

ЗАМЕНА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА СМЕСЬЮ КАРБИДА БОРА С ХРОМОМ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКЕ

С.А. Макаров, И.М. Полетика, Т.А. Крылова, М.В. Тетюцкая

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, пр. Академический 2/4;
тел.: +7 3822 286858, факс: +7 3822 492576, e-mail: poletika@list.ru

Методом электронно-лучевой наплавки на ускорителе электронов порошковых смесей карбида хрома с карбидом бора в различных весовых соотношениях на низкоуглеродистую сталь и при изменении параметров излучения получены износостойкие и коррозионно-стойкие покрытия. На основании исследования структуры и фазового состава покрытий изучена природа формирования этих свойств. Показано, что при содержании 30-35 вес. % B_4C в наплавочной смеси и плотности энергии излучения $W = 7-8$ кДж/см² за счет образования заэвтектической структуры с грубыми выделениями карбоборидов достигаются максимальные значения износостойкости. При содержании карбида бора в смеси менее 25 вес. % возрастает коррозионная стойкость.

Введение

Доля технологий формирования износостойких покрытий с использованием концентрированных источников энергии в машиностроении и металлургии постоянно увеличивается. В ряду таких технологий выделяется использование электронов со значительно увеличенной энергией – релятивистских электронов. В ИЯФ СО РАН созданы промышленные ускорители электронов, позволяющие выводить концентрированный пучок с энергией 1–1,6 МэВ и мощностью 100 кВт в атмосферу.

Целью работы явилось создание на низкоуглеродистой стали износостойких и коррозионно-стойких покрытий на основе Cr-C-B при наплавке в пучке релятивистских электронов, изучение их структуры и свойств, нахождение оптимальных составов наплавочных смесей и режимов облучения.

Материалы и методики эксперимента

В качестве подложки для наплавки использовалась низкоуглеродистая листовая сталь Ст3. Наплавляли однослойные покрытия с использованием порошковых смесей карбида хрома Cr_3C_2 с карбидом бора B_4C . Наплавочная смесь содержала 10 % флюса MgF_2 . В первом случае содержание карбида бора в смеси менялось от 9 до 35 % (всего 8 составов). Использовали следующие параметры облучения. Энергия электронов равнялась 1,4 МэВ, ток пучка 22,5 мА. Расстояние от выпускного окна до поверхности образца составляло 90 мм, диаметр пучка 1,2 см. Ускоритель работал в режиме сканирования с амплитудой колебания пучка 50 мм и скоростью поступательного перемещения образца под пучком 0,67 см/с. Во второй серии экспериментов содержание карбида бора оставалось постоянным, равным 30%, но при энергии электронов 1,4 МэВ и скорости обработки 0,67 см/с. Ток пучка меняли от 21 до 25,5 мА, а при скорости обработки 1 см/с – в пределах 22,5–30 мА, что соответствовало изменению плотности энергии излучения от 8,8 до 10,7 кДж/см² и от 6,3 до 8,4 кДж/см². Структуру наплавленных слоев исследовали на металлографическом микроскопе Neophot. Фазовый состав покрытий определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа на дифрактометре ДРОН-2М. На приборе ПМТ-3 измеряли распре-

деление микротвердости в поперечных сечениях наплавленных слоев. Проводили испытания на абразивный износ о незакрепленные абразивные частицы (ГОСТ 23.208-79). Коррозионную стойкость определяли путем измерения потери массы образца при выдержке в концентрированной азотной кислоте.

Результаты эксперимента

В случае варьирования состава наплавочной смеси на поверхности стали образуются слои толщиной 2,5–3,5 мм. Зависимость твердости по Роквеллу от содержания карбида бора в наплавочной смеси изображена на рис 1а. Видно, что с увеличением содержания карбида бора в смеси значения твердости возрастают. Вплоть до содержания карбида бора 25 вес.% коэффициент износостойкости K_i меняется мало и составляет 3,3–7 (рис. 1б).

