



ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ WC-Co-Cr, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМИ МЕТОДАМИ НАПЫЛЕНИЯ

Ю.С. БОРИСОВ, Е.А. АСТАХОВ, А.П. МУРАШОВ, А.П. ГРИЩЕНКО,
Н.В. ВИГИЛЯНСКАЯ, М.В. КОЛОМЫЦЕВ

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

Напыление покрытий из порошка WC-9Co-4Cr проводилось высокоскоростными способами газотермического напыления с использованием методов детонационного, сверхзвукового воздушно-газового плазменного (СВГПН) и сверхзвукового газопламенного (HVOF) напыления. Проведено исследование микроструктуры и свойств полученных покрытий. Анализ результатов исследования структуры покрытий показал, что при напылении данными методами формируются плотные покрытия, состоящие из включений карбида вольфрама, равномерно распределенных в Co-Cr матрице. Пористость покрытий менее 1 %. Микротвердость покрытий, полученных методами СВГПН и HVOF, составляет 11,0...11,7 ГПа. По показателям микротвердости данные покрытия превосходят покрытие из гальванического хрома (10 ГПа). Микротвердость детонационного покрытия составляет 8,5 ГПа. Причиной снижения твердости детонационного покрытия является частичная потеря углерода и появление в покрытии включений оксидов, что вызвано окислительной средой продуктов детонации. По комплексу показателей твердости, прочности сцепления (более 50 МПа) и пористости покрытия системы WC-9Co-4Cr, напыленные высокоскоростными методами СВГПН и HVOF, имеют преимущество перед гальваническим хромированием. Среди исследованных методов высокоскоростного газотермического напыления покрытия системы WC-9Co-4Cr метод СВГПН характеризуется наиболее высокой производительностью — 15 кг/ч. Библиогр. 16, табл. 2, рис. 2.

Ключевые слова: газотермическое напыление, покрытие, гальваническое хромирование, детонационное напыление, сверхзвуковое воздушно-газовое плазменное напыление, сверхзвуковое газопламенное напыление покрытия системы WC-Co-Cr, микроструктура, пористость, микротвердость

Высокоскоростные способы напыления позволяют значительно расширить возможности традиционного газотермического напыления (ГТН) покрытий, используемого для защиты деталей от износа и коррозии. Благодаря сокращению времени пребывания частиц в высокотемпературном потоке и снижению их перегрева при высокоскоростных методах ГТН происходит уменьшение окисления частиц и, соответственно, покрытия. Вместе с тем благодаря высокой скорости частиц возрастает запас их кинетической энергии, что ведет к увеличению плотности покрытий и прочности сцепления покрытий с основой [1]. Характерными особенностями покрытий, полученных высокоскоростным напылением, являются низкая пористость (менее 1,5 %) и сохранение химического состава исходного порошка, а также высокая прочность сцепления (более 50...70 МПа). К газотермическим высокоскоростным способам получения покрытий относятся методы детонационного, сверхзвукового воздушно-газового плазменного (СВГПН) и сверхзвукового газопламенного (HVOF) напыления. Скорость частиц при напылении составляет: до 1000 м/с при детонаци-

онном напылении, 500...1000 м/с при СВГПН и до 800 м/с при HVOF напылении [2].

Одним из самых распространенных в ГТН покрытий являются покрытия на основе карбида вольфрама, которые широко используются в различных отраслях промышленности для повышения стойкости деталей к износу и коррозии. Высокая износостойкость газотермических WC-Co-покрытий обеспечивается сочетанием WC как твердой составляющей и кобальта как пластичной связующей. В случае напыления WC-Co-покрытий высокоскоростные методы являются предпочтительными в сравнении с другими методами газотермического напыления, так как большие скорости и меньшие температуры частиц порошка снижают степень разложения WC в процессе напыления, предотвращая тем самым снижение твердости и износостойкости [3]. Для напыления используются WC-Co-порошки с содержанием 6...17 % кобальта, полученные разными методами [4, 5]. Для повышения стойкости WC-Co-покрытий к коррозии порошки WC-Co легируют хромом, так как Co-Cr матрица обеспечивает более высокую стойкость к коррозии по сравнению



