

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ ОСНОВНОГО МЕТАЛЛА

В.Г. Буров, А.Г. Тюрин, А.А. Батаев, С.В. Веселов,
И.А. Батаев (*г. Новосибирск, Россия*)

Использование вольфрамокобальтовых твердых сплавов в качестве износостойких покрытий на деталях машин и инструменте имеет более чем двадцатилетнюю историю. Сфера их применения ограничена в связи с нерешенностью ряда технологических проблем. Хорошее качество твердого сплава можно получить, используя жидкофазное спекание. Однако наличие жидкой фазы в процессе спекания обеспечивает высокую диффузионную подвижность химических элементов на поверхности раздела, что приводит к растворению упрочняющего компонента покрытия или образованию химических соединений, отрицательно влияющих на механические свойства поверхностного слоя. В процессе спекания формируется переходная зона, фазовый состав, структура и свойства которой определяют работоспособность всего сформированного поверхностного слоя. Наличие переходной зоны может положительно сказываться на перераспределении напряжений в поверхностном слое, возникающих вследствие разницы в коэффициентах термического линейного расширения покрытия и основного металла. С другой стороны, переходная зона, если она содержит хрупкие химические соединения, ответственна за зарождение и распространение трещин в процессе формирования поверхностного слоя с покрытием, или при эксплуатации.

Проведены исследования, ориентированные на управление структурой, фазовым составом и свойствами поверхностного слоя (покрытия и переходной зоны), формируемого в результате жидкофазного спекания вольфрамокобальтовой порошковой смеси на поверхностях изделий из углеродистых сталей посредством изменений химического состава поверхностного слоя основного металла. Изучены условия формирования поверхностного слоя с вольфрамокобальтовым покрытием, позволяющие обеспечить физико-химическую совместимость компонентов покрытия и основного металла и влияние химического состава и структуры основного металла на состав и структуру поверхностного слоя с покрытием.

Экспериментальные исследования проводились на образцах из технического железа, инструментальных и конструкционных сталей, а также на образцах из этих же сталей после цементации или борирования. На

стальные пластины толщиной 5 мм наносилась порошковая смесь ВК6 или ВК8. В качестве средств доставки частиц порошковой смеси на покрываемую поверхность использовали шликерное литье и электрофоретическое осаждение. Спекание осадка проводилось в вакуумной печи при температуре появления жидкой фазы. Скорость нагрева изменялась от 0,5 до 1,5 °С/с, время выдержки при температуре спекания изменялось от 10 секунд до 10 минут, средняя скорость охлаждения – 0,5 °С/с.

Особый интерес представляет исследование процесса взаимодействия частиц карбида вольфрама с железом основного металла, поскольку именно при данном взаимодействии возможно исчезновение частиц WC с образованием хрупкой фазы Fe_xW_yC . Расчет энергии Гиббса проведен для реакций $2Fe-4WC=Fe_2W_4C+3C$ и $4Fe-2WC=Fe_4W_2C+C$ в диапазоне температур от 298 до 2000 К. Результаты анализа показывают, что взаимодействие частиц WC и Fe с образованием карбидов Fe_4W_2C и Fe_2W_4C термодинамически возможно при температурах выше 870 и 1125 К.

При охлаждении возможно протекание реакции в обратном направлении. Экспериментальные исследования показывают, что в процессе нагрева вольфрамокобальтовой порошковой смеси на поверхности технического железа наблюдается стабильное появление жидкой фазы при температуре 1300 °С. Металлографические и дифрактометрические исследования фазового состава полученных композиций выявили четыре ярко выраженных характерных зоны (рисунок 1):