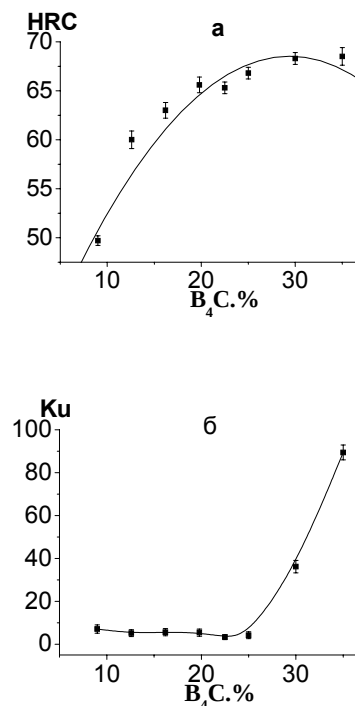


Рис. 1. Зависимость твердости (а) и коэффициента износостойкости (б) покрытия от содержания B_4C в наплавочной смеси.

При содержании карбида бора 30 вес.% коэффициент износостойкости возрастает до 36, а при содержании 35 вес.% B_4C – до 89,5. Наблюдаемые изменения свойств обусловлены изменением структуры и фазового состава слоя наплавки.

При содержании 9 вес.% B_4C структура состоит из зерен твердого раствора и ледебуритной эвтектики. При содержании 12,6 вес.% B_4C объемная доля эвтектики возрастает. Рентгеноструктурный фазовый анализ фиксирует наличие α -Fe и соединения $M_{23}(C,B)_6$. При 16,2 вес.% B_4C на рентгенограммах появляются рефлексы цементитной фазы, что соответствует выделению на фоне ледебуритной эвтектики игл цементита Fe_3C , то есть переходу от доэвтектической к заэвтектической структуре. При содержании 19,8 вес.% B_4C иглы цементита разрастаются, достигая значительных размеров в окружении ледебуритной эвтектики. При 22,5 вес.% B_4C структура меняется незначительно, а при 25-30% B_4C наблюдается возврат к доэвтектической структуре в связи с уменьшением в сплаве содержания хрома. Вместе с тем, общее количество карбидной и карбоборидной фаз растет, встречаются области с заэвтектической структурой. При содержании 35 вес.% B_4C структура вновь становится заэвтектической с избыточными выделениями карбидов и карбоборидов. К обнаруженным ранее фазам добавляется карбид хрома Cr_7C_3 . Выделение большого количества избыточных фаз приводит к значительному росту коэффициента износостойкости. Наблюдаемое явление связано с существенным увеличением в слое содержания углерода и бора.

Поскольку в слоях наплавки хром не только связан в карбиды и карбобориды, но и входит в состав твердого раствора, были проведены испытания образцов, вырезанных из наплавки, на коррозионную стойкость в концентрированной азотной кислоте. Для сравнения в этих же условиях испытывали образцы аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т и стали Ст3, используемой в качестве подложки. Коррозионная стойкость слоев наплавки заметно выше, чем стали Ст3, и при содержании карбида бора, не превышающем 25 вес.%, приближается к коррозионной стойкости нержавеющей стали. Для указанных составов (до 25 вес.% B_4C) после выдержки в кислоте более пяти часов коррозионное разрушение замедляется, и кривые выходят на насыщение, что связано с образованием на поверхности защитной пленки оксидов $(Cr,Fe)_2O_3$ (рис. 2). Для слоев наплавки с содержанием карбида бора в наплавочной смеси 30 и 35 вес.% потери массы в азотной кислоте продолжают возрастать и после пяти часов выдержки. Очевидно, решающую роль в данном случае начинает играть коррозия по границам раздела карбидных и карбоборидных фаз, которые выделяются в большом количестве в заэвтектической структуре. Коррозия развивается на межфазной поверхности, уходя вглубь образца, что препятствует образованию сплошной оксидной пленки на поверхности.

Целью второй серии экспериментов было изучение влияния режима облучения на свойства

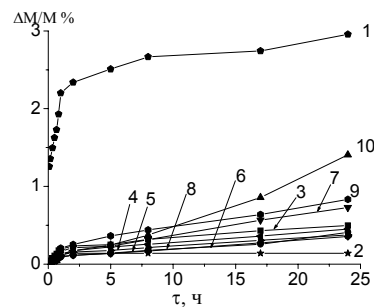


Рис. 2. Зависимость относительной потери массы образцов стали Ст3(1), стали 12Х18Н10Т(2) и образцов наплавки от времени выдержки в азотной кислоте при содержании карбида бора в наплавочной смеси 9 (3); 12,6 (4); 16,2 (5); 19,8 (6); 22,5 (7); 25 (8); 30 (9); 35 вес.%(10).

