

УДК 621.001.4

DOI:10.30987/2223-4608-2020-2-28-31

С.В. Давыдов, д.т.н., А.О. Горленко, д.т.н.
(ФГБОУ ВО «Брянский государственный технический университет»,
241035, Россия, г. Брянск, бульвар 50 лет Октября, 7)
E-mail: davidov69@tu-bryansk.ru

Композиционные градиентные структуры в функциональных вольфрамовых покрытиях углеродистых сталей

Исследованы структурные и фазовые превращения в вольфрамсодержащих функциональных покрытиях углеродистых сталей, получаемых в высокоэнергетических процессах имплантации микропорошков карбида вольфрама методом комплексной импульсной электромеханической обработки. Показано, что при термосиловом воздействии в зоне деформации протекает интенсивная аустенизация стали с растворением порошка карбида вольфрама с последующим образованием композиционных градиентных структур в результате распада пересыщенного вольфрамом переохлажденного аустенита как по диффузионному механизму, так и по механизму спиnodального распада.

Ключевые слова: градиентные структуры; пересыщенный раствор; спиnodальное расслоение; функциональные покрытия.

S.V. Davydov, Dr. Sc. Tech., A.O. Gorlenko, Dr. Sc. Tech.
(FSBEI HE "Bryansk State Technical University",
7, 50 years of October Boulevard, Bryansk, Russia, 241035)

Composite gradient structures in functional tungsten coatings of carbon steels

The structural and phase transformations in tungsten-containing functional coatings of carbon steels manufactured during high-energy processes of implanting micro-powders of tungsten carbide through the method of complex pulse electro-machining are investigated. It is shown that in the course of a thermo-force impact in the area of deformation passes an intensive steel austenitizing with tungsten carbide powder dissolution with the further formation of composite gradient structures as a result of the decomposition of super-cooled austenite oversaturated by tungsten both through a diffusion mechanism, and a mechanism of spinodal stratification.

Keywords: gradient structures; oversaturated solution; spinodal stratification; functional coatings.

Введение

В настоящее время интенсивно развиваются синерготехнологии [1], которые включают в себя не только аддитивные технологии по классификации стандарта ASTM, но и традиционные упрочняющие технологии, например, индукционный нагрев, плазменное напыление, поверхностное модифицирование, ионная имплантация и др. [2].

Основной задачей синерготехнологий является обеспечение самоорганизации поверхностных явлений при последовательном формировании структур функциональных поверхностных слоев различных материалов или градиентных структур и управление свойствами этих структур при разнообразном физическом высокотемпературном и силовом воздействии. При этом ключевым элементом самоорганизации поверхностных явлений является устой-

чивое и стабильное формирование слоя определенной толщины с заданной структурой или фазовым составом, обеспечивающим требуемый комплекс служебных свойств. Одним из ключевых вопросов является вопрос о процессах структурообразования в формирующемся слое.

В настоящей работе исследован фазовый состав и процессы формирования градиентных структур функциональных покрытий, получаемых в высокоэнергетических процессах имплантации комбинированной импульсной электромеханической обработкой [3, 4].

Материалы, методы, результаты исследований

Функциональная поверхность трения углеродистой стали 45 обрабатывается порошком карбида вольфрама (размер частиц до 9 мкм)

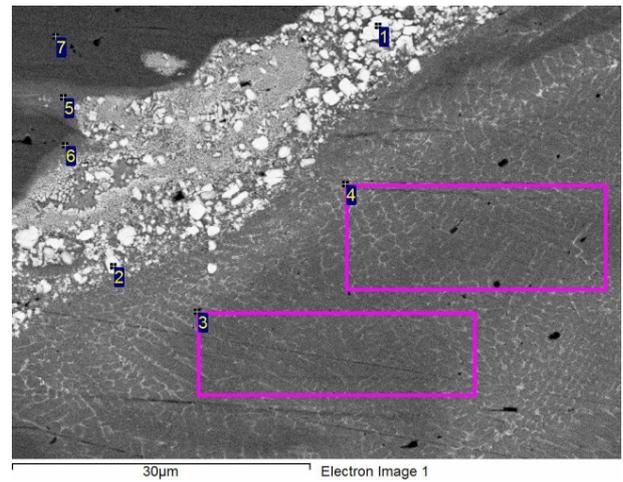
по технологии комбинированной электро-механической обработки [3, 4]. Порошок карбида вольфрама изготовлен на заводе тугоплавких металлов ЗАО «Компания "ВОЛЬФРАМ» (г. Унеча, Брянская обл.), по спецификации немецкой фирмы ElementSix GmbH.

