

# МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА НАНОДИСПЕРСНЫМИ КАРБИДАМИ ВОЛЬФРАМА

Трошков А.С.

Волгоградский государственный технический университет  
г. Волгоград

Сварные швы, как и износостойкий наплавленный металл, имеют крупнозернистую структуру литых сплавов, что в процессе жесткого термомеханического цикла сварки способствует образованию горячих и холодных трещин, а также обуславливает снижение ударной вязкости металла, особенно в условиях работы сварных конструкций при отрицательных температурах и циклически изменяющихся напряжениях. Известные металлургические и технологические приемы, обеспечивая измельчение структуры, дают возможность повысить сварочно-технологические свойства швов. Один из них заключается в измельчении структурных составляющих наплавленного металла путем введения в сварочные материалы, а также непосредственно в сварочную ванну большого количества (20 масс. %) макро- и микрочастиц тугоплавких соединений. Диспергирование таким способом структуры металлы влияет на его прочность, пластичность, твердость, износостойкость и другие свойства [1, 2, 3].

Введение в расплав стали нанодисперсных металлических и неметаллических порошков, обладающих уникальными физико-химическими и механическими свойствами, существенно отличающимися от свойств макро- и микропорошков того же химического состава, способствует модифицированию металла, вызывает перераспределение вредных примесей между границами и объемами зерен, размер которых уменьшается, что обуславливает повышение предела текучести, прочности, пластичности и деформируемости стали, а также приводит к снижению коэффициента трения [4, 5].

В сварочных процессах температура в зоне действия источника тепла превышает температуру плавления многих тугоплавких нанодисперсных соединений, что приводит к их диссоциации и последующему растворению продуктов в расплаве сварочной ванны. В связи с этим большинство исследований [6-11] посвящено изучению влияния на свойства сплавов монокарбида WC, обладающего превосходной термической стабильностью, повышенными значениями модуля упругости и

меньшим коэффициентом термического расширения по сравнению с карбидами других металлов. Нестехиометрический карбид с кубической кристаллической решеткой WC(1-x) также обеспечивает стабильность карбидной фазы и тонкозернистую структуру металла, способствует повышению его твердости и износостойкости и влияет на увеличение стабильности их значений в различных микрообъемах сплава [6, 7].

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния малых количеств (до 0,2 % масс.) нанодисперсного порошка карбида WC на формирование структуры наплавленного металла.

В качестве нанодисперсного компонента использовали порошок карбида вольфрама WC, полученный по плазмохимической технологии, разработанной в ИМЕТ при восстановлении триоксида вольфрама в потоке водородсодержащей плазмы электродугового плазмотрона с получением наноразмерной многокомпонентной композиции системы W-C и ее последующей термохимической обработкой [12]. Порошок имеет удельную поверхность 7 м<sup>2</sup>/г и состоит из частиц монокарбида вольфрама WC с размером менее 0,1 мкм.

Материалом, транспортирующим нанодисперсный порошок, служил порошок никеля (99,9 % Ni) с размером частиц 50...80 мкм, в которые внедряли карбиды вольфрама путем их совместной обработки в планетарной мельнице. В результате получали никелевые гранулы, в которых содержалось около 30 масс. % нанокарбидов.

Никелекарбидные гранулы вводили в порошковую проволоку, оболочку которой изготавливали из никеля марки НП-2. Смесь таких гранул со связующим калий-натриевым жидким стеклом наносили тонким слоем на покрытия электродов. Использовали электроды марок ОК 43.32 – рутилового типа, предназначенные для сварки низкоуглеродистых сталей (ESAB Group (UK) Limited) и UTP 67 S – основного типа, использующиеся для наплавки износостойкого сплава (UTP Swissmaterial GmbH). Эти электроды соответственно обеспечивают химический состав

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА НАНОДИСПЕРСНЫМИ КАРБИДАМИ ВОЛЬФРАМА

наплавленного металла (масс. %) С – 0,07; Si – 0,4; Mn – 0,5 и С – 0,5; Cr – 9,0; Si – 3,0; Mn – 0,5, железо – основа, а примеси – остальное. Также наносили покрытие, содержащее никелекарбидные гранулы на поверхность стержней диаметром 2 мм, изготовленных из проволоки марки Св-06Х19Н9Т. Экспериментальные наплавки производили на сталь 20.

Исследовали несколько процессов наплавки: дуговую наплавку покрытым электродом с формированием однослойного валика, дуговую наплавку в гелии неплавящимся электродом с подачей порошковой проволоки и покрытых стержней в низкотемпературную часть сварочной ванны, а также электрошлаковую наплавку с использованием флюса АНФ-6 и экспериментальной порошковой проволоки, которую применяли как в виде плавящегося электрода, так и в качестве присадочного электронейтрального материала.

