

4;5;11;12

## **Структура и свойства покрытия из твердого сплава, нанесенного высокоскоростной импульсной струей на медную подложку**

© А.Д. Погребняк, М.В. Ильяшенко, В.С. Кшнякин,  
Ю.Н. Тюрин, Ю.Ф. Иванов

Сумский институт модификации поверхности, Сумы, Украина  
Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, Киев, Украина  
Институт сильноточной электроники РАН, Томск, Россия

*Поступило в Редакцию 19 марта 2001 г.*

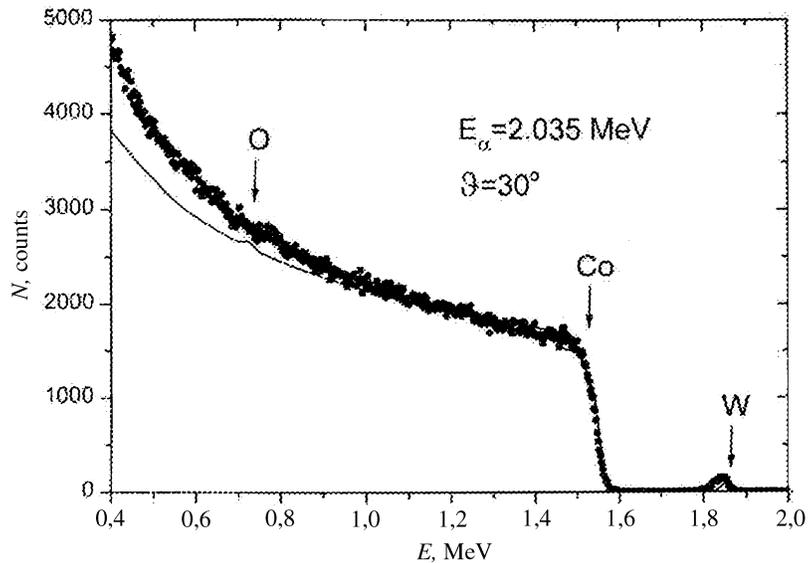
С помощью специально рассчитанных режимов работы плазмотрона было нанесено покрытие из карбида вольфрама на медную плиту кристаллизатора. Обнаружено, что твердость покрытия из WC-Co достигает в отдельных местах  $1.3 \cdot 10^4 \text{ N/mm}^2$ , а сила адгезии покрытия к подложке достигает 270 МПа. Методами резерфордского обратного рассеяния ионов (RBS), рентгенофазового анализа (X-ray diffraction) и просвечивающей электронной микроскопии с дифракцией (TEM with diffraction) был проведен элементный и фазовый анализ покрытия, а морфологию поверхности и по глубине покрытия изучали с помощью оптической и растровой электронной микроскопии.

Было обнаружено, что покрытие состоит из кристаллитов WC с гексагональной (hexagonal) плотноупакованной решеткой (hcp), кристаллитов  $\alpha$  и  $\beta$  кобальта и WC с кубической решеткой. Средний размер кристаллитов WC с hcp решеткой составляет  $0.15 \mu\text{m}$ , а кобальта около 25 nm. По границам кристалла наблюдаются частицы фаз  $\text{W}_3\text{Co}_3\text{C}$  размерами 15 nm.

В начале восьмидесятых годов для модификации поверхности различных материалов и улучшения их служебных характеристик начали использовать импульсные потоки заряженных частиц и плазмы [1–4]. В результате воздействия таких концентрированных потоков энергии на поверхности образца происходит высокоскоростной разогрев в течение  $10^{-3} - 10^{-8} \text{ s}$  поверхностного слоя и закалка с быстрым отводом тепла в глубь обрабатываемой мишени. При этом материал мишени претерпевает значительные структурно-фазовые изменения. В нем наблюдается

образование метастабильных фаз, нанодисперсных выделений, аморфных слоев, формируется высокая плотность дислокаций и неравновесных точечных дефектов, часто имеет место перемешивание [1,2]. Импульсные потоки энергии используют также для нанесения тонких слоев, покрытий и образования нанодисперсных порошков [2]. Таким образом, используя импульсную плазменную струю с высокой скоростью и осуществляя подачу порошка из ВК-12 (WC-Co), можно получить покрытие с хорошей адгезией на медной плите кристаллизатора (решение этой проблемы является важной задачей литейного производства).

