



ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОМ НАПЫЛЕНИИ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СТАЛЬНОЙ ПРОВОЛОКИ С ПОРОШКОВЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ WC И WC-Co

Г.М. Григоренко, Л.И. Адеева, А.Ю. Туник, В.Н. Коржик, С.Н. Степанюк,
Л.К. Дорошенко, А.А. Чайка, Н.П. Лютик, Л.Т. Еремеева

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАНУ.

03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

В поиске эффективных материалов для получения плазменно-дуговых покрытий в ИЭС им. Е.О. Патона разработаны стальные проволоки с наполнителями из тугоплавких соединений. На установке PLAZER-30 получены качественные плазменные покрытия. Изучены структура, твердость и фазовые превращения, происходящие в проволоках с карбидными наполнителями (WC и WC-Co) при нагреве в защитной среде, а также в покрытиях, полученных из этих проволок в процессе напыления. При получении покрытий из проволок с наполнителем WC (коэффициент заполнения 43 %) происходит разложение исходного карбида, обогащение железной матрицы легирующими элементами с последующей ее закалкой. Микротвердость покрытия составляет 4,5 ГПа. В покрытии, полученном из проволоки с наполнителем WC-Co (коэффициент заполнения 35 %), частично сохранились исходные карбиды, а также получены двойные η -карбиды Co_3W_3C и $Co_3W_9C_4$. Эти карбиды, упрочняя железную матрицу, образуют бездефектные покрытия с микротвердостью 6,5 ГПа. Исследования проволоки с наполнителем WC и WC-Co при нагреве в защитной атмосфере показали возможность сохранения в значительном количестве карбидной составляющей. Это открывает перспективы выбора оптимальных режимов напыления и составов плазмообразующего газа, которые обеспечивают получение качественных плазменно-дуговых покрытий с более высокой твердостью. Библиогр. 12, табл. 6, ил. 15.

Ключевые слова: плазменно-дуговое напыление; порошковая проволока; карбидный наполнитель; состав; структура; фазовые превращения; микротвердость

В настоящее время совершенствуются существующие и разрабатываются новые технологии газотермического нанесения покрытий, что связано с постоянно растущими требованиями, предъявляемыми к качеству поверхности изделий ответственного назначения. Одной из таких новых перспективных технологий является плазменно-дуговое проволочное напыление (ПДН) [1–3]. При ПДН в качестве исходного материала для формирования покрытия используется токоведущая проволока, являющаяся, как правило, анодом плазменной дуги и постоянно подаваемая в дугу за срезом сопла плазмотрона. Существующий между срезом сопла плазмотрона и проволокой-анодом открытый участок разряда обдувается кольцевым потоком холодного защитного газа. Это обеспечивает минимальное насыщение распыляемого материала кислородом и азотом воздуха, получение оптимального фракционно-

го состава дисперсной фазы, высокую объемную концентрацию напыляемых частиц, а также ряд других преимуществ. Процессы нагрева и плавления проволоки, а также диспергирования расплава являются одними из ключевых в технологии ПДН, поскольку непосредственно влияют как на показатели производительности и стабильности напыления, так и на качество формируемых покрытий [4]. Качество и себестоимость напыленных покрытий в значительной степени определяется материалом, используемым для их получения. Применение порошковых проволок как материалов для ПДН позволяет изменять химический состав покрытий, расширять область их использования, а также удешевить производство. Для повышения износостойкости различных деталей, работающих в условиях ограниченной смазки, повышенных температур и нагрузок целесообразно применять износостойкие композиционные покрытия из кер-