с WC–Co-материалами. Содержание хрома в порошках 4...8 % (WC–10Co–4Cr; WC–6Co–8Cr) [4]. В зависимости от состава порошка, типа оборудования и режимов напыления микротвердость полученных WC–Co-покрытий составляет 6...12 ГПа при детонационном напылении [6, 7], 10...15 ГПа при СВГПН [8, 9] и HVOF напылении [10, 11]. Пористость таких покрытий, полученных высокоскоростными методами напыления, обычно не превышает 1,5 %.

Высокоскоростное напыление покрытий на основе карбида вольфрама является одной из альтернатив гальваническому хромированию. Помимо таких преимуществ, как получение покрытий, характеризующихся стойкостью к истиранию, коррозии, эрозии, газотермическое напыление, в отличие от технологии гальванического хромирования, является экологически чистым процессом. Тогда как основной компонент электролитов хромирования — шестивалентный хром, который является канцерогеном, вреден для здоровья даже при низких концентрациях [12]. WC–Co–Cr-покрытия имеют высокую твердость, низкий коэффициент трения, а их износостойкость, по сравнению с твердым хромом, выше в 3...5 раз [13]. WC–Co–Cr-покрытия благодаря наличию хрома не уступают твердому хрому по коррозионной стойкости [14, 15]. Газотермические покрытия из карбида вольфрама в качестве альтернативы гальваническому хромированию получили широкое применение в авиационной промышленности на деталях гидравлических приводов и стойках шасси [16].

Цель настоящей работы заключалась в сравнении различных высокоскоростных методов напыления при получении WC–Co–Cr-покрытий. Напыление проводили методом детонационного, СВГПН и HVOF напыления.

Материалы и методики проведения исследований. Для напыления использовали порошок WC–Co–Cr (9 % Co; 4 % Cr; 5,2 % C) фирмы «Prahaig» (марка WC-731/1350VF), полученный агломерацией с последующим спеканием. Частицы порошка преимущественно имеют сферическую форму. На рис. 1 приведен внешний вид порошка.

Характеристика порошка WC–9Co–4Cr: размер частиц 10...38 мкм; текучесть 18 с; насыпная плотность 4,6 г/см³. Детонационное напыление проводили на установке Перун-С, СВГПН на установке Киев-С и HVOF на установке НПРОЕТ 2700М. В табл. 1 приведены параметры напыления покрытий из порошка WC–9Co–4Cr.

Для проведения металлографических исследований покрытия напылялись на образцы из стали Ст3, для определения прочности сцепления на образцы из стали 30ХГСН2МА и титанового сплава BT-22. Шероховатость покрытий после напыле-

Таблица 1. Режимы напыления WC–9Co–4Cr-покрытий

Расход рабочих газов, м ³ /ч	Метод напыления		
	Детонационный	СВГПН	HVOF
C ₃ H ₈	0,42	-	-
O ₂	1,7	-	15
Воздух	0,53	26	36
CH ₄	-	-	7,2
N ₂	-	-	0,18
Сила тока, А	-	220	-
Напряжение, В	-	350	-
Расход порошка, кг/ч	0,65	15	0,78
Дистанция напыления, мм	110	180	150

