

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ВОЛЬФРАМОКОБАЛЬТОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ОПЛАВЛЕНИЕМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИСТОЧНИКАМИ*

*А.Г. ТЮРИН, канд. техн. наук, доцент,
А.И. СМИРНОВ, канд. техн. наук, доцент,
И.Ю. РЕЗАНОВ, магистрант,
А.А. РАЗУМАКОВ, магистрант,
Д.С. ТЕРЕНТЬЕВ, аспирант
(НГТУ, г. Новосибирск)*

Статья получена 15 февраля 2012 года

Тюрин А.Г. – 630092, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,
Новосибирский государственный технический университет,
e-mail: tyurin78@mail.ru

Исследован фазовый состав вольфрамокобальтовой порошковой смеси ВК6 при температурах 20, 400, 600, 800, 1000 и 1200 °С. Установлено, что в процессе нагрева в порошковой смеси ВК6 протекает ряд физико-химических взаимодействий, сопровождающихся изменением фазового состава. Результатом такого взаимодействия является образование фазы Co_3W_3C , устойчивой до температуры появления жидкой фазы. Приведены результаты металлографических исследований структуры вольфрамокобальтовых покрытий, полученных с применением лазерной и вневакуумной электронно-лучевой обработок. Показано, что степень взаимодействия упрочняющей фазы (WC) покрытия с основным металлом (Fe) определяются скоростью нагрева и охлаждения. Применение высокоэнергетических методов позволяет уменьшить размер образующихся карбидов $(Fe, W)_6C$ от 50...100 мкм (при скорости нагрева 1 °С/с) до 1...3 мкм (при скорости нагрева ~850 °С/с).

Ключевые слова: вольфрамокобальтовые покрытия, вневакуумная электронно-лучевая обработка, обработка лазерным лучом.

Введение

В последние годы наряду с традиционными способами термического упрочнения поверхности и нанесения защитных покрытий все более широкое применение находят технологические процессы, основанные на использовании концентрированных потоков энергии, таких как лазерная и электронно-лучевая обработка. По сравнению с традиционными источниками нагрева обработка концентрированными потоками энергии отличается рядом особенностей:

- высокая плотность энергии, позволяющая получать минимальную зону термического влияния и большую глубину проплавления;

- возможность плавного регулирования параметров высокоэнергетической обработки позволяет получать широкий интервал температурно-временных режимов нагрева;

- возможность термического воздействия на малую глубину, что обеспечивает незначительные термические деформации.

Достоинства высокоэнергетических методов особенно актуальны при формировании покрытий, содержащих твердые частицы карбида вольфрама. При жидкофазном спекании вольфрамокобальтовой порошковой смеси на поверхности стали имеет место взаимодействие упрочняемого металла (Fe) с покрытием (WC), приводящее к частичному или полному раство-

* Работа выполнена в рамках реализации проекта ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы», государственный контракт № 16.513.11.3004 от 08 апреля 2011 года.

рению карбидов. Растворение упрочняющего компонента происходит с образованием крупных карбидов $(Fe,W)_6C$ и эвтектик дендритной формы $Fe - (Fe,W)_6C$, что приводит к значительному снижению характеристик долговечности и надежности покрытия и композиции в целом.

Существенное влияние на скорость протекания химической реакции между WC и Fe оказывают технологические режимы, а именно скорость нагрева и время жидкофазного спекания. Значительного уменьшения степени взаимодействия можно достигнуть за счет обработки концентрированными потоками энергии. Применение высокоэнергетических методов (лазерный и электронный луч) для нанесения покрытий позволяет за относительно малые промежутки времени получить высокие температуры на поверхности изделий, а высокая теплопроводность стальных образцов приводит к быстрому отводу тепла в глубь металла. Это обеспечивает возможность создания новых изделий с покрытиями, сочетающих высокую долговечность с достаточной надежностью.

Цель работы. Исследование структуры и свойств вольфрамокобальтовых покрытий, полученных с применением методов лазерного и электронно-лучевого оплавления.