Комбинированная электро-механическая обработка включает в себя два этапа. На первом этапе (режим «высокотемпературная пластическая деформация») происходит имплантирование порошка карбида вольфрама из специальной графитной обмазки, наносимой на поверхность детали, в процессе перекачивания ролика из стали 95X18 по поверхности детали под определенной нагрузкой. Частицы карбида вольфрама, перемешиваясь с пластически деформируемым металлом, внедряются в процессе деформации в формируемый функциональный поверхностный слой.

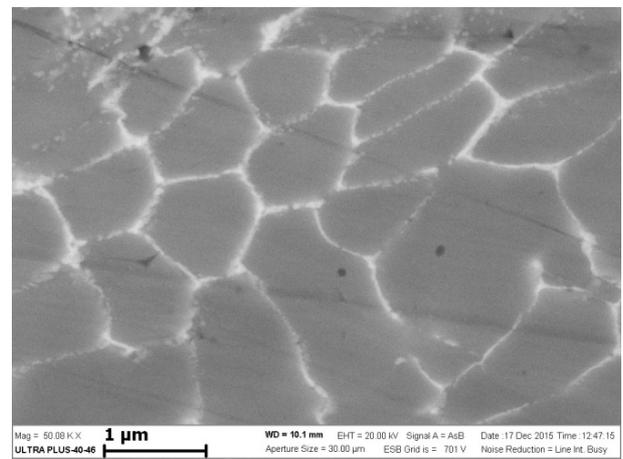
На втором этапе (режим «высокотемпературное термическое упрочнение») применяется ролик из псевдосплава «карбид вольфрама – медь» для обеспечения сочетания высоких температур и давлений в зоне контакта, под воздействием которых в момент электрического импульса происходит аустенизация поверхностного слоя стали в зоне контакта ролика и обрабатываемой поверхности. При этом углерод из обмазки в твердофазном процессе высокотемпературного насыщения диффундирует в поверхностные слои детали, повышая содержание углерода в аустените. Карбиды вольфрама частично растворяются в аустените до предела его насыщения вольфрамом.

В результате обработки на функциональной поверхности формируется двухслойная градиентная структура, состоящая из первого верхнего упрочненного слоя толщиной 180...220 мкм (рис.1, а), насыщенного исходными частицами карбида вольфрама; второго нижнего слоя толщиной 200...250 мкм, состоящего из ячеистой структуры аустенитных зерен, границы которых армированы карбидовольфрамовой сеткой (рис.1, б).

Микроструктурные исследования проводились на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultraplus на базе Ultra 55, Германия (*Zeiss Ultraplus Field Emission Scanning Electron Microscope*). На рис. 1 показана микроструктура слоев 1 и 2, в табл. 1 представлен результат энерго-дисперсионного анализа слоев. Слой 1 представляет собой смесь имплантированных частиц карбида вольфрама WC и матричной основы стали 45.



а)



б)

Рис. 1. Микроструктура (а) слоя 1 (частицы карбида вольфрама) и слоя 2 (сетка карбида вольфрама по границам аустенитных зерен), $\times 250$; ячеистая структура (б) переохлажденного аустенита в слое 2, $\times 5080$

Следовательно, в процессе имплантирования в режиме «высокотемпературное пластическое деформирование» происходит интенсивное пластическое перемешивание частиц карбида вольфрама в объеме стали в твердофазном состоянии и их частичное растворение в аустените. В табл. 1 присутствуют элементы Cr и Cu. Их появление связано с использованием различных роликов. В режиме «высокотемпературное пластическое деформирование» используется ролик из стали 95X18, и хром из ролика частично диффундирует в карбид вольфрама (точка 2, рис. 1, а).