Структуру, микроморфологию, элементный состав наплавленного металла и неметаллических включений изучали с помощью оптической (цифровой микроскоп Axiovert 40 MAT) и электронной микроскопии (растровый масс-спектрометр с автоэмиссионным катодом JEOL JSM 6700F с приставкой для энергодисперсионного спектрометрического анализа, сканирующий зондовый микроскоп Solver Pro). Содержание и распределение легирующих элементов в структурных составляющих определяли при сканировании (JSM 6700F) шлифов в локальном (1...3 мкм<sup>3</sup>) поверхностном объеме металла на глубине до 2 мкм в режиме использования сигналов вторичных электронов. Металлографические исследования выполняли по известным методикам на шлифах, вырезанных в продольных и поперечных направлениях.

Выполненными исследованиями установлено, что наплавленный металл, полученный электрошлаковой наплавкой электродной и присадочной проволокой, характеризуется крупнозернистой структурой  $\gamma$ -никелевого твердого раствора, в котором равномерно распределены оплавившиеся никелевые гранулы с размером 30-50 мкм (рисунок 1, а). В твердом растворе имеются многочисленные дисперсные (1-2 мкм) выделения вторичных карбидов WC и W<sub>2</sub>C, а так же небольшое количество карбидной эвтектики WC + W<sub>2</sub>C, расположенной по границам зерен (рисунок 1, б). Такая морфология карбидных выделений способствует формированию композитной структуры металла.

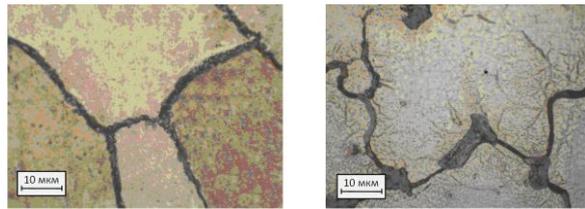


Рисунок 1 – Исходная структура металла, наплавленного ЭШН порошковой проволокой (x200) и (x1000) – (а) и – той же проволокой, но с шихтой, содержащей нанокарбиды вольфрама (x200) и (x1000) – (б).

Структура металла, наплавленного покрытыми электродами марки ОК 43.32, в исходном состоянии представляет собой феррито-перлитную смесь (рисунок 2, а). Введение никеля и нанокарбидов вольфрама приводит к трансформации структуры металла в модифицированный субдисперсный твердый раствор на основе  $\alpha$ -Fe с остаточным аустенитом, расположенным по границам зерен (рисунок 2, б). Количество неметаллических включений, которые прежде имели произвольные очертания и были неравномерно распределены в металле (рисунок 3, а), сократилось на 15-20 %. Оставшиеся включения распределены более равномерно и имеют глобулярную форму (рисунок 3, б). Такая структура металла должна способствовать повышению его пластических свойств и надежности в условиях отрицательных температур и циклического нагружения.

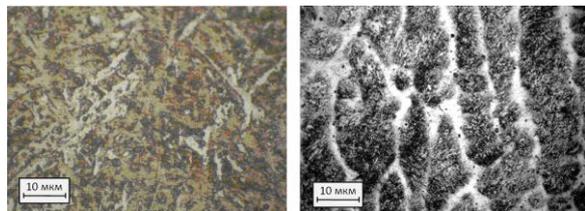


Рисунок 2 – Исходная структура металла, наплавленного электродом ОК 43.32 (x1000) – (а) и – тем же электродом, но содержащим нанокарбиды в покрытии (x1000) – (б)

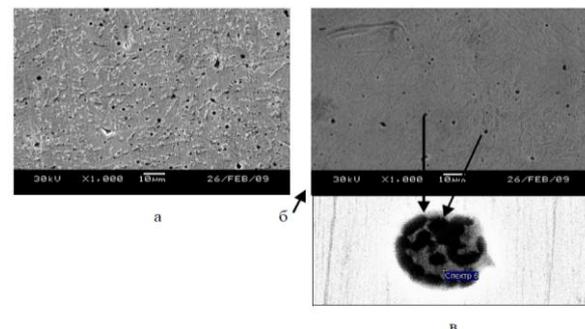


Рисунок 3 – Неметаллические включения в металле, наплавленном электродом ОК 43.32 без нанопорошка (а) и с порошком карбидов

вольфрама в покрытии (б). Вид неметаллического включения (x25) – (в)

Вольфрам, как и никель, распределены в металле относительно равномерно (рис. 4, а). При сканировании поверхности шлифа с помощью зондового микроскопа выявлено, что наночастицы карбидов вольфрама в металле расположены довольно плотно (рис. 4, в). Расстояние между ними составляет около 50-80 нм. Однако зондирование металла в локальных (1-2 мкм) поверхностных микрообъемах выявило некоторую неоднородность в распределении вольфрама и никеля (рис. 4, б). Такой характер гетерогенного распределения основных легирующих элементов можно объяснить большой химической и физической неоднородностью исходных гранул никеля, содержащих различное количество наночастиц карбидов, химический состав которых также различен. Изменение структуры и химического состава металла привело к увеличению его твердости на 23...25 % (табл. 1), однако износостойкость в условиях изнашивания абразивом не изменилась, что связано, вероятно, с наличием аустенита в структуре сплава.