Одним из этапов достижения поставленной цели являлось исследование структурно-фазовых превращений, протекающих в вольфрамокобальтовой порошковой смеси ВК6 при нагреве до температур жидкофазного спекания.

Материалы и методы исследования

В качестве упрочняемого металла выбрана конструкционная углеродистая сталь 20, в качестве материала покрытия – вольфрамокобальтовая порошковая смесь ВК6. Для детонационного напыления использовали порошковую смесь DURMAT 101 WC/Co 88/12.

Доставку частиц покрытия на упрочняемую поверхность стальных образцов осуществляли с применением шликерного литья и детонационного напыления. Детонационный метод был выбран с целью обеспечения оплавляемому слою достаточной технологической прочности, позволяющей проводить обработку с применением лазерного нагрева. При этом структура детонационных покрытий не оптимизировалась по по-

ристости и прочностным характеристикам. Напыление осуществляли на установке Detonation Spray equipment, CCDS 2000 при следующих технологических режимах: длина ствола – 800 мм; расстояние до образца – 200 мм; детонирующий газ – $C_2H_2 + 1,05 O_2$; заполнение ствола 34 %; скорость полета частиц – 596 м/с.

Структуру поверхностных слоев с покрытиями, полученными высокоэнергетическими методами, сравнивали со структурой покрытий, полученных жидкофазным спеканием в вакуумной печи. Спекание проводили в вакуумной печи СВ 2.4.2/15 при скоростях нагрева от 0,4 до 1 °C/с и времени спекания от 5 до 60 с.

Обработку детонационных вольфрамокобальтовых покрытий лазерным излучением осуществляли на лазерном технологическом комплексе «Сибирь-2» в Институте теоретической и прикладной механики СО РАН. Мощность лазерного излучения составляла: 1,7; 2; 2,2; 2,4; 2,6; 2,8 кВт, скорость перемещения образцов относительно лазерного луча – 2 м/мин.

Электронно-лучевое оплавление покрытий проводили на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6 в Институте ядерной физики СО РАН. Обработку осуществляли по следующим режимам: ускоряющее напряжение – 1,4 МэВ; ток электронного пучка – 4, 8 и 12 мА; расстояние от выпускного окна до образца – 70 мм; скорость перемещения образца относительно пучка – 10 мм/с.

Металлографические исследования проводили на световом микроскопе Carl Zeiss AXIO Observer A1m и растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO50, оснащенный микроанализатором EDS X-Act, который позволяет проводить химический анализ участков размером 1 мкм.

Исследование фазового состава порошковой смеси ВК6 при температурах 20, 400, 600, 800, 1000 и 1200 °C проводили на рентгеновском $\theta - \theta$ дифрактометре ARL X'TRA компании «Thermo Electron SA». Съёмка дифракционных картин производилась по схеме Брэгга – Брентано с применением в качестве источника рентгеновского излучения длиннофокусной трубки с медным анодом мощностью 2,2 кВт. Нагрев образцов проводили в вакуумной камере модели НТК2300 производства компании Anton Paar. Скорость нагрева образцов составляла 1 °C/с. Вакуум в ка-

мере обеспечивался на уровне $1 \cdot 10^{-4}$ мбар. Порошковая смесь ВК6 наносилась на платиновую пластину – держатель образца, в нижней части которой крепилась Pt-10 % RhPt термopара, что позволяло в процессе нагрева фиксировать температуру анализируемого порошка. Съемка дифракционных картин осуществлялась в угловом диапазоне $2\theta = 30 \dots 90^\circ$ в пошаговом режиме сканирования со временем накопления $t = 3$ с на точку и шагом $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$. Выбор углового диапазона рентгенограммы обусловлен появлением в нем (в случае образования фазы) наиболее сильных линий следующих фаз: WC, W_2C , M_6C , $M_{12}C$, α - и β -кобальта и других фаз исследуемой системы.