В режиме «высокотемпературное термическое упрочнение» используется ролик из псевдосплава «карбид вольфрама – медь», и медь, находящаяся в псевдосплаве в несвязанном состоянии с ролика переходит в твердый раствор аустенита (точки 3 – 6, рис. 1, а). Энерго-дисперсионный анализ и характер

структурообразования показывают, что в режиме «высокотемпературное термическое упрочнение», в момент прохождения силового электрического импульса в сочетании с максимальной нагрузкой деформирования на ролик в слое 2 выделяется максимальное количество энергии, которое переводит систему в метастабильное состояние с последующим образованием ячеистой структуры (рис. 1, б).

Таким образом, при импульсном имплантации порошка карбида вольфрама в сталь 45 методом комбинированной электромеханической обработки, температура в активной зоне превышает уровень температуры перитектоидной реакции в $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$ в системе Fe – W. Максимальной границей нагрева стали при термосиловом воздействии при имплантации можно считать границу до $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Как следствие, в структуре стали образуется ячеистый переохлажденный аустенит с сеткой карбида вольфрама по границам зерен, что идентично структуре литой быстрорежущей стали со сложной карбидной эвтектикой, напоминающей ледебурит и располагающейся также по границам зерен аустенита.

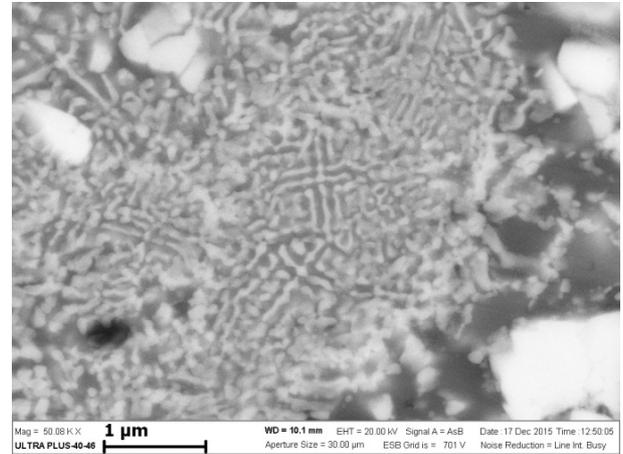
1. Энерго-дисперсионный анализ, % мас.

Точки	C	Al	Fe	Cr	Cu	W	Total
1	16,8	–	4,0	–	–	79,2	100
2	7,6	–	6,4	14,7	–	71,3	
3	3,3	–	84,2	–	2,9	9,6	
4	3,6	–	83,6	–	2,7	10,1	
5	15,1	0,6	71,5	–	4,0	8,8	
6	11,8	0,7	76,9	–	2,1	8,5	
7	11,3	0,6	88,1	–	–	–	

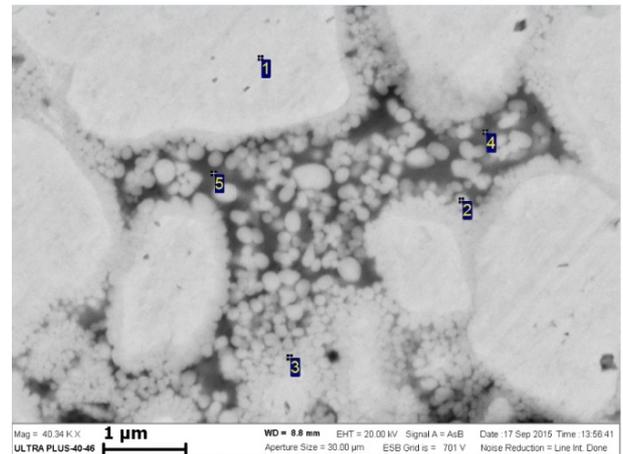
В отдельных областях структуры, при переходе от слоя 1 к слою 2 (см. рис. 1, а) обнаружены необычные структурные образования вблизи скоплений крупных частиц порошка карбида вольфрама (рис. 2, а). Данные структуры имеют ярко выраженное эвтектическое строение, однако, состоят из нитевидных кристаллов карбида вольфрама, чередующихся с изолированными глобулярными частицами карбида вольфрама высокой степени дисперсности (рис. 2, б). Причем сами нити состоят из коагулировавших мельчайших глобулей карбида вольфрама.