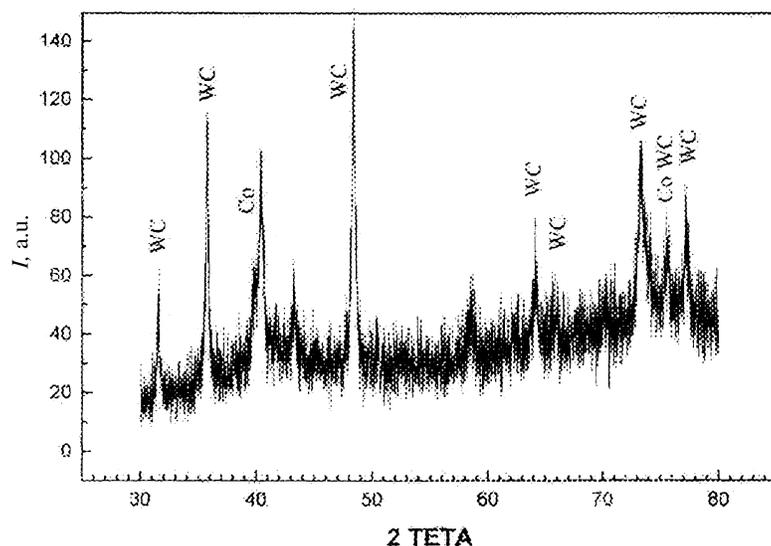
Импульсный плазматрон был использован для нанесения покрытий из порошка ВК-12 со средними размерами от 35 до 56  $\mu\text{m}$ . На основе математического моделирования, изменения параметра плазмотрона, размера сопла, расстояния от сопла до поверхности, размера реакционной камеры были рассчитаны необходимые скорости импульсной плазменной струи, ее температура и определено оптимальное расстояние от среза сопла до обрабатываемой поверхности. Получены следующие параметры: температура струи достигала  $2.4 \cdot 10^4 \text{ K}$ , скорость струи составляла около 7 km/s, плотность мощности достигала  $10^7 \text{ W/cm}^2$ , расстояние от среза сопла до обрабатываемой детали составляло 30 mm. Подача компонентов горючей газовой смеси и порошкового материала в плазматрон осуществлялась непрерывно. Длительность импульса достигала 0.3 ms. На рис. 1 представлен энергетический спектр резерфордского обратного рассеяния (RBS) ионов  $\text{He}^+$ , измеренный для покрытия из карбида вольфрама. Как видно из спектра, обнаружены пики вольфрама, кислорода и стрелкой обозначена кинематическая граница Co. В поверхностном слое толщиной до 2.8  $\mu\text{m}$  содержание Co, W, C, O находится в следующих отношениях: WC<sub>89</sub>; Co<sub>8</sub>; C<sub>2</sub>; O<sub>2</sub>. Обращает на себя внимание то, что на поверхности покрытия концентрация вольфрама очень мала, около 1 at%, а концентрация углерода достигает 30 at%. Как известно из работ [7,8], при нанесении карбида вольфрама высокоскоростным газовым пламенем (HVOE) и высокоскоростной плазменной струей (HEP) в покрытии происходит увеличение процентного содержания вольфрама до 84.38 и 87.98% соответственно. Возможна даже частичная аморфизация сложных фаз, расположенных по границам зерен карбида и кобальта [8]. Изменилось и содержание кобальта до 12.98% (при HVOE) и 9.22% (HEP). Уменьшилась концентрация углерода от 4.09% в исходном порошке до 2.5% (HVOE) и 2.52% (HEP). В нашем случае основу покрытия



**Рис. 1.** Энергетический спектр резерфордского обратного рассеяния ионов  $\text{He}^+$ , измеренный для покрытия из WC-Co, нанесенного на подложку из медного кристаллизатора.

составляют те фазы, большинство из которых присутствовало в исходном порошке, однако имелись также другие фазы, образованные высокоскоростной закалкой.

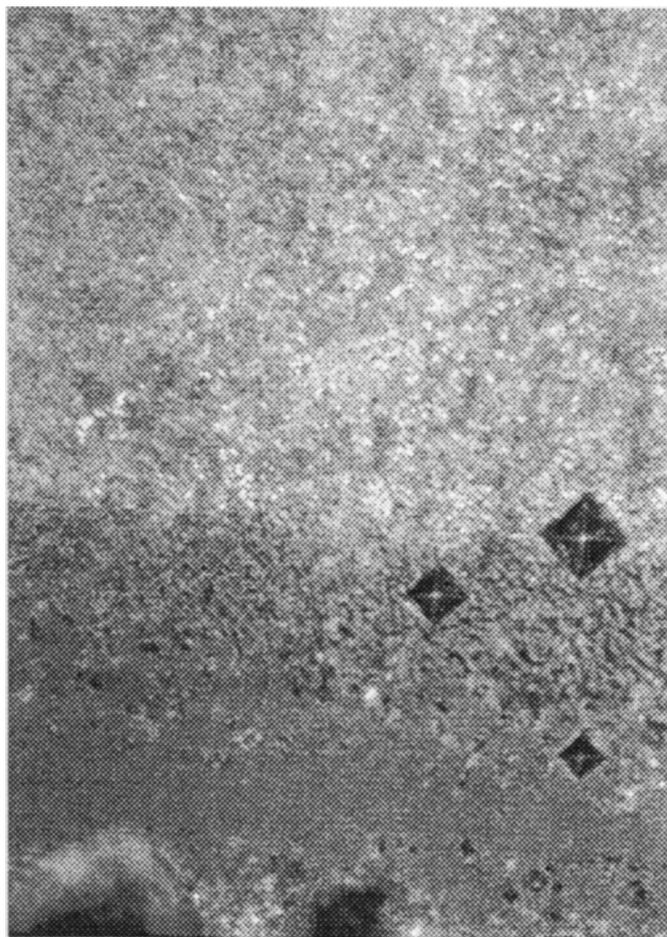
Фазовый анализ, проведенный с помощью установки ДРОН-3 ( $\text{K}_\alpha\text{-Cu}$ ), показывает, что основной фазой покрытия является WC с hcp решеткой (гранцентрированная плотноупакованная). О наличии других фаз судим по рефлексам в интервале от 37 до 47°С (рис. 2). В этом интервале имеет место перекрытие ряда линий, что затрудняет фазовый анализ. Рассчитанные межплоскостные расстояния по рефлексам, которые удалось выделить, позволяют говорить о наличии в покрытии следующих фаз:  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{Co}_7\text{W}_6$ ,  $\text{Co}_3\text{W}$ , W и Co. Сложные фазы в межкуристаллитном пространстве могут иметь аморфное состояние, что согласуется с работой [8,9]. Это состояние объясняется высокотемпературным циклом при формировании покрытия.