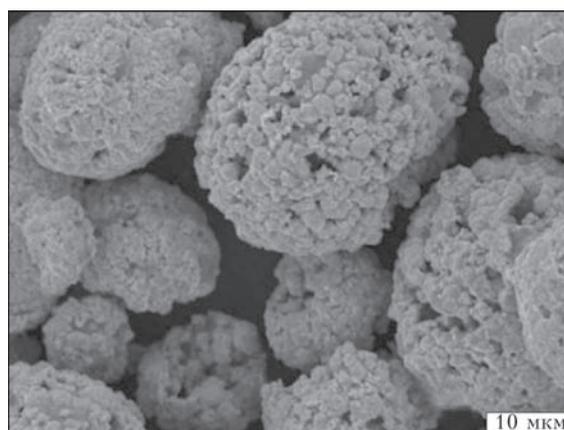


Рис. 1. Внешний вид порошка WC–9Co–4Cr

ния определяли с помощью профилографа-профилометра. При проведении исследований микроструктуры, микротвердости и пористости покрытий применяли комплексную методику, включающую металлографию — оптический микроскоп «Неофот-32» с приспособлением для цифрового фотографирования; дюрометрический анализ — прибор твердомер ПМТ-3 при нагрузке 50 г. Замеры микротвердости проводили по всему сечению покрытий (50 замеров для каждого типа покрытия). Определение пористости покрытий проводили методом анализа изображений, заключающегося в определении площади, приходящейся на обнаруженные поры, относительно всей площади шлифа покрытия. Изготовление шлифов проводили по стандартным методикам.

Результаты исследований. В результате напыления порошка WC–9Co–4Cr сверхзвуковыми методами при данных режимах получены покрытия с плотной структурой без трещин и разрушений, плотно прилегающие к основе. На рис. 2 приведены микроструктуры полученных покрытий. Толщина покрытий составляет 200...400 мкм.

Шероховатость R_a напыленных покрытий при детонационном методе ГТН — 6,15 мкм; СВГПН — 5,40; HVOF — 6,75.

Покрытия, полученные методами СВГПН и HVOF, имеют одинаковую микроструктуру, состо-



Рис. 2. Микроструктура ($\times 200$) покрытий WC–9Co–4Cr, полученных методами детонационного напыления (а); СВГПН (б); HVOF (в)

Таблица 2. Свойства покрытий WC–9Co–4Cr, полученных сверхзвуковыми методами напыления, и гальванического хромирования

Метод напыления	Микротвердость HV, ГПа	Пористость, %	Прочность сцепления, МПа
Детонационное	$8,5 \pm 1,2$	< 1	-
Сверхзвуковое плазменное	$11,7 \pm 1,7$	< 1	-
HVOF	$11,0 \pm 1,3$	< 1	> 50
Гальваническое хромирование	$7,5 \dots 12,0$	$3 \dots 20$	$20 \dots 25$

ящую из частиц карбида вольфрама, равномерно распределенных в Co–Cr-матрице. Микротвердость покрытий составляет: HV0,05 — $11 \pm 1,3$ ГПа для покрытия, полученного методом HVOF, и HV0,05 — $11,7 \pm 1,7$ ГПа для покрытия, полученного методом СВГПН. Пористость покрытий менее 1 %.

Покрытие, полученное детонационным напылением, имеет ламелярную структуру, состоящую из матрицы Co–Cr, включений карбида вольфрама и оксидных прослоек. Содержание оксидов в покрытии около 5 %. Микротвердость покрытия HV0,05 — $8,5 \pm 1,2$ ГПа. Пористость покрытия менее 1 %.

Как видно из полученных результатов, микротвердость детонационного покрытия примерно на 3 ГПа ниже, чем покрытий, полученных другими методами, по причине применения при напылении окислительной среды продуктов детонации кислородно-пропан-бутановой смеси, что приводит к более интенсивному взаимодействию WC с кислородом. В результате этого происходит частичная потеря углерода и превращение WC в W_2C , который имеет более низкую твердость. Этим же вызвано наличие в покрытии оксидов.

Прочность сцепления покрытия WC–9Co–4Cr, полученного методом HVOF, была исследована по клеевой методике с испытанием на нормальный отрыв ISO 14916(1999) с использованием клея ВК-27, имеющего предел прочности на разрыв 50 МПа. Установлено, что прочность сцепления покрытия из порошка WC–9Co–4Cr со сталью 30ХГСН2МА и с титановым сплавом ВТ-22

составляет более 50 МПа (в обоих случаях отрыв произошел по клею).