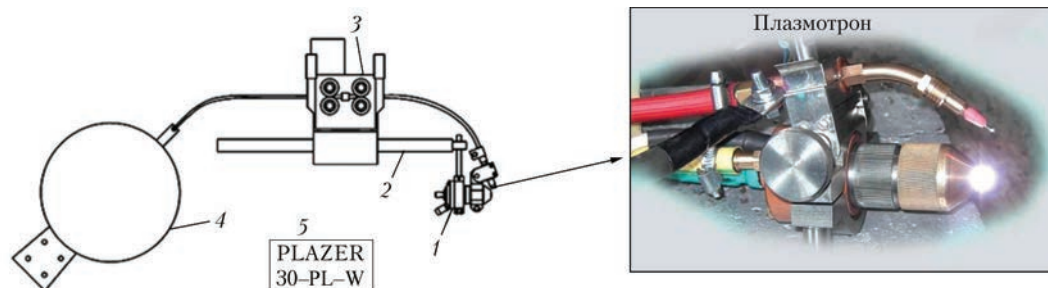


Рис. 1. Схема установки PLAZER 30-PL-W: 1 — плазматрон; 2 — узел позиционирования плазматрона; 3 — блок подачи проволоки; 4 — блок размотки проволоки; 5 — операционный блок PLAZER 30-PL-W

метов — материалов на основе металлов, упрочненных тугоплавкими частицами карбидов, боридов, карбоборидов, нитридов, силицидов и др. [5]. В поиске эффективных материалов для нанесения покрытий в ИЭС им. Е.О. Патона разработаны проволоки с металлической оболочкой и наполнителями из тугоплавких соединений [6, 7].

Цель данной работы — поиск перспективных порошковых проволок для получения качественных плазменных композиционных покрытий методом ПДН. Изучены структура, твердость и фазовые превращения, происходящие в проволоках с карбидными наполнителями (WC и WC-Co) при нагреве в среде защитных газов, а также в покрытиях, полученных из этих проволок в процессе напыления.

Плазменно-дуговое напыление осуществляли на установке PLAZER-30 при следующих режимах: $I = 240, 250 \text{ A}$, $U = 60 \text{ Вт}$, $L = 175 \text{ мм}$, $Q_B = 45 \text{ м}^3/\text{ч}$, $Q_{Ar} = 30 \text{ м}^3/\text{ч}$. Схема установки приведена на рис. 1 [8].

Методики и материалы исследования. Для исследования исходных материалов и плазменных покрытий применили комплексную методику, включающую: металлографию (оптический микроскоп «Неофот-32» с приставкой для цифрового фотографирования); дюриметрический анализ (твердомер М-400 фирмы «LECO» при нагрузках 0,249 и 0,496 Н); рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) (дифрактометр ДРОН-УМ1 с монохроматизированным излучением CuK_α). Исследование структуры и определение ее элементного состава методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) проводили на базе

аналитического комплекса, состоящего из сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-35 CF фирмы «JEOL» (Япония) и энергодисперсионного спектрометра (модель INCA Energy-350 фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания). Характерной особенностью данного метода является высокая локальность анализа (минимальная область возбуждения составляет 1 мкм). Одно из преимуществ энергодисперсионного спектрометра — возможность одновременного анализа порядка 50 элементов (от В до U) с отображением всего найденного спектра в режиме реального времени. Изображение структуры получено в режиме вторичных электронов (SEI) при $U = 20 \text{ кВ}$. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на установке ВДТА-8М в среде гелия. В одинаковых условиях нагрева и охлаждения ($T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 80 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) были проведены термографические исследования порошковых проволок с целью определения температур плавления и кристаллизации, а также температурных интервалов фазовых превращений, протекающих в твердом состоянии. Для выявления структуры исследуемых объектов использовали химические реактивы, приведенные в табл. 1 [9].

Для ПДН применяли порошковые проволоки системы Fe-WC и Fe-(WC-Co) (рис. 2), где в качестве оболочки, которая составляет 57 и 65 мас. % проволоки соответственно, использовали ленту низкоуглеродистой стали Ст08кп, размером 0,4×12 мм. Для проволок применяли порошковые наполнители из карбида вольфрама (WC200) и карбида вольфрама с кобальтом (BK8). Характеристики исходных компонентов приведены в табл. 2.

