоя с помощью EDS-анализа (рис. 5). Установили, что среднее значение интенсивностей Cr, Ni и Fe при переходе от металла покрытия к упрочненному слою остается примерно одинаковым. Отдельные пики Cr, Ni и Fe прослеживаются на локальных участках упрочненного слоя.

В переходной области (рис. 5) видно, что граница между основным металлом покрытия и упрочненным слоем нечеткая, возможно, вследствие формирования соединений типа $\gamma + (\text{Fe}, \text{Ni})_x\text{C}$. EDS-исследование упрочненного слоя показало высокое содержание B, C, Cr, Fe, Ni. При этом в металле слоя различимы темно-серые включения ромбической и прямоугольной форм. Предположительно, темно-серые включения ромбической формы могут быть определены как соединения типа $(\text{Fe}, \text{Cr})_x\text{B}$ [16].

Сигнал бора в переходной области между покрытием и упрочненным слоем практически не различим. Однако относительное содержание углерода в матрице упрочненного металла в два раза выше, чем в переходной области и металле ХГНЛ-покрытия. По всей видимости, частицы карбида бора под действием мощного лазерного

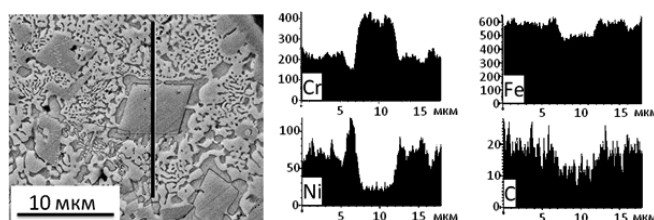


Рис. 6. Включения ромбической формы в структуре металла упрочненного слоя покрытия и их элементный состав

Fig. 6. Inclusions of the rhombic form in the metal structure of the hardened coating layer and their elemental composition

импульса плавятся. В результате взаимодействия с хромом, железом и никелем в матрице упрочненного слоя образуются соединения типа Cr_xC_y , $\gamma\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Ni}_x\text{B}$, $(\text{Fe}, \text{Cr})_x\text{B}$ [16, 17].

На рис. 6 представлены включения ромбической формы (отмечены вертикальной линией), обнаруженные в структуре металла упрочненного слоя. EDS-анализ, осуществленный вдоль линии сканирования, показал значительное увеличение интенсивности Cr. Причем на периферийных участках включения интенсивность Cr несколько выше по сравнению с центральными зонами. Ромбическая форма кристаллов, вероятно, определяется формой элементарной кристаллографической атомной решетки материала, используемого в качестве затравки [18]. Участки металла, примыкающие к включению, характеризуются повышенным содержанием Ni и Fe, а содержание Cr, напротив, понижено. Отметим, что концентрированные источники энергии позволяют формировать соединения типа $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Cr}$ [17].

Элементный анализ приграничной области отдельной частицы карбида бора в упрочненном слое показал, что по границам частицы образуется слой толщиной 20 мкм (рис. 7). При этом наблюдаются всплески Cr, C, Ni и B относительно металла матрицы. Можно предположить, что данный слой содержит наноразмерные частицы $(\text{Fe}, \text{Cr})_x\text{C}$ и Cr_xBC_x [16]. В матрице металла прослеживаются вытянутые прямоугольные темные включения размером 40 – 50 мкм, предположительно, также соединения типа $(\text{Fe}, \text{Cr})_x\text{C}$, так как на линии сканирования, пересекающей включения, присутствуют, соответственно, пики Fe, Cr и C.

Заключение

Таким образом, предложенный метод позволяет проводить упрочнение поверхности ХГНЛ-покрытия путем внедрения порошковых частиц ВС (их твердость в 10 раз выше твердости металла покрытия). Образование вторичных карбидов

