

НАПЛАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА

А. П. ЖУДРА

ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ. 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Представлены материалы для наплавки композиционных сплавов на базе карбидов вольфрамов. Дано краткое описание технологии получения специальных наплавочных твердых сплавов типа ВК, макрокристаллического карбида вольфрама, плавящего карбида вольфрама $WC+W_2C$ с дроблеными, оплавленными и сферическими гранулами. Описана схема процесса и установка для термоцентробежного распыления слитков тугоплавких соединений с использованием в качестве источника нагрева плазменной дуги. Представлены сравнительные данные по твердости, химическому и стехиометрическому составам гранул карбида вольфрама, полученных по различным технологиям. Показаны макро-структуры композиционных слоев, полученных методом плазменно-порошковой наплавки. Дана схема и макро-структура слоя, полученного методом индукционной печной пропитки. Представлены промышленные марки порошков плавящихся карбидов вольфрама в сферических гранулах и основные марки ленточного релита. Библиогр. 22, табл. 3, рис. 8.

Ключевые слова: карбиды вольфрама, релит, композиционные сплавы, наплавка, сферические гранулы, ацетилено-кислородная наплавка, плазменная наплавка, термоцентробежное распыление, ленточный релит

Высокая износостойкость наплавленных композиционных сплавов с металлической матрицей, упрочненной карбидами вольфрама, обуславливает их широкое применение для защиты оборудования от различных видов интенсивного износа. Прежде всего это связано с уникальными свойствами армирующей фазы таких сплавов — карбидами вольфрама. Самый распространенный в промышленности монокарбид вольфрама WC со стехиометрией 6,13 % C . Он отличается высокой твердостью HV 2200, прочностью на сжатие 5...7 ГПа и модулем упругости 700 ГПа, при этом сохраняет механические свойства в широком диапазоне температур, стоек к фрикционной коррозии и способен образовывать прочную связь с металлами [1, 2]. Карбид вольфрама значительно тверже и работает намного лучше в условиях износа и коррозии при высоких ударных нагрузках, чем мартенсит, карбиды железа и хрома. Его широко используют при производстве ряда марок сталей, а в наплавке при производстве порошковых проволочек, лент и электродов.

Кроме того, монокарбид WC — основной компонент спеченных твердых сплавов типа ВК, получаемых методом порошковой металлургии. Фирмы «Sulzer Metko WOKA GmbH», «H.C. Starck GmbH», «C&M Technologies GmbH», «DURUM VERSCHLEISS-SCHUTZ GmbH» (Германия), «REED TOOL», «KENNAMETAL» (США), «Beijing Advanced Materials Co. BAM Ltd» (Китай), «Волгобурмаш» (Россия) и многие другие изготавливают специальные металлокерамические частицы типа ВК-6 овальной формы (рис. 1, а) для

упрочнения бурового инструмента [3, 4]. Процесс получения таких материалов заключается в длительном смешивании мелких частиц карбида с кобальтовой или никелевой связкой, предварительном низкотемпературном спекании под давлением, а затем окончательном спекании при температуре 1350...1600 °С в вакууме или атмосфере водорода. При этом усадка и уплотнение при спекании практически исключают пористость [5].

Карбид вольфрама иногда смешивают с другими твердыми карбидами для повышения их свойств. Например, карбид титана и карбиды тантала или ниобия используют для повышения химической и тепловой стабильности, а также для сохранения высокотемпературной твердости.

Объемная доля и размер частиц карбида может меняться в зависимости от требований, а в последние годы наблюдается тенденция к применению нанокристаллических карбидных частиц, которые эффективно сказываются на повышении износостойкости сплавов.

Многие фирмы рекомендуют для наплавки бурового инструмента, а также для упрочнения деталей горной и металлургической промышленности дробленые отходы металлокерамических сплавов типа ВК или ВН [3, 6]. Вследствие относительно высокой прочности такие материалы особенно важны в случаях, когда необходимо применение частиц размером от 1,5 мм и выше.