Таблица 1. Реактивы для металлографического травления

Материал	Состав реактива	Способ применения	Примечание
Углеродистая сталь	Нитаяля (азотная кислота – 4 мл; этиловый спирт – 100 мл)	Химическое травление: $\tau = 5 \dots 30 \text{ с}$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	Удаление окисной пленки: соляная кислота – 80 мл; вода – 20 мл; $\tau = 1 \dots 3 \text{ с}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$
Карбидная составляющая	Мураками (NaOH-10 г; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -10; H_2O – 100 мл)	Химическое травление при интенсивном перемешивании реактива: $\tau = 5 \dots 30 \text{ с}$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	Промывка образцов в этиловом спирте

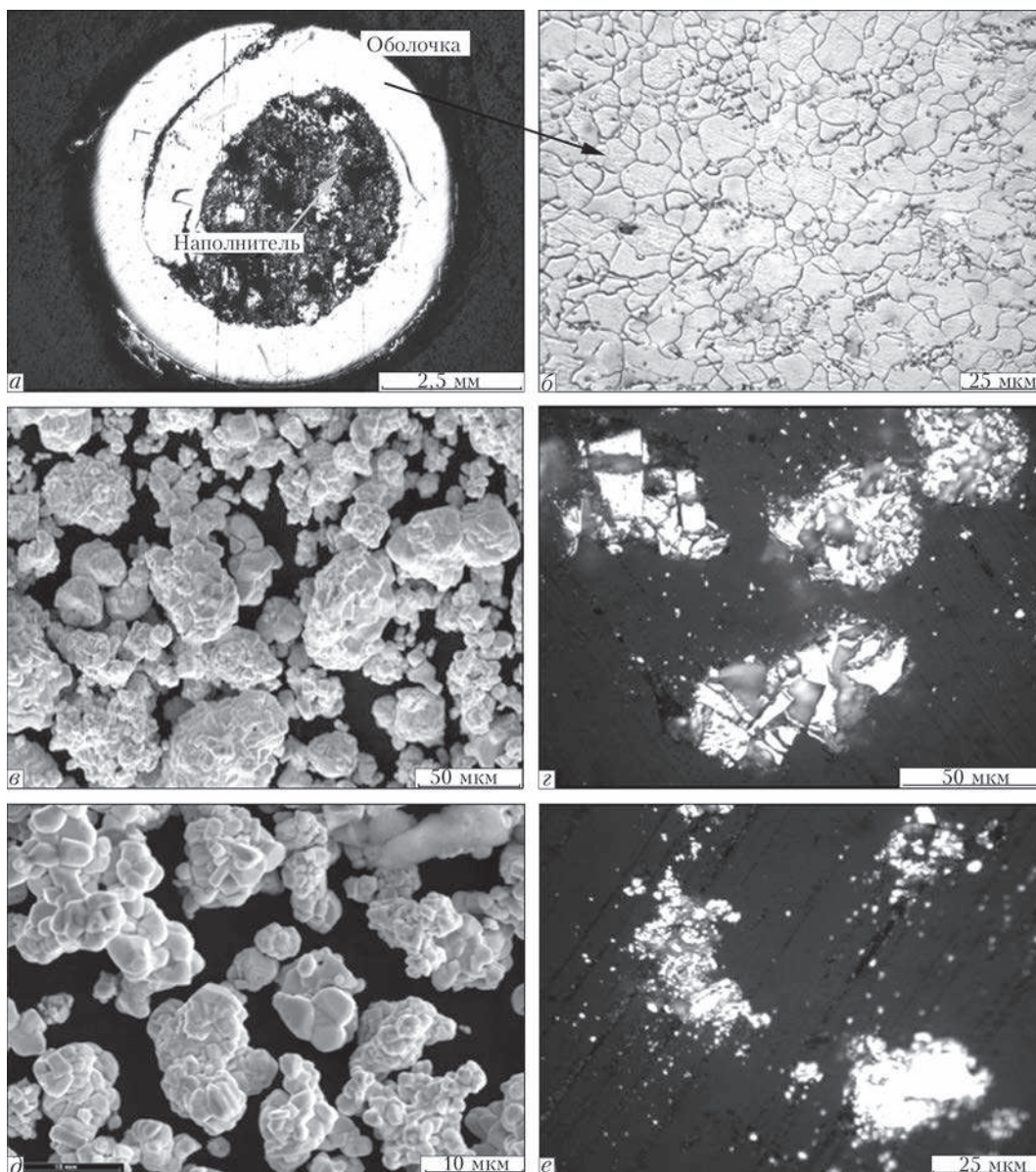


Рис. 2. Внешний вид (*a, в, д*) и микроструктура (*б, з, е*) компонентов проволоки: *a* — поперечное сечение проволоки; *б* — стальная оболочка; *в, з* — наполнитель WC; *д, е* — наполнитель — WC-Co

Микроструктура оболочки проволоки состоит из равноосных ферритных зерен размером 2...20 мкм и небольшого количества перлита (рис. 2, *a, б*).

Порошок WC представляет собой конгломераты 40...80 мкм, состоящие из мелких частиц 2...5 мкм (рис. 2, *в, з*). Микротвердость частиц составляет 18,54...24,00 ГПа. По данным РСФА (рис. 3, *a*) порошок состоит в основном из карбида вольфрама (WC) с параметрами гексагональной ре-

шетки: $a = 2,9055$ и $c = 2,8364 \text{ \AA}$. В небольшом количестве на рентгенограмме фиксируется карбид W_2C с ГПУ решеткой ($a = 5,1793$ и $c = 4,7177 \text{ \AA}$).

Порошок наполнителя WC-Co состоит из частиц неправильной формы с развитой поверхностью. Сложные конгломераты — из мелких частичек размером 2...4 мкм округлой (оплавленной) формы (рис. 2, *д, е*). Преобладающий размер конгломерированных частиц — 10...25 мкм. Микротвердость частиц порошка составляет