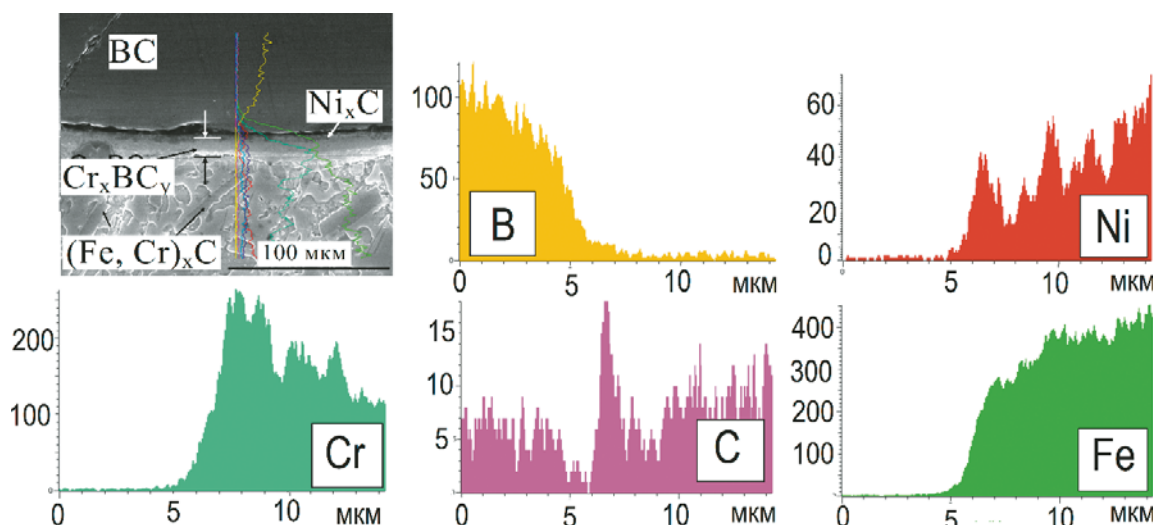


Рис. 7. Микроструктура и элементный анализ границы между отдельной частицей ВС и металлом упрочненного слоя ХГНЛ-покрытия

Fig. 7. The microstructure and elemental analysis of the boundary between a single BC particle and metal of the hardened layer of the CGDSL coating

в упрочненном слое приводит к общему повышению твердости поверхности покрытия. Импульсное лазерное воздействие и его фокусировка над поверхностью покрытия обеспечивают «микровзрыв» газовой среды, а резкий локальный разогрев и охлаждение поверхности вызывают образование карбидов ромбической формы. Частицы ВС имеют переходный слой на своей поверхности с повышенным содержанием Cr, Ni и C, что дает основание предполагать наличие в нем фаз типа NiC, Cr_xC_y .

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научно-го проекта № 19-79-00039 (разработка метода упрочнения многослойного покрытия ХГНЛ за счет акустических эффектов, создаваемых лазером, исследования структуры и химического состава упрочненного слоя) и гранта Президента РФ № МК-3745.2019.8 (получение многослойных покрытий методом ХГНЛ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bagherifard S., Monti S., Zuccoli M., et al. Cold spray deposition for additive manufacturing of freeform structural components compared to selective laser melting / *Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 721. P. 339 – 350.
2. Bandar AL-Mangour, Phuong Vo, Rosaire Mongrain, Eric Irissou, Stephen Yue. Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of stainless steel 316L coatings produced by cold spray for biomedical applications / *Thermal spray technology*. 2014. N 23(4). P. 641.
3. Coddet P., Verdy C., Coddet C., Debray F., Lecouturier F. Mechanical properties of thick 304L stainless steel deposits processed by He cold spray / *Surface & Coatings Technology*. 2015. Vol. 277. P. 74 – 80.
4. Gorunov A. I. Features of Coatings Obtained by Supersonic Laser Deposition / *Thermal spray technology*. 2018. Vol. 27. Issue 7. P. 1194 – 1203.
5. Jianhua Yao, Zhihong Li, Bo Li, Lijing Yang, Jianhua Yao. Characteristics and bonding behavior of Stellite 6 alloy coating processed with supersonic laser deposition / *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 661. P. 526 – 534.
6. Lupoi R., Sparkes M., Cockburn A., O'Neill W. High speed titanium coatings by supersonic laser deposition / *Materials Letters*. 2011. Vol. 65. P. 3205 – 3207.
7. Singh R., Rauwald K.-H., Wessel E., et al. Effects of substrate roughness and spray-angle on deposition behavior of cold-sprayed Inconel 718 / *Surface & Coatings Technology*. 2017. Vol. 319. P. 249 – 259.
8. Yuan Lin-jiang, Luo Fang, Yao Jian-hua, et al. Deposition behavior at different substrate temperatures by using supersonic laser deposition / *Journal of Iron and Steel Research International*. 2013. Vol. 20. N 10. P. 87 – 93.
9. Jianhua Yao, Lijing Yang, Bo Li, et al. Characteristics and performance of hard Ni60 alloy coating produced with supersonic laser deposition technique / *Materials & Design*. 2015. Vol. 83. P. 26 – 35.
10. Bo Li, Yan Jin, Jianhua Yao, et al. Solid-state fabrication of WCp-reinforced Stellite-6 composite coatings with supersonic laser deposition / *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 321. P. 386 – 396.
11. Bo Li, Yan Jin, Jianhua Yao, Zhihong Li, et al. Influence of laser irradiation on deposition characteristics of cold sprayed Stellite-6 coatings / *Optics and Laser Technology*. 2018. Vol. 100. P. 27 – 39.
12. Горунов А. И. Формирование износостойких покрытий на основе никеля методом сверхзвуковой лазерной наплавки / *Физика и химия обработки материалов*. 2016. № 5. С. 59 – 64.
13. Sova A., Grigoriev S., Okunkova A., Smurov I. Cold spray deposition of 316L stainless steel coatings on an aluminum surface with the following laser post-treatment / *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 235. P. 283 – 289.
14. Ivannikov A. Yu., Kalita V. I., Komlev D. I., et al. Investigation into improving microstructure and properties of plasma sprayed Ni coating via electromechanical treatment / *Journal of Materials Processing Technology*. 2019. Vol. 266. P. 442 – 449.
15. Горунов А. И. Исследование структуры и механических свойств покрытия из коррозионностойкой стали, сформированного методом газодинамического напыления с актива-

цией процесса лазерным излучением / Деформация и разрушение материалов. 2016. № 9. С. 2 – 7.