Микротвердость исследуемых объектов определяли в соответствии с ГОСТ 9450. Для проведения испытаний использовался микротвердомер для проведения испытаний по Виккерсу Model 402MVD производства Wolpert Group. Измерение осуществляли в автоматическом режиме при нагрузке на алмазную пирамиду 200 граммов.

Результаты и обсуждение

В процессе нагрева спекаемой композиции до температур появления жидкой фазы возможен ряд физико-химических взаимодействий как между компонентами вольфрамокобальтовой смеси между собой, так и с упрочняемым металлом. Результатом взаимодействий такого рода могут являться растворение упрочняющего компонента покрытия, образование нежелательных фаз как в покрытии, так и в переходном слое, а также миграция жидкой фазы. Отмеченные процессы способствуют выравниванию химического состава и структуры в поперечном сечении спекаемой композиции и снижению механических свойств поверхностно-упрочненного материала. В этой связи немаловажное значение приобретают результаты, характеризующие изменения фазового состава вольфрамокобальтовой порошковой смеси ВК6 при нагреве до температуры образования жидкой фазы. Для получения данных о физико-химических процессах, протекающих в порошковой смеси ВК6 при жидкофазном спекании, определяли фазовый состав порошка при температурах 20, 400, 600, 800, 1000 и 1200 °С. На рис. 1 представлены рентгенограммы, харак-

теризующие фазовый состав при температурах 400 и 1200 °С.

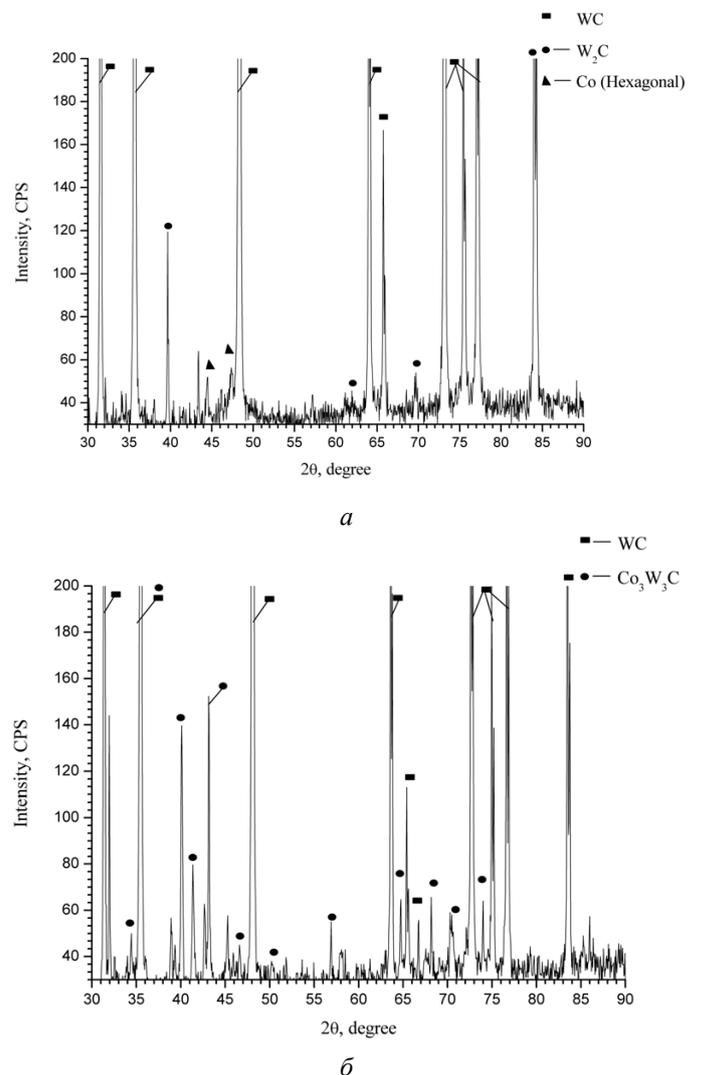


Рис. 1. Рентгенограммы фазового состава сплава ВК6 при температурах:
 а – 400 °С; б – 1200 °С