В табл. 2 приведен энерго-дисперсионный анализ глобулярных структур к рис. 2, б. Особенностью данной структуры является своеобразная карбидная «бахрома» из глобулярных, близких к шаровидной форме, дисперс-

ных частиц карбида вольфрама по фазовой поверхности частиц карбида вольфрама (рис. 2, б, зона 1), причем, более мелкие частицы карбида вольфрама покрыты карбидной «бахромой» в несколько слоев (рис. 2, б, зоны 2 и 3).



а)



б)

Рис. 2. Структура эвтектического типа и глобулярные кристаллы карбида вольфрама (а) в переходных зонах упрочненного слоя в функциональном слое стали 45, $\times 50800$; кристаллы глобулярной формы по границам частиц карбида вольфрама (б), $\times 40340$

Необычно и выделение значительно более крупных карбидных глобулей в переохлажденном аустените (рис. 2, б, зоны 4 и 5).

2. Энерго-дисперсионный анализ, % мас.

Точки	C	Fe	W	Total
1	36,17	–	63,83	100
2	38,50	7,11	53,39	
3	38,90	4,08	57,02	
4	40,07	21,71	35,22	
5	38,26	22,90	35,69	

Формирование высокодисперсных нитевидных карбидных (рис. 2, а) и глобулярных карбидных структур в виде «бахромы» (рис. 2, б) не может быть объяснено с позиций выделения избыточного вольфрама из пересыщенного аустенита по диффузионному механизму распада, как в случае образования структуры ячеистого типа (см. рис. 1, б).

Микротвердость по Виккерсу в функциональных поверхностях измерялась на микротвердомере мод. ПМТ-3М с нагрузкой 200 г. Измерение диагоналей отпечатков проводилось на микроскопе металлографическом инвертированном мод. Метам ЛВ-34 с применением автоматизированной системы анализа «Микро-Анализ View».

В табл. 3 приведены значения микротвердости по Виккерсу для многослойной упрочненной градиентной структуры износостойкой функциональной поверхности (см. рис. 1).

3. Микротвердость поверхностного слоя стали 45, упрочненного карбидом вольфрама

Микротвердость слоев, HV, МПа			
Слой 1	Слой 2	Слой 3	Матрица
741...846	546...633	431...525	304...332

Обсуждение результатов

Оценка характера процессов структурообразования показывает, что в соответствии с диаграммой Fe – W, температура в функциональных слоях с ячеистой структурой аустенита превышает температуру 1060 °С, соответствующую перитектоидной реакции. В этих температурных условиях протекает полиморфное превращение железа с образованием аустенита и растворением карбида вольфрама в аустените. Например, в аустените стали Р6М5 при оптимальной температуре нагрева для закалки 1200...1230 °С растворяется около 8 % W. В стали Р18 в аустените растворяется также около 8 % W, но при температурах 1270...1290 °С. Следовательно, максимальной границей нагрева стали при термосиловом воздействии при импульсном имплантировании можно считать границу до 1300 °С.

При охлаждении раствор аустенита пересыщается вольфрамом и стабилизируется. При дальнейшем охлаждении формируется структура стабилизированного переохлажденного аустенита, а избыток вольфрама выделяется в виде сетки карбида вольфрама по границам аустенитных зерен, слаболегированных вольфрамом. В данном случае полученная

структура идентична структуре литой быстрорежущей стали, соответствующей сложной карбидной эвтектике, напоминающая ледебурит и располагающаяся по границам зерен.