В табл. 2 приведены сводные результаты свойств покрытий из порошка WC–9Co–4Cr, полученных сверхзвуковыми методами напыления. Для сравнения приведены свойства покрытия из гальванического хромирования.

Выводы

1. Микроструктура покрытий WC–9Co–9Cr, полученных высокоскоростными методами газотермического напыления, представляет собой частицы карбида вольфрама, равномерно распределенные в Co–Cr-матрице. Пористость покрытий менее 1 %. В структуре покрытия, полученного детонационным методом, имеются оксидные прослойки (около 5 %).

2. Микротвердость покрытий WC–9Co–9Cr, полученных методом HVOF и СВГПН, составляет $11,0 \dots 11,7$ ГПа; микротвердость детонационного покрытия 8,5 ГПа.

3. Пониженная (примерно на 3 ГПа) микротвердость детонационного покрытия и наличие оксидных прослоек в микроструктуре связаны с применением при напылении окислительной среды продуктов детонации кислородно-пропан-бутановой смеси, что ведет к развитию процессов окисления напыляемого материала и как результат частичной потере углерода и окислению материала матрицы.

4. Благодаря высокой твердости WC–9Co–9Cr-покрытий, полученных методами HVOF и СВГПН ($11,0 \dots 11,7$ ГПа), в сочетании с низкой пористостью (менее 1 %), прочностью сцепления более 50 МПа и экологичностью процесса технологии ГТН, они представляют собой альтернативу применению покрытий из гальванического хромирования. Среди исследованных методов газотермического напыления WC–9Co–4Cr-покрытий метод СВГПН имеет наиболее высокую производительность (15 кг/ч).

1. Борисов Ю.С., Петров С.В. Использование сверхзвуковых струй в технологии газотермического напыления // Автомат. сварка. – 1995. – № 1. – С. 41–44.



2. Газотермические покрытия из порошковых материалов: Справочник // Ю.С. Борисов, Ю.А. Харламов, С.Л. Сидоренко и др. – Киев: Наук. думка, 1987. – 544 с.
3. Chivavibul P., Watanabe M., Kuroda S. Development of WC-Co Coatings Deposited by Warm Spray Process // J. of Thermal Spray Technology. – 2008. – V. 17, Issue 5-6. – P. 750–756.
4. <http://www.tecnospray.net/download/HCST/AMPERIT-Brochure.pdf> AMPERIT Thermal Spray Powders
5. <http://www.fisherproductsllc.com/pdf/Powder-Brochure.pdf> Praxair Surface Technology, Powder Technology Catalog
6. Comparative analysis of tribological properties of cermet detonation sprayed coatings / A.A. Shtertser, I.Yu. Smurov, V.Yu. Ulianitsky, S.B. Zlobin // Proc of ITSC (Netherlands, Maastricht. June 2–4) – 2008. –P. 125–131.
7. Knapp J.K., Nitta H. Fine-particle slurry wear resistance of selected tungsten carbide thermal spray coatings // Tribology International – 1997. – V. 30, Issue 3. – P. 225–234.
8. Du L., Xub B., Dong S. Sliding wear behaviour of the supersonic plasma sprayed WC-Co coating in oil containing sand // Surf. and Coatings Technology. – 2008. – V. 202, Issue 15. – P. 3709–3714.
9. Ma S., Li C., Ye X. Microstructure and properties of nanostructured WC/Co coating deposited by supersonic plasma spraying // Proc. of ITSC (Basel, Switzerland, 2–4 May). – 2005. – P. 794–797.
10. G. Matthaeus; W. Brandl; I.-F. Secosan. Standard HVOF Process Compared to the HVOF Process for Internal Coating with Fine Powders // Proc. of ITSC (Netherlands, Maastricht. June 2–4). – 2008. – P. 473–476.
11. Kirsten A., Oechsle M., Moll R.F. Carbide containing materials for hard chromium replacement by HVOF-spraying // Proc. of ITSC (Basel, Switzerland, 2–4 May). – 2005. – P. 957–962.
12. Legg K.O., Graham M., Chang P. The replacement of electroplating // Surface and Coatings Technology. – 1996. – V. 81, Issue 1. – P. 99–105.
13. Murthy J.K.N., Venkataraman B. Abrasive wear behaviour of WC-Co-Cr and Cr₃C₂-20(NiCr) deposited by HVOF and detonation spray processes // Surface and Coatings Technology. – 2006. – V. 200. – Issue 8. – P. 2642–2652.
14. Bobzin K., Kopp N., Warda T. Investigation and Characterization of HVOF WC-Co-Cr Coatings and Comparison to Galvanic Hard Chrome Coatings // Proc. of ITSC. – (Busan, South Korea, May 13–15). – 2013. – P. 389–394.
15. Bolleli G., Giovanardi R. Corrosion Resistance of HVOF-Sprayed Coatings for Hard Chrome Replacement // Corrosion Sci. – 2006. – V. 48, Issue 11. – P. 3375–3397.
16. Peter F. Ruggiero Tungsten carbide coatings replace chromium // Advanced Materials and processes. – 2005. – № 7. – P. 39–40.