Последние годы фирмы «DURUM VERSCHLEISS-SCHUTZ GmbH», «Sulzer Metco WOKA GmbH» (Германия), «BAM» (Китай) и другие широко рекламируют так называемый макрокристаллический карбид вольфрама. Он представляет собой гранулированный порошок (рис. 1, б)

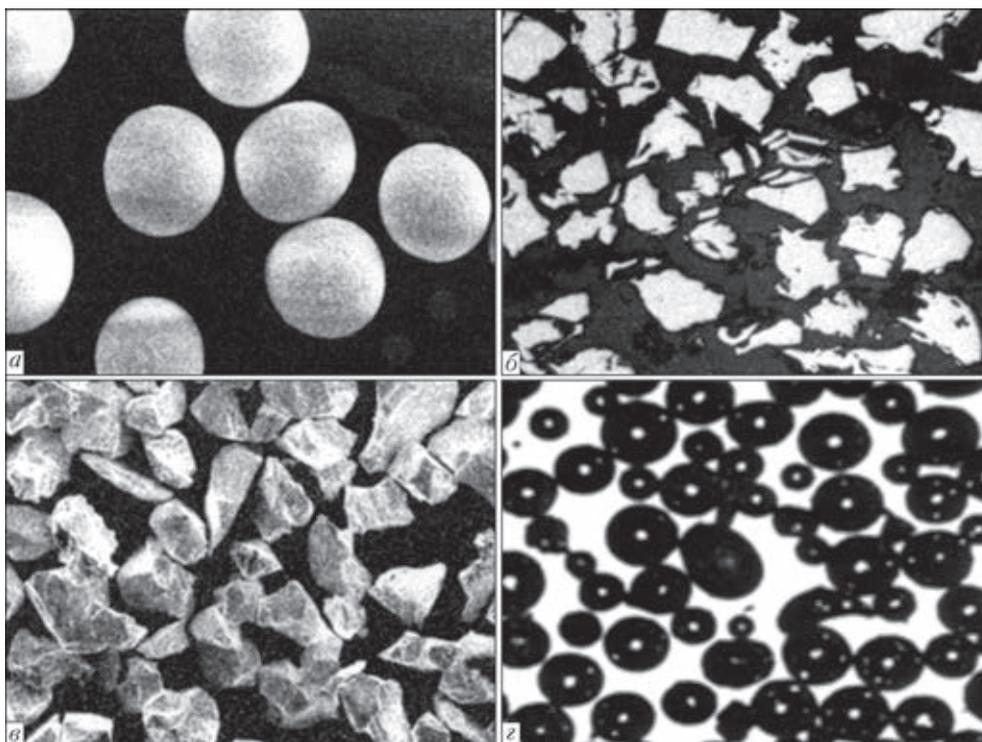


Рис. 1. Наплавочные материалы из карбидов вольфрама, полученные различными методами: *a* — гранулы сплава BK-6; *б* — макрокристаллический WC; *в* — дробленый плавный WC+W₂C; *г* — оплавленный WC+W₂C

с размером гранул преимущественно до 200 мкм, содержащий 6,13 % общего углерода, 0,03 % свободного углерода и до 0,15 % примесей, в основном железа [3, 4].

Макрокристаллический карбид вольфрама используют преимущественно для плазменно-порошковой наплавки в сочетании с матричным сплавом на базе никеля. Его применение наиболее перспективно в абразивных условиях с маленькими углами атаки и низкими поверхностными напряжениями. Все перечисленные материалы в большей или меньшей степени нашли свое применение в различных отраслях промышленности.

Однако на сегодня наиболее распространенным материалом в качестве армирующей фазы для получения высокоизносостойких композиционных слоев является плавный карбид вольфрама — релит (рис. 1, *г*). Это эвтектический сплав моно- и полукарбида вольфрама WC+W₂C с температурой плавления 2735 °С и микротвердостью в зависимости от производителя от HV 1000 до HV 2400 [1, 7].