слоя при достижении в наплавочной смеси максимальной концентрации карбида бора. Для этого первоначально при неизменной концентрации B_4C , равной 30%, и скорости обработки 0,67 см/с увеличивали плотность энергии излучения за счет увеличения тока пучка от 21 до 25,5 мА. В рассматриваемом случае толщина наплавленного слоя возрастала от 2,5 до 3 мм, структура менялась от заэвтектической к доэвтектической с большим количеством эвтектики, а твердость и износостойкость падали (рис. 3а, б) Методом рентгеноструктурного фазового анализа фиксировались фазы $Cr_{23}(C,B)_6$ и $Fe_3(C,B)$.

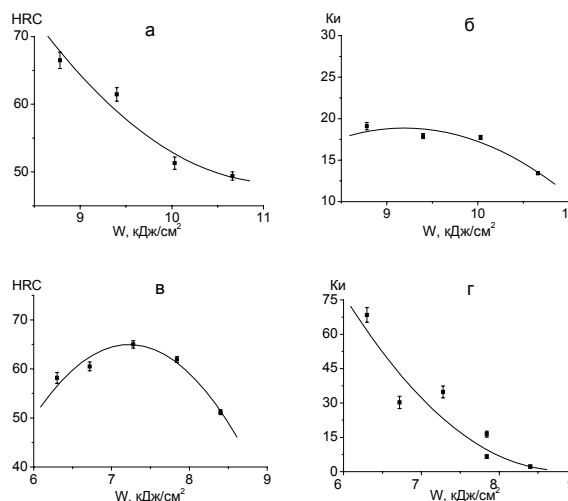


Рис. 3. Зависимость твердости (а) и износостойкости (б) покрытия от плотности энергии излучения W: а,б – скорость обработки $V = 0,67$ см/с; в,г – $V = 1$ см/с.

Чтобы исследовать данную систему при меньших значениях энергии, увеличили скорость обработки V до 1 см/с. Значения тока пучка меняли в пределах 22,5 – 30 мА. Энергия W при этом менялась от 6,3 до 8,4 кДж/см². Наблюдали следующие изменения в структуре и фазовом составе слоя наплавки. При энергии $W = 6,3-6,7$ кДж/см² в верхней части слоя преобладает заэвтектическая структура с избыточными выделениями карбидов и карбоборидов ($M_{23}(C,B)_6$ и $Fe_3(C,B)$). В нижней части слоя наплавки структу-

ра преимущественно доэвтектическая. Наблюдаемая картина свидетельствует о недостаточной величине энергии W для полного перемешивания материала насыпки с основой.

С увеличением плотности энергии излучения до $7,3 \text{ кДж/см}^2$ совершается переход в сторону больших концентраций легирующих элементов. Наблюдается преимущественно заэвтектическая структура с грубыми выделениями карбидов и карбоборидов. При $W = 7,8 \text{ кДж/см}^2$ структура доэвтектическая и состоит из зерен твердого раствора и прослоек ледебуритной эвтектики по границам зерен. При достижении энергии $8,4 \text{ кДж/см}^2$ структура становится еще менее легированной, а количество ледебуритной эвтектики уменьшается. Наблюдаемые изменения структуры в обоих случаях связаны с ростом глубины переплавленного слоя при увеличении плотности энергии излучения и уменьшении вследствие этого среднего содержания легирующих элементов на единицу объема слоя.

Характер изменения твердости, износостойкости и коррозионной стойкости соответствует структурным изменениям в слое. При скорости обработки $0,67 \text{ см/с}$ с переходом от заэвтектической в доэвтектической структуре твердость и износостойкость уменьшаются (рис. 3 а,б). При скорости обработки 1 см/с коэффициент износостойкости с увеличением плотности энергии излучения уменьшается (рис. 3 г), а твердость проходит через максимум в области значений $7-8 \text{ кДж/см}^2$ (рис. 3 в) в соответствии с образованием здесь заэвтектической структуры по всей глубине наплавленного слоя.