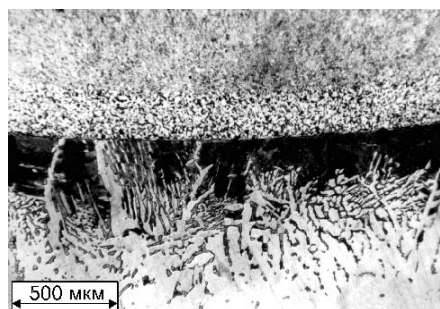


Рисунок 1 – Микроструктура композиции «техническое железо-покрытие ВК8 после спекания в присутствии жидкой фазы, 1300 °С, 30 с (покрытие сверху)

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ ОСНОВНОГО МЕТАЛЛА

- зона материала покрытия с исходными частицами карбида вольфрама, расположенными в матрице, содержащей кобальт и железо;
- зона крупных частиц сложного карбида вольфрама и железа;
- зона науглероженной области основного металла;
- зона исходной структуры технического железа.

Таким образом, в процессе спекания вольфрамокобальтовой порошковой смеси на железной основе при температурах выше 870 и 1125 К имеет место взаимодействие WC и Fe с образованием сложных карбидов и углерода. Диффузия углерода из покрытия в основной металл приводит к обеднению зоны химического взаимодействия углеродом. Это способствует сохранению частиц сложного карбида в переходном слое при охлаждении композиции до комнатных температур.

Частицы сложных карбидов при оплавлении порошковой смеси вырастают до больших размеров, их наличие в переходном слое существенно снижает прочность переходной зоны и, как следствие, приводит к снижению эксплуатационных характеристик.

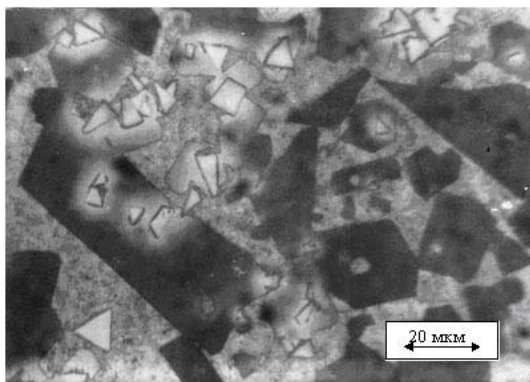


Рисунок 2 – Выделения сложных карбидов после спекания порошковой смеси BK8 на техническом железе

Рентгеноспектральный микроанализ и рентгеновская дифрактометрия свидетельствуют, что крупные карбидные частицы в переходном слое являются частицами химического соединения $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (рисунок 2). В материале связки переходного слоя обнаружено увеличенное содержание вольфрама по сравнению с материалом связки покрытия. Толщина слоя с увеличенным содержанием вольфрама составляет не менее 200 мкм и не более 2 мм (при разных режимах спекания).

Результаты термодинамического анализа и экспериментальных исследований показывают, что для управления структурой поверхностного слоя (покрытия и переходного слоя) необходимо контролировать скорость протекания химических реакций на границе раздела между спекаемой порошковой смесью и основным металлом. Технологические режимы (скорость нагрева до температуры появления жидкой фазы, время существования жидкой фазы, скорость охлаждения) не позволяют исключить нежелательного необратимого взаимодействия частиц карбида вольфрама с железом основного металла, по нашим оценкам смачивание частиц карбида вольфрама размером в один микrometer появившейся жидкой фазой происходит за время менее 10^{-3} с. Такие режимы трудно осуществимы в реальных технологических установках.

В качестве пути управления фазовым составом и структурой поверхностного слоя с твердосплавным покрытием выбрано изменение химического состава стальной основы посредством химико-термической обработки – цементации и борирования.

Цементация поверхностного слоя основного металла в течение 6 часов при температуре 1100 °С повышает содержание углерода до 1,63 % и позволяет в последующем исключить образование сложного карбида в переходном слое формируемого поверхностного слоя с твердосплавным покрытием.