16. Макаров А. В., Соболева Н. Н., Малыгина И. Ю., Осинцева А. Л. Формирование износостойкого хромоникелевого покрытия с особо высоким уровнем теплостойкости комбинированной лазерно-термической обработкой / Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. № 3(717). С. 39 – 46.
17. Калита В. И., Яркин В. В., Багмутов В. П. и др. Формирование покрытий с аморфной и наноструктурой / Металлы. 2007. № 6. С. 95 – 101.
18. Gorunov A. I. Investigation microstructure of carbon fibers reinforced composite on Fe and Ni-based obtained by laser metal deposition / Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 364. P. 279 – 288.

REFERENCES

1. Bagherifard S., Monti S., Zuccoli M., et al. Cold spray deposition for additive manufacturing of freeform structural components compared to selective laser melting / Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 721. P. 339 – 350.
2. Bandar AL-Mangour, Phuong Vo, Rosaire Mongrain, Eric Irissou, Stephen Yue. Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of stainless steel 316L coatings produced by cold spray for biomedical applications / Thermal spray technology. 2014. N 23(4). P. 641.
3. Coddet P., Verdy C., Coddet C., Debray F., Lecouturier F. Mechanical properties of thick 304L stainless steel deposits processed by He cold spray / Surface & Coatings Technology. 2015. Vol. 277. P. 74 – 80.
4. Gorunov A. I. Features of Coatings Obtained by Supersonic Laser Deposition / Thermal spray technology. 2018. Vol. 27. Issue 7. P. 1194 – 1203.
5. Jianhua Yao, Zhihong Li, Bo Li, Lijing Yang, Jianhua Yao et. Characteristics and bonding behavior of Stellite 6 alloy coating processed with supersonic laser deposition / Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 661. P. 526 – 534.
6. Lupoi R., Sparkes M., Cockburn A., O'Neill W. High speed titanium coatings by supersonic laser deposition / Materials Letters. 2011. Vol. 65. P. 3205 – 3207.
7. Singh R., Rauwald K.-H., Wessel E., et al. Effects of substrate roughness and spray-angle on deposition behavior of cold-sprayed Inconel 718 / Surface & Coatings Technology. 2017. Vol. 319. P. 249 – 259.
8. Yuan Lin-jiang, Luo Fang, Yao Jian-hua, et al. Deposition behavior at different substrate temperatures by using supersonic laser deposition / Journal of Iron and Steel Research International. 2013. Vol. 20. N 10. P. 87 – 93.
9. Jianhua Yao, Lijing Yang, Bo Li, et al. Characteristics and performance of hard Ni60 alloy coating produced with supersonic laser deposition technique / Materials & Design. 2015. Vol. 83. P. 26 – 35.
10. Bo Li, Yan Jin, Jianhua Yao, et al. Solid-state fabrication of WCP-reinforced Stellite-6 composite coatings with supersonic laser deposition / Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 321. P. 386 – 396.
11. Bo Li, Yan Jin, Jianhua Yao, Zhihong Li, et al. Influence of laser irradiation on deposition characteristics of cold sprayed Stellite-6 coatings / Optics and Laser Technology. 2018. Vol. 100. P. 27 – 39.
12. Gorunov A. I. Formation of wear-resistant coatings based on nickel by supersonic laser surfacing / Fiz. Khim. Obrab. Mater. 2016. N 5. P. 59 – 64 [in Russian].
13. Sova A., Grigoriev S., Okunkova A., Smurov I. Cold spray deposition of 316L stainless steel coatings on an aluminum surface with the following laser post-treatment / Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 235. P. 283 – 289.
14. Ivannikov A. Yu., Kalita V. I., Komlev D. I., et al. Investigation into improving microstructure and properties of plasma sprayed Ni coating via electromechanical treatment / Journal of Materials Processing Technology. 2019. Vol. 266. P. 442 – 449.
15. Gorunov A. I. Investigation of the structure and mechanical properties of a corrosion-resistant steel coating formed by gas-dynamic spraying with process activation by laser radiation / Deform. Razrush. Mater. 2016. N 9. P. 2 – 7 [in Russian].
16. Makarov A. V., Sobolev N. N., Malygina I. Yu., Osintseva A. L. Formation of wear-resistant chromium-nickel coating with a particularly high level of heat resistance by combined laser-thermal treatment / Metalloved. Term. Obrab. Met. 2015. N 3(717). P. 39 – 46 [in Russian].
17. Kalita V. I., Yarkin V. V., Bagmutov V. P., et al. The formation of coatings with amorphous and nanostructure / Metall. 2007. N 6. P. 95 – 101 [in Russian].
18. Gorunov A. I. Investigation microstructure of carbon fibers reinforced composite on Fe and Ni-based obtained by laser metal deposition / Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 364. P. 279 – 288.