Формирование локальных структур, показанных на рис. 2, можно объяснить процессом спинодального распада [5, 6] твердых растворов на основе вольфрама. На рис. 3 показана микроструктура спинодального распада жидкой вольфрамсодержащей фазы. Расчет уровня удельного энерговыделения на единицу массы частицы на фронте движения имплантируемой частицы карбида вольфрама составляет $0,9 \cdot 10^9$ Дж/кг. Данный уровень энерговыделения не только расплавляет металл в окрестностях движущейся частицы, но и возможно частично испаряет его, и частица карбида вольфрама фактически перемещается в канале из расплава.

Эти явления способствуют активации взаимной диффузии W, С и Fe. Как следствие, происходит карбидизация (точка 1, рис. 2, б) в процессе движения и образование карбида WC в соответствии с диаграммой W – С. Кроме этого, происходит растворение частиц карбида вольфрама в микрообъемах расплава высокоуглеродистой стали. На рис. 2 частицы карбида вольфрама имеют сглаженную, овальную поверхность, что говорит о растворении поверхностных слоев.

Таким образом, в процессе имплантирования поверхность крупных частиц карбида вольфрама фактически обволакивается оболочкой насыщенного вольфрамом расплава. При остановке частицы, фактически происходит мгновенная закалка расплава со значительным переохлаждением и его кристаллизация по механизму спинодального распада на фазу с низким содержанием вольфрама (аустенит, точки 4 и 5, рис. 2, б) и фазу с высоким содержанием вольфрама (сферические кристаллы карбида вольфрама, точки 2 и 3, рис. 2, б).

При спинодальном распаде в общем случае диффузионный поток определяется не градиентом концентрации, а градиентом химического потенциала. В этом случае диффузионные процессы ведут к состоянию, характеризующемуся условием постоянства в данном объеме химического потенциала $\mu = \text{const}$ и расслоению системы на концентрационные зоны, в которых происходит кристаллизация конденсированных фаз. Как следствие, система кристаллизуется в виде сферолитных кристаллов. При этом процесс кристаллизации начинается на фазовой поверхности раздела «карбид

WC – расплав» как на подложке, формируя карбидную «бахрому» по поверхности раздела (см. рис. 2).

В частности, на рис.3 показаны сферические кристаллы TiO_2 , кристаллизация которых происходила в условиях значительного перенасыщения системы и последующего спинодального распада.

На рис. 1, а структура сформирована в результате спинодального распада твердого раствора вольфрама с формированием нитевидных кристаллов карбида вольфрама, чередующихся с изолированными глобулярными частицами карбида вольфрама высокой степени дисперсности. Причем, сами нити состоят из коагулировавших мельчайших глобулей карбида вольфрама.

В работе [7] показано, что промежуточные распадные структуры, возникающие на этапе кинетической стабилизации спинодального превращения, являются квазистационарными и достаточно далеки от полного термодинамического равновесия. Как правило, на ранних стадиях спинодального расслоения формируется зернистая релаксационная структура без фазовых границ. На более поздних стадиях одна из фаз диспергирована внутри другой при наличии устойчивой межфазной границы, что полностью соответствует характеру микроструктуры, представленной на рис. 2. Подобные структуры формируются периодически повторяющимися фрагментами и являются в общем случае метастабильными. Таким образом, формирование структур, представленных на рис. 2, происходит по единому механизму спинодального распада соответственно твердого раствора и расплава.

Высокий уровень микротвердости функционального градиентного слоя на стали 45 (табл. 3) объясняется высокой степенью армирования частицами карбида вольфрама (см. рис. 1) и композиционным упрочнением ячеистой структуры аустенита (см. рис. 2), а также значительным уменьшением размера (примерно в 5 раз) зерна аустенита ячеистой структуры (см. рис. 2) и повышением твердости в соответствии с законом Холла-Петча.