Следует отметить, что фазовый состав порошковой смеси ВК6 при температуре 400 °С идентичен фазовому составу при комнатной температуре. В структуре сплава присутствует кобальт с гексагональным типом решетки, образовавшийся при измельчении порошка кобальта в шаровой мельнице. Как отмечается в работе [1], пластическая деформация частиц кобальта приводит к стабилизации α -модификации, имеющей гексагональную решетку. Кроме α -кобальта в сплаве фиксируются карбиды вольфрама – WC и W_2C . Сравнивая интенсивности пиков от фаз WC и W_2C , можно отметить незначительную объемную долю карбида W_2C . Исследование

фазового состава порошковой смеси ВК6 при температуре 600 °С свидетельствует об образовании β -модификации кобальта, имеющей ОЦК-решетку, взамен структуры гексагонального типа. Полученный результат хорошо согласуется с литературными данными, свидетельствующими о полиморфном превращении кобальта, при котором происходит смена типа кристаллической решетки с α -модификации, имеющей гексагональный тип решетки, в β -модификацию, имеющую объемно-центрированную кубическую решетку. Согласно работе [2] температура полиморфного превращения кобальта составляет 427 °С. Еще одной фазой, фиксируемой при температуре 600 °С, является сложный карбид вольфрама и кобальта – $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$. Появление фазы данного стехиометрического состава обусловлено физико-химическим взаимодействием Co и WC . Дальнейшее повышение температуры до 1000 °С способствует замене соединения $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ на $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$. Отмеченное соединение фиксируется и при температуре 1200 °С, что позволяет сделать вывод об образовании жидкой фазы на базе соединения $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$.

Отмеченные фазовые превращения протекают в вольфрамокобальтовой порошковой смеси и при спекании на поверхности стали. Отличительной особенностью спекания покрытий является образование карбидов типа $(\text{Fe,W})_6\text{C}$. Например, спекание в вакуумной печи шликерного осадка толщиной 3 мм из порошковой смеси ВК6 на поверхности сталей 20 в случае низких скоростей нагрева (до 0,4 °С/с) и времени спе-

кания больше 60 с приводит к полному растворению частиц упрочняющей фазы с образованием в структуре покрытия эвтектик $\text{Fe} - (\text{Fe,W})_6\text{C}$ дендритной формы, в которой карбид $(\text{Fe,W})_6\text{C}$ образует ребра дендритного скелета (рис. 2, а). Твердость дендритного скелета ~10 000 МПа, твердость между ребрами ~ 6600 МПа. Размер образующихся эвтектических ячеек находится в пределах 250...600 мкм [3].

Увеличение скорости нагрева до 1 °С/с и уменьшение времени спекания до 10 с позволяет сохранить частицы карбида вольфрама в покрытии, при этом толщина переходного слоя составляет 200...300 мкм (рис. 2, б). В переходном слое присутствуют частицы карбида $(\text{Fe,W})_6\text{C}$ размером от 50 до 100 мкм. Микротвердость полученных покрытий составляет ~ 8000 МПа.

Анализ локальных микрообъемов покрытия показал, что фазы имеют следующий химический состав: крупные карбиды в переходном слое содержат $22,58 \pm 1,49$ % Fe, $77,42 \pm 5,94$ % W, мелкие карбиды покрытия содержат 97 % W и $2,14 \pm 0,31$ % Fe. В связующей фазе покрытия содержится преимущественно железо ($93,68 \pm 5,53$ %), в котором растворено $6,32 \pm 1,00$ % W.