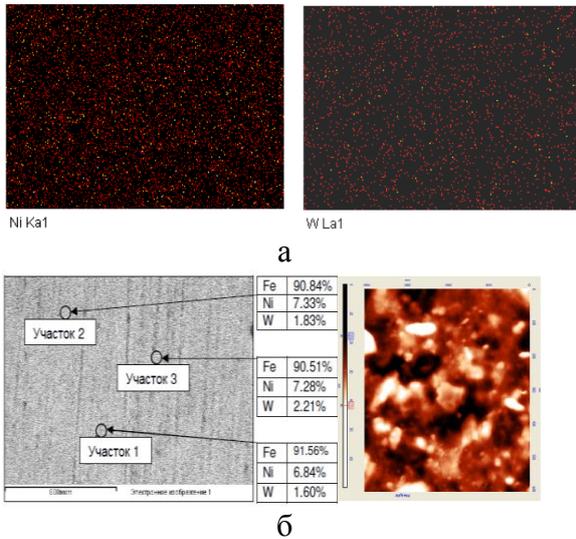


Рисунок 4 – Распределение никеля и вольфрама в наплавленном металле (а) и в его поверхностных микрообъемах (б); изображение (600x400 нм) поверхности наплавленного металла на основе никеля, содержащего наночастицы карбидов вольфрама – (в), (наплавка электродом ОК 43.32)

В результате исследования структуры металла, наплавленного электродом УТР 67 S с легирующим покрытием, установлено, что существенных изменений его структуры и твердости не произошло (рис. 5, табл. 1). Такой эффект можно объяснить особенностями

сложных и малоизученных процессов диффузии углерода, протекающих в металле при наличии в нем наночастиц карбидов. Для их раскрытия и описания необходимы более глубокие исследования систем, содержащих углерод, карбидообразующие элементы и нанодисперсные тугоплавкие карбиды с целью выявления природы физико-химического взаимодействия компонентов и установления их влияния на свойства, в том числе и на износостойкость наплавленного металла.

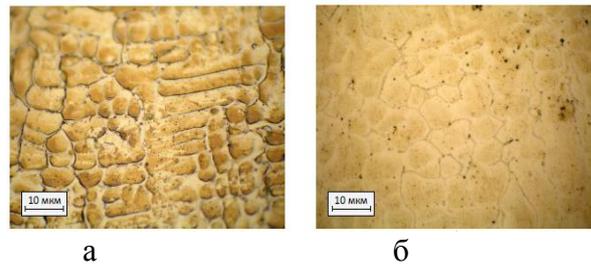


Рисунок 5 – Структура металла (x1000), наплавленного электродом УТР 67 S в исходном состоянии – (а) и с введенными в его покрытие наночастицами вольфрама – (б)

Таблица 1. Влияние введения WC на твердость наплавленного металла

Способы наплавки	Твердость, HRB	
	Не модифицированный наплавленный металл	Наплавленный металл модифицированный нанодисперсным и WC
Электрошлаковая	65	63
Дуговая покрытым электродом УТР 67 S	69	72
Дуговая покрытым электродом ОК 43.32	71	92
Дуговая в гелии с присадкой порошковой проволокой	42	60

При исследовании образцов металла, наплавленного в гелии с использованием неплавящегося электрода, установлено, что в случае подачи в реакцию зону сварки присадочной порошковой проволоки, а также – стержня с покрытием, структура металла трансформируется из исходной (аустенитной) в аустенитно-карбидную. В ней располагаются крупные оплавленные никелевые гранулы, содержащие наночастицы вольфрама (рис. 6). Достаточно мелкие гранулы в процессе наплавки растворяются, с последующим вы-

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА НАНОДИСПЕРСНЫМИ КАРБИДАМИ ВОЛЬФРАМА

делением из твердого раствора микрокарбидов вольфрама. Таким образом, формируется композиционная структура, дисперсность которой в сравнении с исходным состоянием, существенно не изменяется.