Повышение твердости связано с процессом наноструктурирования материалов в результате спинодального расслоения. Закон Холла-Петча исследует зависимости механических свойств материалов от размера зерна. Так, у поликристаллических материалов в большом диапазоне размеров зерен наблюдается увеличение твердости с уменьшением размера кристаллитов. Подобное поведение материалов

хорошо описывается соотношением Холла-Петча [8 – 10]:

$$HV(\sigma_T) = H_0(\sigma_0) + \frac{k}{\sqrt{D}},$$

где HV – твердость материала; σ_T – предел текучести; H_0 – твердость тела зерна; σ – внутреннее напряжение, препятствующее распространению пластического сдвига в теле зерна; k – коэффициент пропорциональности; D – размер зерна.

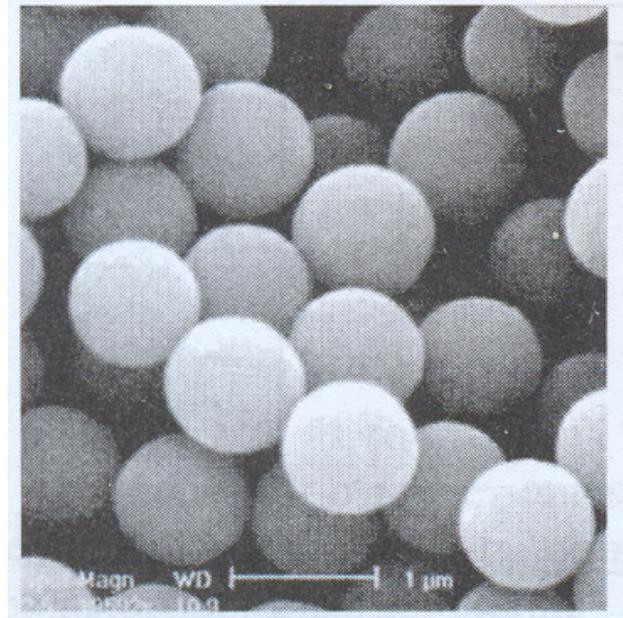


Рис. 3. Сферические кристаллы TiO_2 [7]

При уменьшении размера зерна происходит рост прочности и твердости материала. Соотношение Холла-Петча хорошо описывает механические свойства материалов с размером зерен более 50 нм, в которых деформации происходят преимущественно по дислокационному механизму. Следовательно, управление процессами спинодального расслоения при кристаллизации сплавов определяет практическое применение использования наноструктурирования для получения требуемых свойств материала.

Выводы

1. Структурообразование в высокоэнергетических процессах имплантации определяется условиями переохлаждения и протекает по двум механизмам – классическому диффузионному механизму распада пересыщенных твердых растворов и спинодальному рас-

паду как твердых растворов, так и локальных жидкофазных зон.

2. Следствием реализации данных механизмов структурообразования является формирование градиентной структуры функциональной поверхности, характеризующейся кристаллизацией глобулярных и нитевидных карбидов вольфрама, композиционно упрочняющих ячеистую структуру стабилизированного аустенита.

3. При комбинированной импульсной электромеханической обработке при имплантировании карбида вольфрама температура в зоне контакта ролика и детали достигает 1300°C , что приводит к интенсивному растворению частиц карбида вольфрама, перенасыщению аустенита вольфрамом и к его последующему распаду на высокодисперсные структуры.

4. Вблизи частиц карбида вольфрама, где формируются локальные зоны расплава ($t_{\text{пл}} = 1450^{\circ}\text{C}$), одновременно протекают процессы поверхностного растворения с последующей карбидизацией и спиновальным распадом расплава, обогащенного вольфрамом, с последующим формированием высокодисперсной карбидо-аустенитной структуры, армированной глобулярными включениями карбида вольфрама.