Преимущественно литой карбид вольфрама используют в виде крупки, полученной в результате дробления слитков, выплавка которых осуществляется в печах сопротивления Таммана при температуре 3100 °С. После отсева по фракциям полученный порошок используют для плазменно-порошковой индукционной или печной наплавки. Для ацетилено-кислородной наплавки длительное время использовали так называе-

мый трубчато-зерновой релит, а в последние годы — ленточный.

Наряду с высокой твердостью и прочностью плавный карбид вольфрама имеет и ряд недостатков, связанных с технологией его получения. Значительная часть зерен отличается неоднородностью состава, имеет характерные дефекты литья, трещины и неравноосность. В конечном счете это негативно отражается на работоспособности наплавленных композиционных слоев. В связи с этим в мире идет постоянный поиск путей совершенствования этого материала.

Учитывая бурное развитие в последнее десятилетие процессов плазменно-порошковой наплавки важным фактором является сферическая форма частиц порошков, которая обеспечивает максимальную сыпучесть и соответственно стабильную работу дозирующих устройств. В свое время специалистами США и Канады [8–11] была разработана индукционно-плазменная технология получения сферических частиц плавного карбида вольфрама. Она заключается в оплавлении предварительно подготовленных дробленых зерен в процессе прохождения их через столб индукционной плазмы. В результате получают частицы сферической формы с сохраненным химическим составом (рис. 1, *г*). Во избежание потерь, обусловленных перегревом частиц и их последующим испарением, необходима тщательная оптимизация процессов плавления и сфероидизации, что влечет за собой создание дорогостоящих компьютерных программ. К недостаткам этой техноло-

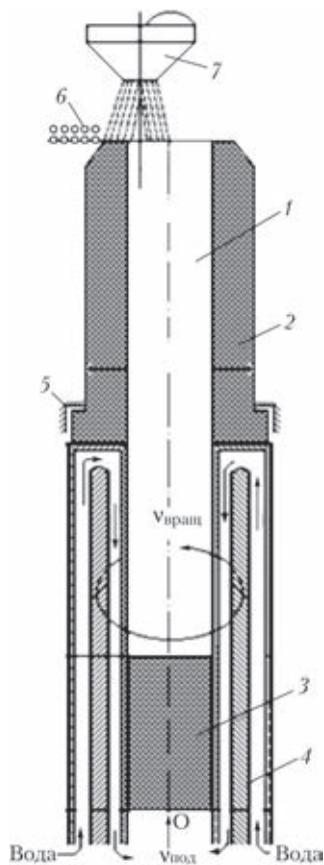


Рис. 2. Схема термоцентробежного распыления тугоплавких соединений с использованием в качестве источника нагрева плазменной дуги: 1 — распыляемый стержень; 2 — графитовая втулка; 3 — графитовый толкатель; 4 — водоохлаждаемый вал; 5 — узел соединения графитовой втулки с валом; 6 — капли жидкого металла; 7 — плазмотрон прямого действия

гии также следует отнести повышенные затраты электроэнергии, необходимость предварительного дробления слитков, большое количество отходов (несферических частиц) до 30 % и ограничение по размерам преимущественно до 200 мкм, что в значительной степени сужает области его применения.

В ИЭС им. Е. О. Патона была разработана и успешно реализована в промышленном масштабе технология термоцентробежного распыления слитков плавленного карбида вольфрама, которая позволяет получать порошок с частицами сферической формы размером от 50 до 1000 мкм [12, 13]. Схема процесса термоцентробежного распыления показана на рис. 2. При этом способе в вакуумной камере, заполненной инертным газом, оплавляется торец быстровращающейся заготовки и образующий расплав под действием центробежных сил срывается с периферии слитка и сфероидизируется в полете. Благодаря повторному переплаву усредняется химический состав сплава, снижается содержание свободного углерода и нежелательных примесей. На рис. 3 показана схе-