Таблица 2. Характеристики исходных материалов

Материалы	Размер частиц (зерна), мкм	Средняя микротвердость, HV-0,25, ГПа	Фазовый состав, мас. % (РСФА)
Ст08кп	4...20	1,55 ± 0,7	100 α-Fe
WC	40...80	21,53 ± 1,61	96,12 WC + 3,88 W ₂ C
WC-Co	10...25	13,48 ± 4,03	95,78 WC + 3,37 W ₂ C + 0,84 Co ₃ W ₃ C



6,13...18,54 ГПа. По данным РСФА (рис. 3, б) порошок содержит карбиды: WC, W₂C, Co₃W₃C. Наличие двойного карбида Co₃W₃C свидетельствует о том, что порошок после конгломерирования подвергался спеканию. Параметры решеток, Å: простой гексагональной WC — *a* = 2,9055, *c* = 2,8363; ГПУ W₂C — *a* = 5,1838, *c* = 4,7153; кубической Co₃W₃C двойного карбида — *a* = 11,0710.

Исследование структурно-фазовых превращений, происходящих в порошковых проволоках, содержащих карбидное наполнение, проводили с помощью метода ДТА.

Методически нагрев и охлаждение образцов осуществляли дважды при постоянных условиях исследования: температурных параметрах и скорости нагрева (охлаждения). Первичная термограмма соответствует нагреву (охлаждению) порошковых проволок, а повторная описывает нагрев этого же образца после его расплавления в тигле (получение слитка). Кривые охлаждения (кристаллизации) этих двух термограмм, как правило, не отличаются друг от друга, тогда, как термограммы при нагреве могут иметь существенные отличия в параметрах температурных переходов. Это объясняется отличием в физическом состоянии исследуемых образцов. При первом нагреве исследовали проволоку с наполнителем, при повторном — слиток. На рис. 4 и 8 приведены термограммы нагрева (1) и охлаждения (2) модельных слитков, которые более точно соответствуют физическим процессам, происходящим в исследуемых материалах. Химический состав исследуемых порошковых проволок приведен в табл. 3.