Процессы спиновального расслоения являются технологической основой наноструктурирования сплавов в процессе их кристаллизации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хейфец, М.Л. Аддитивные синерготехнологии послойного синтеза изделий из композиционных материалов при воздействии потоками энергии // *Научно-технические технологии в машиностроении*. – 2016. – № 4(58). – С. 3-9.
2. Григорьев, С.Н., Тарасова, Т.В. Возможности технологии аддитивного производства для изготовления сложнопрофильных деталей и получения функциональных покрытий из металлических порошков // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2015. – № 10(724). – С. 5-10.
3. Горленко, А.О., Горленко, О.А. Импульсная электромеханическая обработка // *Научно-технические технологии в машиностроении*. – 2011. – № 6(06). – С. 21-25.
4. Давыдов, С.В. Структура износостойких поверхностных слоев с имплантированными наноалмазами детонационного синтеза / С.В. Давыдов, А.О. Горленко, В.М. Скандцев, М.Ю. Куракин // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2014. – № 5(707). – С. 46-50.
5. Скрипов, В.П., Скрипов, А.В. Спиновальный распад (фазовый переход с участием неустойчивых состояний) // *УФН*. – 1979. – Т.128. – Вып.2. июнь. – С.193-231.

6. Бункин, Н.Ф., Лобеев, А.В., Ляхов, Г.А. Исследование спиновального распада в расслаивающихся растворах лазерными методами // *УФН*. – 1997. – Т.167. – №10, октябрь. – С.1069-1085.

7. Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах. – М.: Техносфера, 2010. – 352 с.

8. Бородин, И.Н., Майер, А.Е. Предел текучести нанокристаллических металлов при высокоскоростной пластической деформации // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54. вып.4. – С. 759-766.

9. Юров, В.М., Лауринас, В.Ч., Мукашева, Л.С., Гученко, С.А. Оценка предела текучести наночастиц некоторых металлов // *Успехи современного естествознания*. – 2016. – № 1. – С. 48-50.

10. Козлов, Э.В., Конева, Н.И., Попова, Н.А. Влияние размера зерна на структуру и механизм деформации поликристаллов микро- и мезауровня // *Письма о материалах*. – 2013. – Т. 3. – С. 113-117.

REFERENCES

1. Heifets, M.L. Additive synergy-technologies of composite layer synthesis at energy flow impact // *Science Intensive Technologies in Mechanical Engineering*. – 2016. – No.4(58). – pp. 3-9.
2. Grigoriev, S.N., Tarasova, T.V. Potentialities of additive production technologies for manufacturing complex parts and obtaining functional coatings of metal powders // *Metal Science and Metal Thermal Treatment*. – 2015. – No.10(724). – pp. 5-10.
3. Gorlenko, A.O., Gorlenko, O.A. Pulse electro-machining // *Science Intensive Technologies in Mechanical Engineering*. – 2011. – No.6(06). – pp. 21-25.
4. Davydov, S.V. Structure of wear-resistant surface layers with implanted nano-diamonds of detonation synthesis / S.V. Davydov, A.O. Gorlenko, V.M. Skantsev, M.Yu. Kurakin // *Metal Science and Metal Thermal Treatment*. – 2014. – No.5(707). – pp. 46-50.
5. Skripov, V.P., Skripov, A.V. *Spinodal Decomposition (phase transition with participation of unstable states)* // *UFN*. – 1979. – Vol.128. – Issue 2. June. – pp. 193-321.
6. Bunkin, N.F., Lobeev, A.V., Lyakhov, G.A. *Investigation of Spinodal Decomposition in Separating Solutions by Laser Methods* // *UFN*. – 1997. – Vol. 167. – No.10, October. – pp. 1069-1085.
7. Roduner, E. Dimension effects in nano-materials. – M.: *Technosphere*, 2010. – pp. 352.
8. Borodin, I.N., Mayer, A.E. Yield strength of nanocrystal metals at high-speed plastic deformation // *Physics of Solid*. – 2012. – Vol.54. Issue 4. – pp. 759-766.
9. Yurov, V.M., Laurinas, V.Ch., Mukasheva, L.S., Guchenko, S.A. Yield strength estimate of nano-particles of some metals // *Successes in Modern Natural Science*. – 2016. – No.1. – pp. 48-50.
10. Kozlov, E.V., Koneva, N.I., Popova, N.A. Impact of grain dimensions upon structure and deformation mechanism of poly-crystals of micro- and mesa level // *Letters about Materials*. – 2013. – Vol.3. – pp. 113-117.

Рецензент д.т.н. Л.Г. Петрова