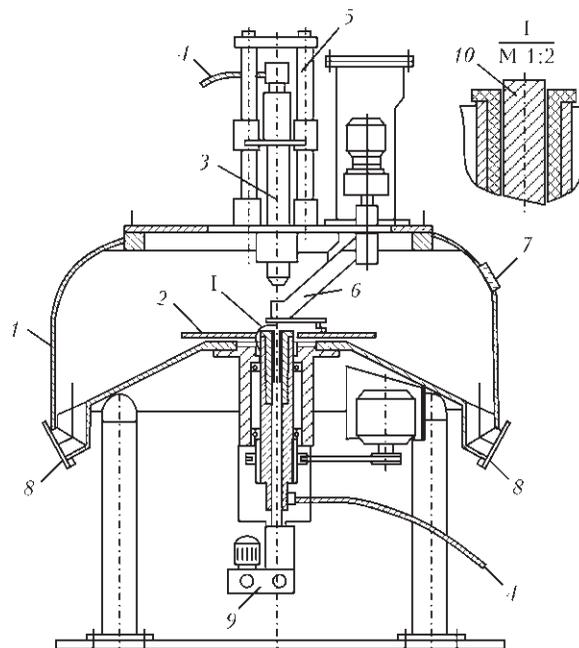


Рис. 3. Схема установки для распыления слитков: 1 — корпус камеры; 2 — шпиндельный узел; 3 — плазмотрон; 4 — токоподвод; 5 — механизм регулировки плазмотрона; 6 — механизм загрузки стержня; 7 — смотровое окно; 8 — сборники готовой продукции; 9 — механизм подачи стержня; 10 — распыляемый стержень

ма установки для получения сферических гранул карбида вольфрама методом термоцентробежного распыления [12].

Полученные гранулы имеют строго сферическую форму, стабильный стехиометрический состав, мелкоглобулярную структуру и в результате твердость свыше $HV\ 3000$ и высокую прочность. При этом технология обеспечивает получение заданного гранулометрического состава частиц порошка в узком диапазоне размеров и наличие отходов (несферической составляющей) в пределах 5...8 %. Внешний вид и макроструктура сферических гранул карбида вольфрама показана на рис. 4.

В табл. 1 приведены химический состав и свойства плавленного карбида вольфрама со сферическими и дроблеными гранулами.

Исследованиями установлено, что уникальная твердость и повышенные прочностные характеристики сферических гранул карбида вольфрама в значительной степени зависят от стехиометрического состава эвтектического сплава $WC+W_2C$. Его соблюдение в пределах 78...82 % W_2C 18...22 % WC в сочетании с мелкозернистой макроструктурой, которая образуется вследствие высоких скоростей кристаллизации, обеспечивают микротвердость гранул свыше $HV\ 3000$ МПа.

В табл. 1 приведены данные состава фаз и твердость гранул карбида вольфрама, полученных по различным технологиям, которые свидетельствуют о преимуществах материала, полученного методом термоцентробежного распыления [14].

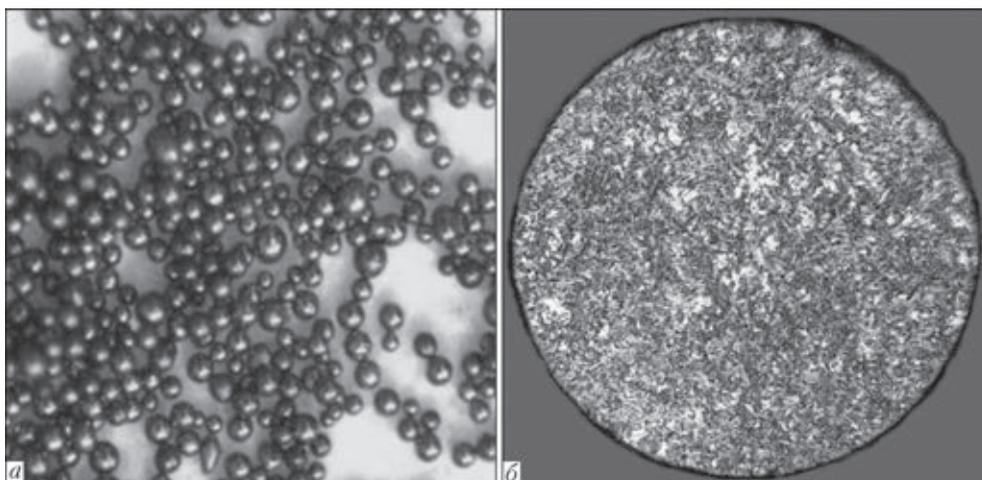


Рис. 4. Внешний вид (а) и макроструктура (б) сферических гранул карбида вольфрама