**Рис. 2.** Дифрактограмма, снятая для покрытия из WC-Co, нанесенного импульсной плазменной струей на плиту медного кристаллизатора ( $K_{\alpha}$ -Cu), полученная на установке фирмы (Sunya, Japan).

Структурно-фазовый анализ металлокерамического покрытия (WC-Co), проведенный с помощью просвечивающей электронной микроскопии ТЕМ с дифракцией, показал, что структура покрытия поликристаллическая, представленная кристаллитами WC с гексагональной решеткой, кристаллитами  $\alpha$  и  $\beta$  Co и WC с кубической решеткой. Средний размер WC с hcp решеткой составляет  $0.15 \mu\text{m}$ , а кобальта — порядка 25 nm. По границам кристаллитов наблюдаются частицы фаз  $W_3Co_3C$  размером около 15 nm. Внутри кристаллитов WC с кубической решеткой наблюдается дислокационная субструктура.

На рис. 3 приведена фотография поперечного шлифа покрытия из WC-Co с отпечатками от алмазной пирамидки твердомера (шкала  $1 \sim 200 \mu\text{m}$ ). Как видно из фотографии, в покрытии имеются участки, которые значительно отличаются по твердости (от  $8 \cdot 10^3$  до  $1.3 \cdot 10^4 \text{ N/mm}^2$ ). Адгезию покрытия к основе изделия определяли на образцах, которые были изготовлены из меди М-00. Проводили



200μm

**Рис. 3.** Фотография поперечного шлифа покрытия и медной подложки кристаллизатора, на снимке видны отпечатки от алмазной пирамидки: 1 — в середине покрытия; 2 — вблизи границы "покрытие-подложка"; 3 — граница "покрытие-подложка".

около 10 измерений методом скрабирования алмазной пирамидкой по поверхности. Прочность сцепления определяли по формуле  $H_u = 4P/b^2$ , где  $P$  — нагрузка,  $b$  — ширина канавки. Измерения показали, что среднее значение адгезии составляет около 250 МПа, минимальное значение 210 N/mm<sup>2</sup>, максимальное значение достигает 280 N/mm<sup>2</sup>.

Работа была выполнена при поддержке Национального исследовательского института металлов Тсукуба, Ибараки, Япония и благодаря частичной финансовой поддержке проекта № 1472 УНТЦ.

Авторы признательны О.П. Кульментьевой за обсуждение результатов работы.

## Список литературы

- [1] *Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д.* // УФН. 1999. Т. 169. В. 11. С. 1243–1271.
- [2] *Валяев А.Н., Кишимото Наоки, Погребняк А.Д.* Модификация свойств материалов и синтез тонких пленок при облучении интенсивными электронными и ионными пучками. Усть-Каменогорск: Восточно-Казахстанский технический университет, 2000. 345 с.
- [3] *Якушев В.Л., Калинин Б.А., Польских В.И.* // Металлы. 1994. № 4. С. 74–81.
- [4] *Tiurin Yu.N., Pogrebnyak A.D.* // Surf. and Coat. Tech. 1999. V. 111. P. 269–275.
- [5] *Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н., Иванов Ю.Ф.* и др. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 21. С. 53–60.
- [6] *Модифицирование и легирование поверхности лазерными ионными и электронными пучками* / Под ред. Дж. М. Поута, Г. Фоти, Д.К. Джекобсона. М.: Машиностроение, 1987. С. 425.
- [7] *Nerz J., Kushner B., Rotolico A.* // Journal of Thermal Spray Technology. 1992. V. 1 (2). P. 147–152.
- [8] *Li C.J., Ohmori A., Harada J.* // Journal of Thermal Spray Technology. 1996. V. 5 (1). P. 69–73.
- [9] *Bhagat R.B., Amatean M.F., Papyrin A.* et al. // ASM Thermal Spray Society. 1997. P. 361–376.