Экспериментальная часть. Моделирование металлургических процессов взаимодействия между стальной оболочкой и наполнителем проволоки проводили в установке ДТА. Исследование структуры и фазового состава литой структуры модель-

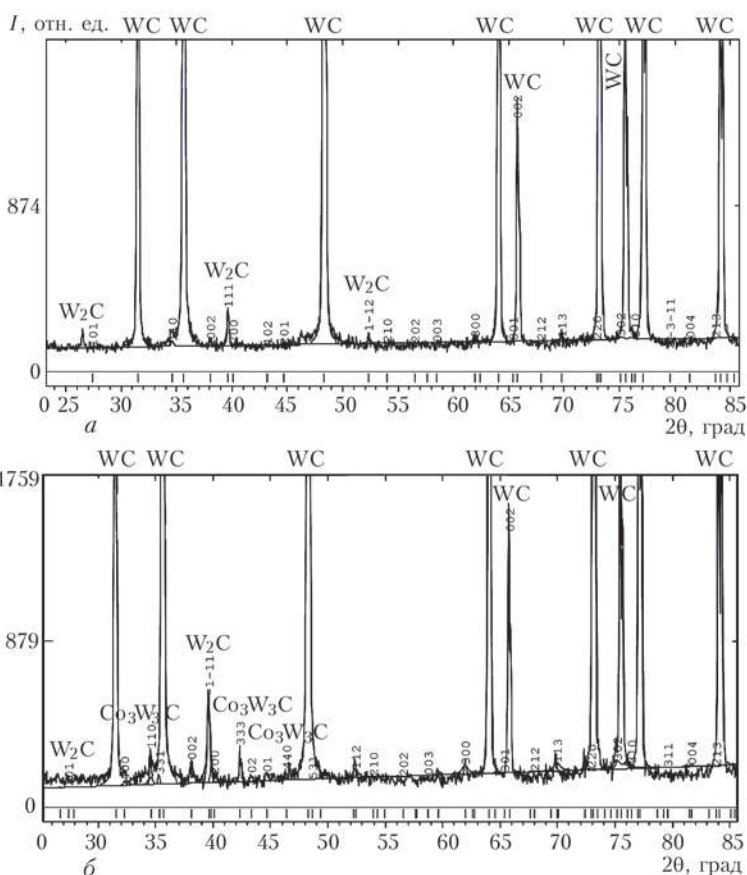


Рис. 3. Рентгенограммы исходных порошков: а — WC: WC 99,0, W₂C 1,0; б — WC-Co: WC 95,8, W₂C 3,4, Co₃W₃C 0,8 %

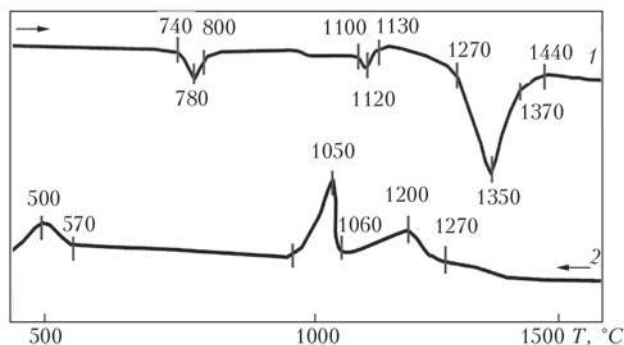


Рис. 4. Термограммы нагрева 1 и охлаждения 2 слитка ДТА, полученного из порошковой проволоки с наполнением WC. Слиток дает возможность прогнозировать фазы, которые могут присутствовать в напыленных покрытиях.