Таблица 1. Химический состав (мас. %) и свойства сферического и дробленого карбида вольфрама

Химические элементы и характеристики	Сферический	Дробленый
Вольфрам	94,5...95,5	94,3 (мин.)
Полный углерод	3,8	3,8...0,1
Свободный углерод	0,02...0,05	0,1 (макс.)
Железо	0,1...0,3	0,5 (макс.)
Примеси (Cr, V, Nb и т.д.)	0,5...0,8	1,2 (макс.)
Твердость HV	2800...3100	2000...2200
Микроструктура	Высококачественная, игольчатая, глобулярная	Игольчатая
Текучность, с/50 г	7,2...8,0	10,5...12,0
Плотность, г/см ³	10,0...10,8	7,6...8,4
Смачиваемость	Превосходная	Превосходная

Таблица 2. Состав фаз и твердость карбида вольфрама, полученного по различным технологиям

Вид частиц карбида вольфрама	C, %	Фаза	Содержание фазы, мас. %	HV
Дробленый	3,90	WC	36,2	1800...2300
		W ₂ C	63,8	
Макрокристаллический	6,00	WC	95,42	1900...2150
		W ₂ C	4,08	
Сферический (оплавление)	3,90	WC	31,12	1900...2800
		W ₂ C	57,2	
Сферический (распыление)	4,00	WC	22,66	2600...3300
		W ₂ C	77,34	

Кроме того, сферические гранулы значительно в меньшей степени подвержены процессу растворения в стальной матрице при наплавке композиционных слоев. Это очень важный аспект, так как при попадании в жидкий матричный расплав карбидов вольфрама происходит диффузия вольфрама и углерода с последующим образованием сложных железо-вольфрамовых карбидов, которые существенно охрупчивают матрицу [15–17].

Как отмечалось ранее порошок карбида вольфрама в сферических гранулах помимо высокой твердости и прочности, имеет высокую сыпучесть, что предопределило его широкое применение при плазменно-порошковой и лазерной наплавке [18, 19]. Эти процессы обеспечивают подачу матричного и армирующего порошка в сварочную ванну таким образом, чтобы максимально уменьшить тепловое воздействие на частицы карбидов вольфрама и тем самым предохранить их от растворения. При этом достигается концентрация армирующей фазы в наплавленном слое, превышающая 50 %.

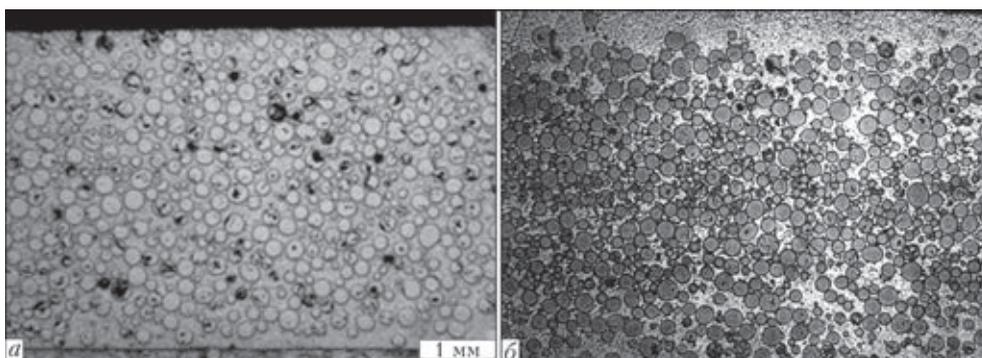


Рис. 5. Макроструктура композиционного слоя, наплавленного плазменно-порошковым методом: а — С-Fe-V-Cr-матрица + 50 % WC+W₂C; б — Ni-Cr-Si-B-матрица + 50 % WC+W₂C