Вневакуумное электронно-лучевое оплавление вольфрамокобальтовой порошковой смеси на поверхности стали 20 при скорости нагрева ~ 850 °С/с значительно снижается время, в течение которого происходит реакция частиц WC с Fe. Металлографический анализ поперечных шлифов показал, что после электронно-лучевой обработки в поверхностном слое формируется

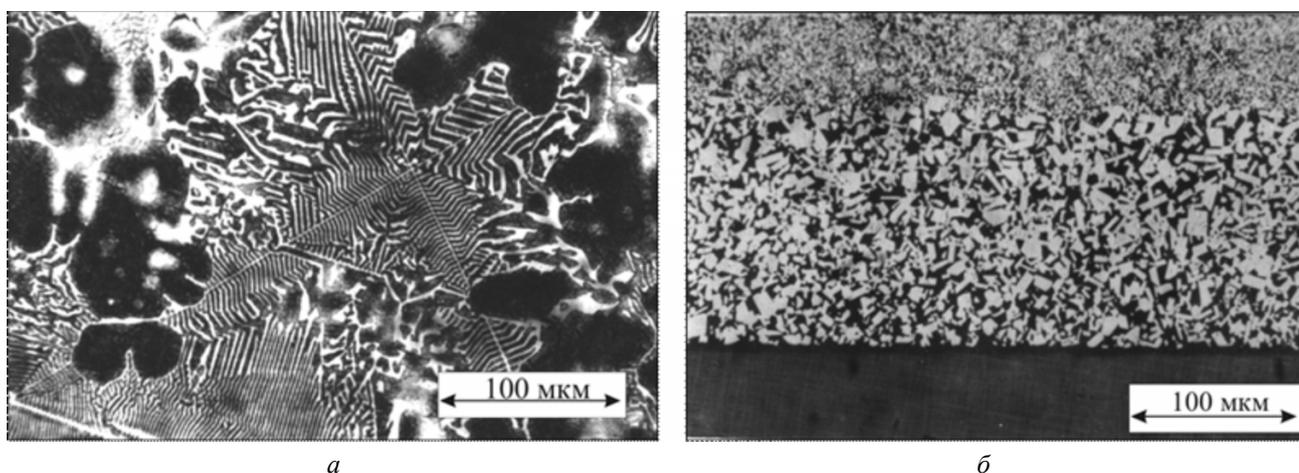


Рис. 2. Микроструктура покрытий ВК6, полученных при спекании в вакуумной печи:

а – $T_{\text{сп}} = 1250$ °С, $\tau_{\text{сп}} = 60$ с; б – $T_{\text{сп}} = 1250$ °С, $\tau_{\text{сп}} = 10$ с

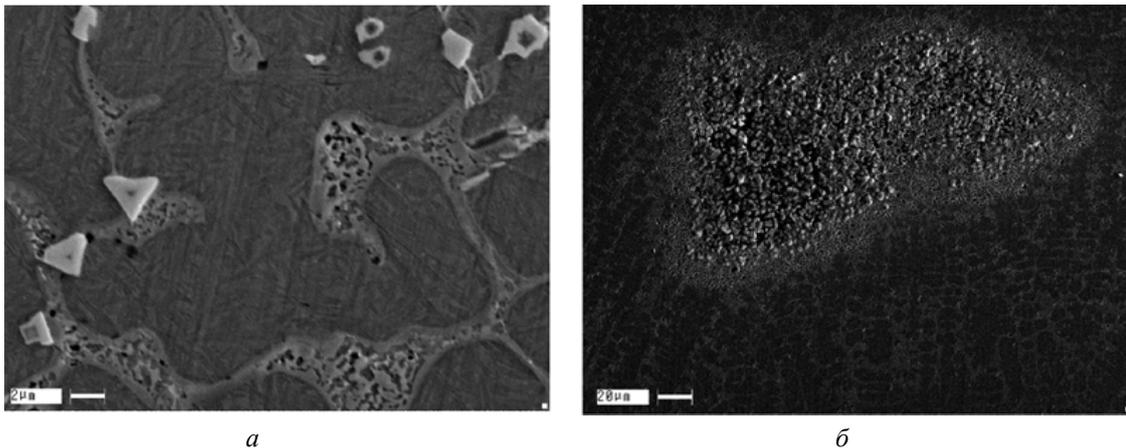


Рис. 3. Микроструктура покрытия после электронно-лучевого оплавления порошковой смеси ВК6 на поверхности стали 20

дендритная структура с распределенными в ней карбидными частицами (рис. 3, а).