Результаты измерения коррозионной стойкости показали, что коррозионная стойкость наплавленных слоев для обоих случаев изменения плотности энергии излучения выше, чем коррозионная стойкость подложки из стали Ст3, и при малых временах выдержки в агрессивной среде приближается к коррозионной стойкости нержавеющей стали. Но кривая потери массы $\Delta M/M(\tau)$ тем дальше расположена от аналогичной кривой для нержавеющей стали, чем больше в структуре количество избыточных карбидов и карбоборидов (меньше плотность энергии излучения и тоньше слой наплавки). В отличие от первого случая (рис. 2), ни одна из кривых рис. 4 не выходит на насыщение – при выдержке в азотной кислоте 24 часа потери массы продолжают нарастать.

Закключение

1. При электронно-лучевой наплавке смесей карбида бора с карбидом хрома на низкоуглеро-

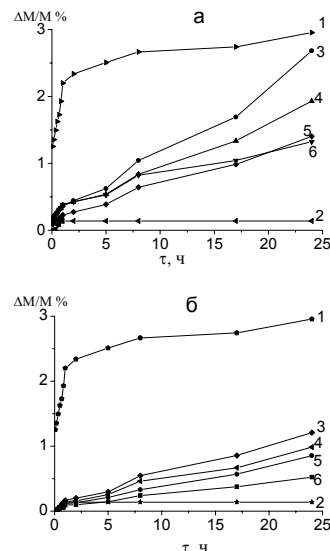


Рис. 4. Зависимость относительной потери массы образцов стали Ст3, стали 12Х18Н10Т(2) и образцов наплавки от времени выдержки в азотной кислоте при плотности излучения : а – $W = 8,78(3); 9,4(4); 10,03(5); 10,66(6)$; б – $W = 6,3(3); 7,28(4); 7,84(5)$ и $8,4 \text{ кДж/см}^2$ (6).

дистую сталь (плотность энергии излучения $W = 8,05 \text{ кДж/см}^2$) при содержании 30-35 вес.% B_4C в смеси в покрытиях достигаются максимальные значения твердости (67-69 HRC) и коэффициента износостойкости (36-89,5). Структура наплавленного слоя заэвтектическая с грубыми выделениями карбидов и карбоборидов.

2. С ростом плотности энергии излучения W при неизменной скорости обработки $0,67 \text{ см/с}$ заэвтектическая структура покрытий сменяется доэвтектической – твердость и износостойкость уменьшаются. С увеличением скорости обработки до 1 см/с зависимость твердости от W проходит через максимум, что соответствует образованию по всей глубине наплавленного слоя заэвтектической структуры.

3. Коррозионная стойкость покрытий при содержании 30-35 вес.% B_4C низкая за счет выделения большого количества избыточных фаз и развития коррозии на их границах. Коррозионная стойкость повышается при содержании B_4C в наплавочной смеси менее 25 вес.%, приближаясь к коррозионной стойкости нержавеющей стали.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 11-03-00148-а).

TUNGSTEN CARBIDE BY BORON CARBIDE REPLACEMENT UNDER ELECTRON-BEAM SURFACING

S.A. Makarov, I.M. Poletika, T.A. Krylova

Institute of Strength Physics and Material Science, Akademicheskoy avenue 2/4, Tomsk, 634021 Russia, Phone: +7 3822 286858, Fax: +7 3822 492576, E-mail: poletika@list.ru

Wear and corrosion resistant coatings were fabricated by method of electron-beam surfacing of powders of different weight fraction of chromium carbide with boron carbide composition on the low-carbon steel using an electron accelerator. The coatings properties were studied based on investigation of coatings structure and phase composition. As was shown, if B_4C content in composition was 30-35 weight per cent and power density $W = 7-8 \text{ кДж/см}^2$, the wear resistant of coating was highest as the result of hypereutectic structure forming with carbide precipitation. Corrosion resistance of coatings increases if boron content low 25 weight per cent in composition.