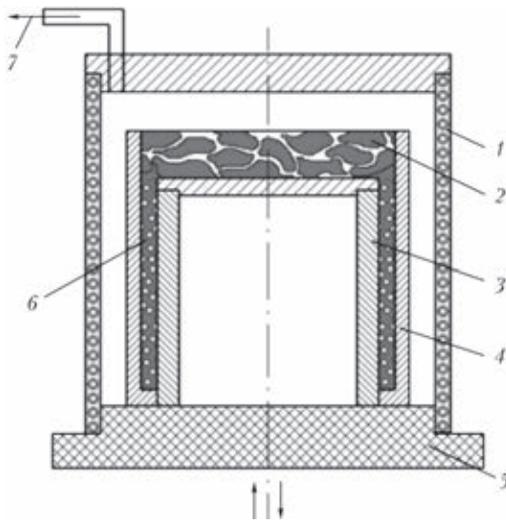


Рис. 6. Схема индукционной печной наплавки (метод пропитки): 1 — индуктор, 2 — материал для связки композиционного сплава (мельхиор); 3 — деталь для наплавки; 4 — технологическая оболочка; 5 — под печи; 6 — наплавленный композиционный сплав; 7 — система откачки вакуума

На рис. 5 представлены макроструктуры композиционных сплавов на никелевой и железной основе, армированных сферическими гранулами карбида вольфрама.

Кроме традиционных методов наплавки он широко используется в порошковой металлургии при получении композиционных слоев методом пропитки предварительно уплотненных гранул порошка карбида вольфрама матричным расплавом. На рис. 6 представлена схема индукционной печной наплавки методом пропитки. Композиционные слои, полученные по такой технологии, отличаются уникальной износостойкостью вследствие высокой концентрации армирующей фазы в сплаве. Этот способ нашел широкое применение при изготовлении подшипников скольжения погружных нефтяных насосов и других деталей буровой техники. На рис. 7 показан внешний вид втулки и макроструктура наплавленного слоя, полученного путем пропитки в индукционной вакуумной печи.

Промышленное производство карбида вольфрама в сферических гранулах методом термоцентробежного распыления организовано в Украине в конце прошлого столетия. Создано уникальное оборудование, разработана технология распыления и отсева полученного материала по фракциям, очистка от несферической составляющей. Объем ежегодного производства материала находится в пределах 25...30 т. Он успешно экспортируется на ведущие фирмы европейских стран, США и России. Грану-

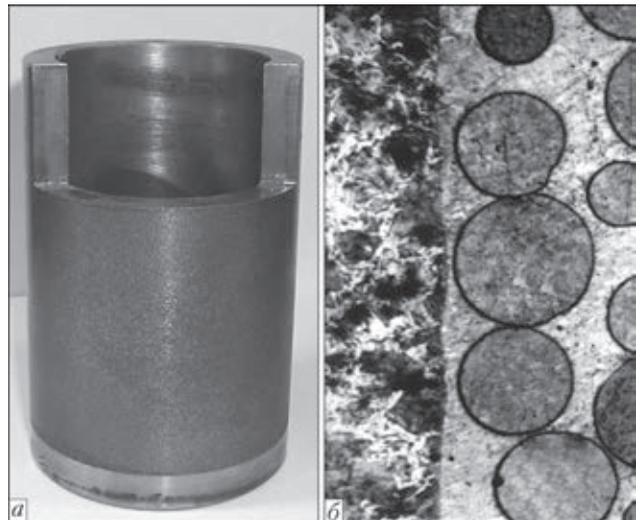


Рис. 7. Внешний вид втулки (а) и макроструктура наплавленного слоя, полученного путем пропитки в индукционной вакуумной печи (б)

лометрический состав литых карбидов вольфрама находится в пределах 0,04...2,5 мм и имеет обозначение ПКВС (плавленый карбид вольфрама сферический) [20].