Установлено, что независимо от режимов электронно-лучевого оплавления происходит интенсивное растворение карбидной фазы с образованием карбидов $(Fe, W)_6C$ и дендритных колоний $Fe-(Fe, W)_6C$. Размер структурных составляющих эвтектики находится в диапазоне от 0,2 до 0,4 мкм. Микротвердость полученных покрытий соизмерима с микротвердостью про-

мышленного твердого сплава ВК6 и составляет 12 000 МПа. Высокие значения микротвердости, вероятно, обусловлены мелким размером компонентов эвтектики и твердорастворным упрочнением материала связи покрытия с образованием мелкодисперсной мартенситной структуры.

На границе раздела между покрытием и основным металлом обнаружены зоны с размерами от нескольких десятков до 500 мкм, представляю-

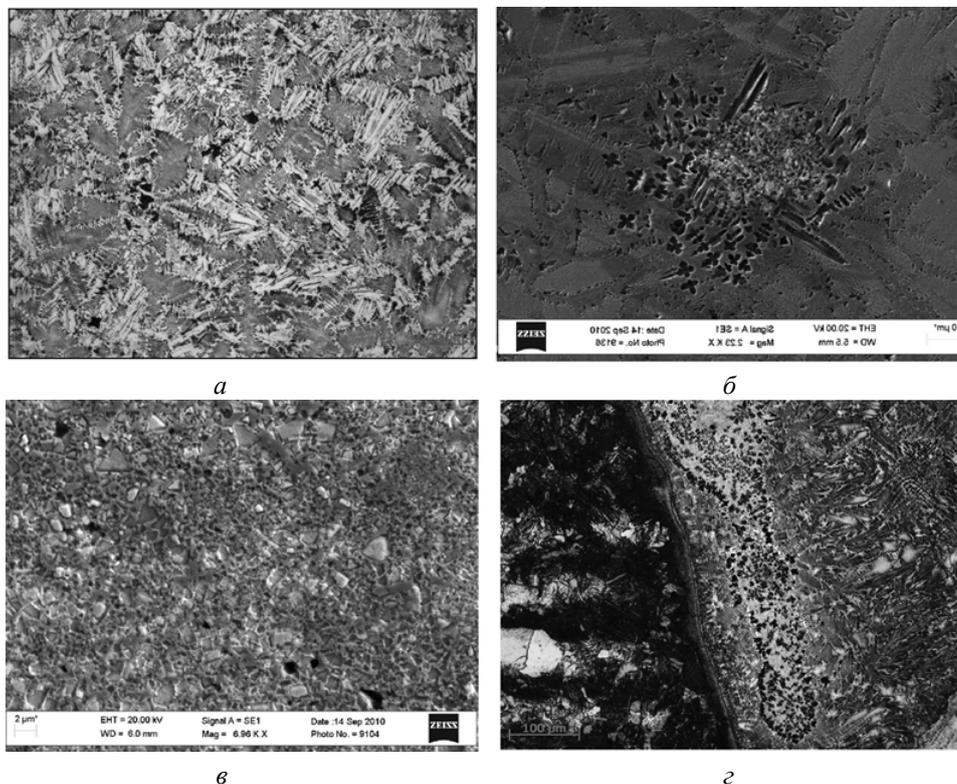


Рис. 4. Микроструктура детонационного покрытия ВК6 после лазерного оплавления

щие собой скопления карбидных частиц WC (размером до 1 мкм) и $(Fe,W)_6C$ (размером 3...5 мкм), рис. 3, б. Значения микротвердости скоплений составляют 24 300 МПа, что значительно превышает микротвердость промышленных твердых сплавов. Рентгеноструктурным анализом оплавленных образцов было установлено присутствие карбида $(Fe,W)_6C$, α -Fe и WC.