Поступила в редакцию 26.11.2014

Конференция сварщиков в Томске

23 сентября 2015 г. в рамках Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», ежегодно проводимой в ИФПМ СО РАН, состоялось первое заседание Регионального научно-технического Совета «Сварка, родственные процессы и технологии» (РНТС «СРПТ»), проведенного в рамках секции Международной конференции «Проблемы и пути развития сварочного производства в регионах Сибири, Урала, Дальнего Востока и Республики Казахстан.

В заседании приняли участие д-р техн. наук З.А. Сидлин, ООО «Высокие технологии», г. Москва; д-р техн. наук, профессор Ю.С. Коробов, заведующий кафедрой сварочного производства Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; д-р техн. наук, профессор С.Ф. Гнюсов, НИ ТПУ, д-р техн. наук, профессор С.Б. Сапожков, ЮТИ НИ ТПУ; д-р техн. наук в.н.с. ИФПМ СО РАН Ю.Н. Сараев, кандидаты наук: А.С. Гордынец, Р.А. Кректулева, А.Ф. Князьков, С.А. Солодский — НИ ТПУ; Н.И. Голиков — ИФТПС СО РАН, г. Якутск; В.П. Безбородов, А.Г. Лунев — ИФПМ СО РАН; сотрудники ИФПМ СО РАН, магистранты и аспиранты НИ ТПУ, представители томских предприятий: ЗАО «Герон», АО «Транснефть-Центральная Сибирь», ООО «Стройтрансгаз-Сибирь», ООО «Газпром трансгаз Томск», ООО «УМ-2 Сервис», ООО «Томскнефтехим», НПЦ «Полус», ООО «СибСтройНефтегаз», специалисты филиала ЗАО «Стройтрансгаз», г. Томск.

В ходе заседания РНТС «СРПТ» были представлены доклады ведущих специалистов сварочного производства по следующим направлениям:

- фундаментальные и ориентированные исследования, как методологическая основа повышения эффективности функционирования сварочного производства России;
- поисковые исследования повышения эксплуатационной надежности технических систем ответственного назначения, эксплуатируемых в условиях Сибири и Крайнего Севера;
- перспективные материалы, аддитивные технологии и современное оборудование для сварочно-монтажных и ремонтных работ в условиях низких климатических температур;
- методы контроля и диагностики свойств сварных соединений сталей, предназначенных для работы в условиях низких температур;
- конкурентоспособность отечественных сварочных электродов и проблемы сырьевой базы производства покрытых электродов и внедрение новых компонентов;
- разработка порошковых проволок для получения покрытий, стойких к износу и газовой коррозии;
- особенности создания, постановки на производство отечественного инверторного сварочного оборудования.

В рамках проводимого заседания была предусмотрена презентация новых сварочных материалов и сварочного оборудования, предназначенных для создания конструкций, стойких к колебаниям температуры окружающего воздуха от минус 60 °С до плюс 40 °С.

Ю.Н. Сараев, д-р техн. наук