Большая доля плавленых карбидов вольфрама как с дроблеными, так и со сферическими гранулами приходится на наплавку бурового инструмента. Для этих целей в Украине и странах СНГ широкое распространение получил ленточный релит. Этот материал представляет собой ленту, внутри которой упакованы гранулы релита с комплексом раскисляющих легирующих и флюсообразующих компонентов [16, 21]. В зависи-

Таблица 3. Основные марки ленточного релита

Марка ленточного релита	Размер частиц релита основной фракции, мм	Размеры ленточного релита, мм		Маркировка (цвет)
		$B = 0,5$	$H = 0,3$	
ЛЗ-4-6 ЛС-4-6	0,28...0,45	6,0	3,0	Белый
ЛЗ-6-7 ЛС-6-7	0,45...0,63	7,0	3,0	Желтый
ЛС-8-7	0,63...0,80	7,0	3,0	Оранжевый
ЛЗ-11-7 ЛС-11-7	0,63...1,10	7,0	3,0	Зеленый
ЛСЗ-6/4-7	0,45...0,63-С 0,28...0,45-3	7,0	3,0	Красный
ЛСЗ-8/4-7	0,63...0,80-С 0,28...0,45-3	7,0	3,0	Коричневый
ЛСЗ-8/6-7	0,63...1,10-С 0,45...0,63-3	7,0	3,0	Синий
ЛСЗ-11/4-7	0,63...0,80-С 0,28...0,45-3	7,0	3,0	Голубой
ЛСЗ-11/6-7	0,63...0,80-С 0,45...0,63-3	7,0	-	Фиолетовый

Примечание. Нахлестка не менее 1 мм; длина 670±5,0 мм; С — сферический, З — зерновой (дробленый) карбид вольфрама

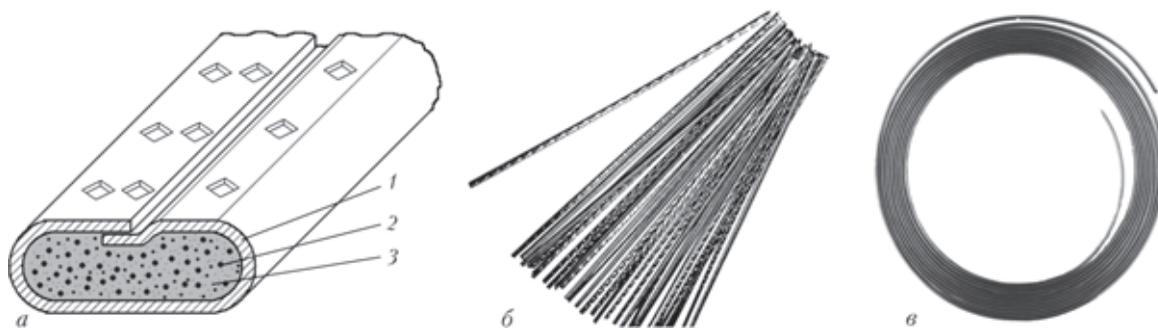


Рис. 8. Сечение (1 — оболочка; 2 — WC+W₂C; 3 — шихта) (а), внешний вид ленточного релита в прутках (б) и в бухте (в)

мости от требования к наплавленному слою в состав этого материала могут входить дробленые или сферические зерна карбида вольфрама или их смесь. Материал выпускается в виде прутков для газовой наплавки или непрерывного ленточного электрода в случаях его использования в качестве присадочного материала при механизированной плазменной наплавке. Внешний вид ленточного релита в прутках и в бухте показан на рис. 8, а в табл. 3 приведены промышленные марки прутков ленточного релита [22].

Шарошки и лапы буровых долот, соединительные элементы буровой колонны, калибраторы и ряд других типов бурового инструмента наплавляют ленточным релитом. Кроме того, он нашел применение при упрочнении деталей дробильного оборудования, дорожно-строительной техники и различных видов шнеков. В металлургической промышленности ленточным релитом наплавляют клапана, конуса и чаши доменных печей, при этом обеспечивая максимальный период межремонтного цикла.