Металлографические исследования покрытий, полученных на стали 20 после лазерного оплавления при различных мощностях лазерного луча (от 1,7 до 2,8 кВт), выявили сложный состав поверхностного слоя (рис. 4). В структуре поверхностного слоя можно выделить: области покрытия, имеющие дендритное строение; участки покрытия, имеющие в своем составе частицы карбида вольфрама и включения двойных карбидов $(Fe,W)_6C$; закаленную структуру стали 20; исходную структуру стали 20.

Замечено, что увеличение мощности лазерного луча способствует увеличению объема расплавленного металла, что способствует увеличению области, имеющей дендритное строение. Кроме того, на границе с покрытием присутствует науглероженная область, которая вследствие интенсивного отвода тепла в процессе обработки претерпела мартенситное превращение.

Структурные изменения в процессе лазерного оплавления аналогичны изменениям, имеющим место при спекании в вакуумной печи. Отличительной особенностью является то, что минимизация времени спекания приводит к значительному уменьшению размеров дендритных колоний, а также образующихся частиц карбидов

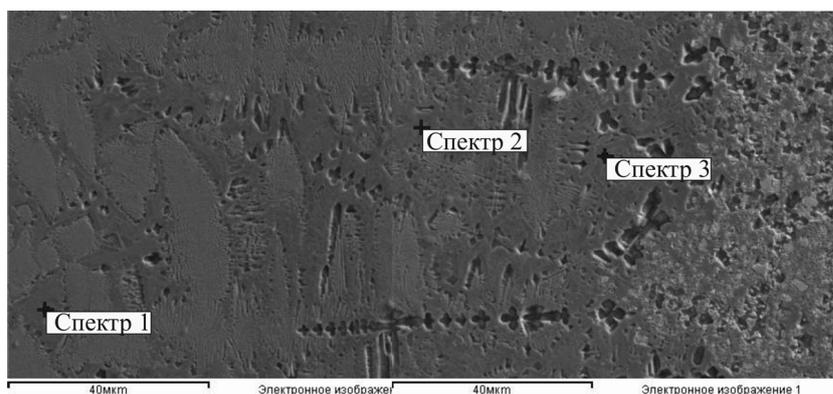


Рис. 5. Микроструктура детонационного покрытия после оплавления лазерным лучом

$(Fe,W)_6C$. Например, размер дендритных колоний эвтектики Fe – $(Fe,W)_6C$ при спекании в вакуумной печи лежит в диапазоне 250...600 мкм, а при спекании лазерным лучом – 20...50 мкм.

Образование большого количества структурных элементов связано с неравномерным распределением вольфрама и углерода в различных областях покрытия. В местах с большими концентрациями вольфрама и углерода двухфазная структура «WC-связка» сохраняется. Уменьшение содержания углерода приводит к появлению карбидов $(Fe,W)_6C$ и скелетообразных дендритов. Незначительное уменьшение концентрации вольфрама приводит к преобладанию Fe в составе эвтектики. Дальнейшее уменьшение количества вольфрама делает присутствие $(Fe,W)_6C$ в составе эвтектики незначительным. Подтверждением данного предположения могут выступать результаты определения концентрации вольфрама, углерода и железа в материале связки покрытия (см. рис. 5 и таблицу).

Измерения микротвердости в поперечном сечении полученных композиций показали, что значения микротвердости находятся примерно

Содержание химических элементов в материале связки покрытия (к рис. 5)

Элемент	Спектр 1		Спектр 2		Спектр 3	
	весовой %	атомный %	весовой %	атомный %	весовой %	атомный %
C	5,14	21,62	7,69	30,70	8,04	33,61
Fe	76,92	69,54	71,84	61,65	62,19	55,91
Co	6,72	5,76	4,19	3,41	4,06	3,46
W	11,21	3,08	16,28	4,24	25,72	7,02
Итого	100,00		100,00		100,00	

на одном уровне и составляют $\approx 14\ 000$ МПа и практически не зависят от мощности лазерного излучения. В структуре покрытия наибольшими значениями микротвердости обладают участки, представляющие собой скопления частиц карбида вольфрама и двойных карбидов $(\text{Fe,W})_6\text{C}$. Микротвердость указанных областей находится в пределах $17\ 000\dots 18\ 000$ МПа.