Предварительное борирование поверхностного слоя основного металла позволяет снизить температуру устойчивого появления жидкой фазы с 1300 °С до 1175 °С за счет образования эвтектики Fe – Fe_2B . Сформированные покрытия имеют структуру твердого сплава с наличием частиц карбида вольфрама. Минимальная толщина переходного слоя, полученного на борированной стали 45 составляет 20 мкм. Степень насыщения поверхностного слоя стали бором и режимы спекания позволяют регулировать толщину переходного слоя. Поверхностный слой имеет структуру твердого сплава, расположенного на развитом переходном слое, позволяющем проводить термическую обработку с целью улучшения структуры и свойств основного металла.

Изменение температуры предварительного борирования основного металла с 850 °С до 1000 °С приводит к изменению значений микротвердости от 11700 МПа до 15600 МПа. Последующая термическая обработка стали 45 с покрытием позволяет изменять

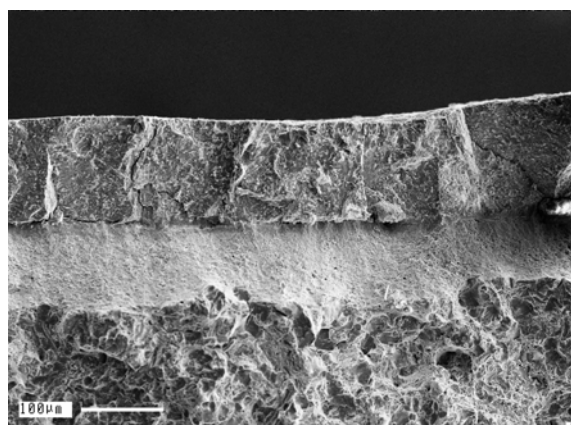
микротвердость основного металла в интервале от 5500 МПа до 7000 МПа, не изменяя структуры и микротвердости покрытия.

Испытания на абразивную износостойкость образцов с покрытиями при изнашивании о закрепленные частицы абразива выявили повышение относительной износостойкости покрытия с повышением температуры предварительного борирования основного металла.

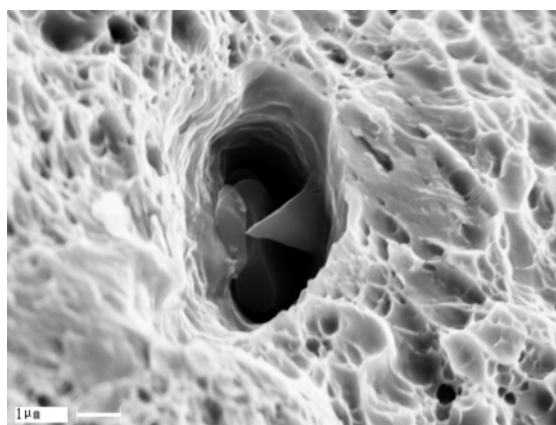
Фрактографические исследования изломов композиций, полученных жидкофазным спеканием порошковой смеси ВК6 на стали 45 после борирования при температурах 850-1000 °С, свидетельствуют о хрупком разрушении основного металла в виде скола с ярко выраженным ручьистым изломом. Термическая обработка композиции повышает долю пластической составляющей в изломе основного металла, что позволяет повысить ударную вязкость в 1,5 раза.

Переходный слой имеет вязкий излом (рисунок 3). Проведение испытаний по определению показателей циклической трещиностойкости образцов с вольфрамокобальтовыми покрытиями, полученными на стали 45, показали, что увеличение температуры предварительного борирования основного металла с 850 до 1000 °С приводит к снижению порогового значения коэффициента интенсивности напряжений от 12,5 до 7,6 МПа*м^{1/2}.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод об эффективности применения химико-термической обработки с целью управления составом, структурой и свойствами композиции «сталь-металлокерамическое твердосплавное покрытие» и разработать технологические рекомендации по упрочнению поверхностей деталей машин и инструментов.



а



б

Рисунок 3 – Фрактограмма излома композиции, полученной в результате спекания порошковой смеси ВК8 на борированной стали 45 после закалки и отжига при 300 °С; а) покрытие сверху, б – переходная зона