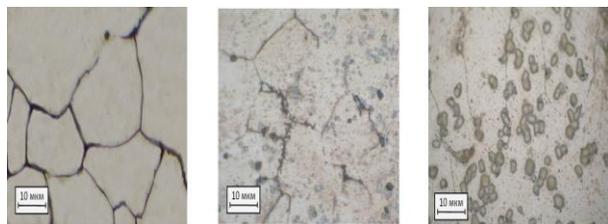


Рисунок 6 – Структуры металла (x1000), наплавленного с использованием дугового процесса в гелии с неплавящимся электродом и подачей порошковой проволоки без нанокарбидов в шихте (а), порошковой проволокой с нанокарбидами (б) и подачей стержня, в покрытие которого введены нанокарбиды вольфрама (в)

Создание нового поколения сварочных и наплавочных материалов: покрытых электродов, порошковых проволок и проволок сплошного сечения с улучшенными сварочно-технологическими свойствами, обеспечивающих конкурентоспособность с лучшими мировыми аналогами.

Большой экономический эффект будет достигаться за счет повышения качества и надежности новых сварочных материалов при минимальном содержании в них наноразмерных металлических порошков металлов и их химических соединений.

### Выводы

1. Из рассмотренных способов введения нанодисперсных карбидов вольфрама в расплав сварочной ванны наиболее эффективным является прием, заключающийся в расположении карбидов в тонком поверхностном слое покрытия сварочных электродов.

2. Установлено, что в процессе сварки низкоуглеродистыми электродами с рутиловым типом покрытия нанодисперсные карбиды вольфрама, минуя высокотемпературную (до 8 тыс. °С) область реакционной зоны, не растворяясь в расплаве сварочной ванны, переходят в наплавленный металл, осуществляя его модифицирование.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Опарин, Л. Н. Свойства металла, наплавленного электродуговым способом с подачей присадочного порошка в сварочную ванну / Л. Н.

- Опарин // Наплавленный металл. Состав, структура, свойства : Сб. науч. тр., Киев : ИЭС им. Патона НАН Украины, 1992. – С.85-86
2. Kivineva, E. I. Particulate – reinforced metal matrix composite as a weld deposit / E. I. Kivineva, D. L. Olson, D. K. Maltok // *Welding Journal*. – 1995. – N 3. – P. 83-92
3. Вайнерман, А. Е. Аргонодуговая наплавка порошков на основе карбида вольфрама на сталь для получения износостойких покрытий / А. Е. Вайнерман, Н. В. Беляев // *Вопросы материаловедения*. – 2002. – № 2. – С. 43-46
4. Упрочнение металлических, полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками плазмохимического синтеза / М. Ф. Жуков [и др.] // *Низкотемпературная плазма*, Т. 14 : Сб. науч. тр., Новосибирск : Наука. Сибирская издательская фирма РАН. – 1999. – 312 с.
5. Комшуков, В. П. Модифицирование металла нанопорошковыми инокуляторами в кристаллизаторе сортовой машины непрерывного литья заготовок. Теоретическое обоснование / В. П. Комшуков, А. Н. Черепанов, Е. В. Протопопов // *Известия ВУЗов. Черная металлургия*. – 2008. – № 8. – С. 10-11
6. Курлов, А. С. Магнитная восприимчивость и термическая стабильность размера частиц нанокристаллического карбида вольфрама WC / А. С. Курлов, С. З. Назарова, А. И. Гусев // *Физика твердого тела*. – 2007. – Т. 49, № 9. – С. 1697-1703
7. Курлов, А. С. Фазовые равновесия в системе W-C и карбиды вольфрама / А. С. Курлов, А. И. Гусев // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75, № 7. – С. 687-700
8. Tribological properties of nanostructured and conventional WC-Co coatings deposited by plasma spraying / Y. Zhu [and others] // *Thin Solid Films*. – 2001. – № 388. – P. 277-282
9. Модификация твердого сплава BK8 присадкой нанопорошка карбида вольфрама / Н. И. Борисенко [и др.] // *Металлы*. – 2003. – № 4. – С. 30-31
10. Influence of WC particle behavior on the wear resistance properties of Ni-WC composite coatings / P. Wu [and others] // *Wear*. – 2004. – N 1-2. – P. 142-147
11. Процессы формирования, структура и свойства электроискровых покрытий на армко-железе, полученных при применении наноструктурного электродов WC-Co / Е. А. Левашов [и др.] // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2007. – № 1. – С. 41-52.
12. Патент РФ № 2349424, 2009 г. Благовещенский Ю. В., Алексеев Н. В., Самохин А. В., Мельник Ю. И., Цветков Ю. В., Корнев С. А. Способ получения порошков на основе карбида вольфрама.