Выводы

1. Методом рентгено-фазового анализа определен состав вольфрамокобальтовой порошковой смеси ВК6 при температурах 20, 400, 600, 800, 1000 и 1200 °С. По полученным результатам можно проследить эволюцию фазового состава порошковой смеси ВК6 при повышении температуры. При температурах до 600 °С происходит взаимодействие Со и WC с образованием химического соединения $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$. Повышение температуры до 1000 °С приводит к образованию соединения $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ взамен $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$. Карбид $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ устойчив до температур жидкофазного спекания $1300\dots 1350$ °С.

2. Технология электронно-лучевого оплавления вольфрамокобальтовых покрытий существенно уменьшает время жидкофазного спекания, что приводит к уменьшению размера карбидов $(\text{Fe,W})_6\text{C}$ до $3\dots 5$ мкм. В переходном слое между покрытием и основным металлом присутствуют карбидные скопления размером

от 50 до 500 мкм, микротвердость которых находится в диапазоне $24\ 000\dots 27\ 000$ МПа.

3. В процессе лазерного оплавления вольфрамокобальтовой порошковой смеси на поверхности стали 20 происходит растворение частиц карбида вольфрама с образованием дендритных колоний эвтектики Fe – $(\text{Fe,W})_6\text{C}$. Размер образующихся в процессе лазерного оплавления частиц соединения $(\text{Fe,W})_6\text{C}$ составляет $1\dots 3$ мкм, а эвтектических колоний Fe – $(\text{Fe,W})_6\text{C}$ – $20\dots 50$ мкм.

4. Микротвердость покрытий, полученных методом лазерного оплавления при различной мощности лазерного излучения (1,7; 2; 2,2; 2,4; 2,6 и 2,8 кВт), примерно одинакова и составляет $\approx 14\ 000$ МПа. В покрытии присутствуют области, представляющие собой скопления частиц карбида вольфрама и $(\text{Fe,W})_6\text{C}$. Микротвердость этих участков составляет $17\ 000\dots 18\ 000$ МПа.

Список литературы

1. Третьяков В.И. Металлокерамические твердые сплавы. Физико-химические основы производства, свойства и области применения [Текст] / В.И. Третьяков. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 592 с.
2. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 2. Даффа – Меди / редкол.: И.Л. Кнунянц (гл. ред.) и др. – М.: Сов. энцикл., 1990. – 671 с.
3. Тюрин А.Г. Исследование особенностей формирования твердосплавных покрытий на поверхности технического железа // Физическая мезомеханика. – Т. 7., Ч. 2. – 2004. – С. 209–211.

Study of structure formation features of WC-Co coatings obtained by melting with use of high-energy sources

A.G. Tyurin, A.I. Smirnov, I.Yu. Rezanov,
A.A. Razumakov, D.S. Terentiev

Phase composition of WC-Co powder mixture VK6 at 20, 400, 600, 800, 1000 and 1200 °С is investigated in the paper. It was established that during heating in the powder mixture VK6 some physico-chemical interactions take place, accompanied by the change of phase composition. The result of such interaction is formation of $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ phase, which is stable up to the temperatures of liquid phase appearance. The results of metallographic studies of the structure WC-Co coatings obtained with the use of laser and air electron beam treatments are given. It is shown that interaction degree between hardening phase (WC) and basic metal (Fe) is determined by the rates of heating and cooling. The use of high-energy methods allows to decrease the size of newly-formed carbides $(\text{Fe,W})_6\text{C}$ from 50-100 μm (heating rate 1 °C/s) to 1-3 μm (heating rate ~ 850 °C/s).

Key words: WC-Co coatings, air electron beam treatment, laser treatment