Следует отметить, что уникальные свойства плавных карбидов вольфрама далеко не исчерпаны. Работы по его совершенствованию путем легирования сплава элементами переходной группы металлов уже на начальной стадии исследований позволили получить гранулы с твердостью, превышающей HV 3000. Результаты данных работ будут представлены в последующих публикациях.

1. Самсонов Г. В., Витрянюк В. Н., Чаплыгин Ф. И. Карбиды вольфрама. — Киев: Наук. думка, 1974. — 127 с.
2. Pierson H. O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. — New Jersey: Noyes Publications, 1996.
3. WOKA Carbide materials for wear protective. Welding and PTA applications: Bull.
4. DURUM VERSCHLEISS — SCHUTZ GmbH Products and services: Bull. 2013
5. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. — М.: Металлургия, 1976. — 528 с.

6. VAUTID — Hardfacing Materials. VAUTID — VERSCHLEISS — TECHNIK. H. Wohl GmbH. Dull. 2000.
7. Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов. — М.: Металлургия, 1973. — 608 с.
8. M. Dignard Nicolas, I. Boulos Maher. Ceramic and metallic powder spheroidization using induction plasma technology. Plasma Technology Research Center (CRTP) // Materials of the United Thermal Spray Conf. (15–19 Sept., 1997. — Indianapolis, USA).
9. Bourdin E., Fauchais P., Boulos M. Induction plasma technology // International J. of Heat and Mass Transfer. — 1983. — 26(4). — P. 567–582.
10. Pawlovski L. The Sci. and Eng. of Thermal Spray Coatings. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1995. — 73 p.
11. Muns R. Patriculate systems, Montreal: McGill University, 1995. 98 p.
12. А. с. 1381840 СССР. Установка центробежного распыления стержней из тугоплавких материалов / А. П. Жудра, А. И. Белый, В. И. Дзыкович и др. — Заявл. 10.07.86; Опубл. 15.11.87.
13. Пат. 20516 А В22F 9/10 Украина. Способ получения гранулированных тугоплавких материалов / К. А. Ющенко, А. П. Жудра, А. И. Белый и др. — Заявл. 14.10.94; Опубл. 15.07.97.
14. Дзыкович В. И., Жудра А. П., Белый А. И. Свойства порошков карбидов вольфрама, полученных по различным технологиям // Автомат. сварка. — 2010. — № 4. — С. 28–31.
15. Howards A. Some characteristics of composite tungsten carbide weld deposits // Welding J. — 1951. — № 2. — P. 144–162.
16. Фрумин Е. И., Жудра А. П., Пащенко М. А. Физико-химические процессы при наплавке ленточным релитом // Свароч. пр-во. — 1979. — № 8. — С. 11–13.
17. Жудра А. П., Махненко В. И., Пащенко М. А. Особенности автоматической дуговой наплавки композиционных сплавов // Автомат. сварка. — 1975. — № 8. — С. 16–19.
18. Plasma transferred arc overlays reduce operating costs in oil and processing / D. Happer, M. Gill, K. Wid Hart, V. Anderson // TISC 2002 Intern. sp. cent., Essen, Germany, May 2002. — Essen, 2002. — P. 278–293.
19. Сам А. И. Плазменно-порошковая наплавка композиционных сплавов на базе литых карбидов вольфрама // Автомат. сварка. — 2004. — № 10. — С. 49–54.
20. ТУ У 24.1–19482355-001:2010. Карбиды вольфрама. Сферические плавные марки ПКВС. — Введ. 16.02.2011.
21. Фрумин Е. И., Жудра А. П., Пащенко М. А. Ленточный релит для наплавки буровых долот // Свароч. пр-во. — 1977. — № 2. — С. 16–18.
22. ТУ У 28.7-194823555-002:2014. Релит ленточный марок ЛЗ-4; ЛЗ-6; ЛЗ-11; ЛС-4; ЛС-6; ЛС-8; ЛС-11; ЛС3-6/4; ЛС3-8/6; ЛС3-11/6.

Поступила в редакцию 24.04.2014