Исследование слитка ДТА (наполнитель WC). В слитке с наполнителем WC при повторном нагреве в твердом состоянии зафиксированы эндотермиче-

Таблица 3. Состав и результаты ДТА порошковых проволок, используемых для плазменного напыления

Наполнитель, мас. %	Коэффициент заполнения проволоки, мас. %	Фазовый состав наполнителя, мас. %	Температурный интервал плавления, °C	ΔT_L , °C	Температурный интервал, °C	ΔT_S , °C
WC	43	96,12 WC + 3,88 W ₂ C	1100...1370	270	1270...1050	220
WC-Co	35	95,78 WC + 3,37 W ₂ C + 0,85 Co ₃ W ₃ C	1090...1380	290	1310...1040	270

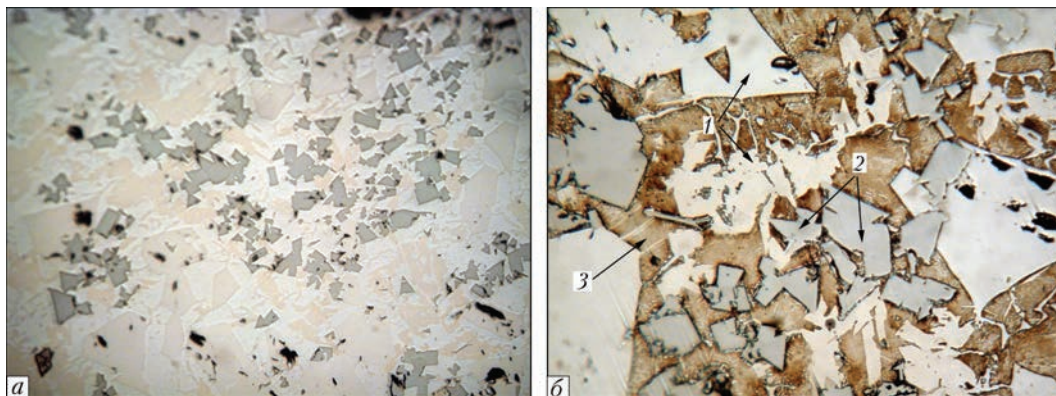


Рис. 5. Микроструктура слитка ДТА, полученного из порошковой проволоки с наполнением WC: *а* — не травлено ($\times 200$); *б* — травлено ($\times 500$); 1 — белые крупные кристаллы (17,89...22,00 ГПа); 2 — серо-голубые кристаллы (11,45... 20,00 ГПа); 3 — матрица с эвтектикой (4,01...5,37 ГПа)

ские реакции при температуре: 780 °С — магнитное превращение; 1100...1130 °С — образование легкоплавкой эвтектики (рис. 4). Температура солидуса и ликвидуса составляет $T_s = 1100$ °С и $T_L = 1370$ °С.

При охлаждении образцов (кривая 2) кристаллизация проходит в две стадии. На термограммах фиксируется два экзотермических эффекта: в температурном интервале 1270...1200 °С — кристаллизация высокотемпературной матрицы; 1060...1050 °С — кристаллизация эвтектики. Таким образом, кристаллизация образца носит двухстадийный характер и происходит в широком температурном диапазоне превращения $\Delta T_{кр} = 1270...1050$ °С (табл. 3). В твердом состоянии при температурах 570...500 °С наблюдается экзотермический эффект, который может быть рассмотрен как суммарный эффект магнитного и бейнитного превращений. Согласно литературным данным [10] в сталях, легированных вольфрамом возможно существование феррито-перлитного превращения, но учитывая высокую твердость матрицы его следует квалифицировать как разновидность бейнитного превращения.

Микроструктура моделируемого слитка с WC наполнителем состоит из матрицы на основе железа с карбидными включениями. В литой структуре слитка наблюдается пористость (рис. 5, *а*). После травления матрица приобретает темную окраску. В ней регистрируются включения двух типов: крупные белые (50×70, 25×50 мкм) правильной геометрической формы и более мелкие (10×10, 20×35 мкм) серо-голубые. Микротвердость крупных белых включений составляет $19,66 \pm 1,14$ ГПа, а серо-голубых — $14,88 \pm 1,67$ ГПа. В матрице наблюдаются участки с эвтектической структурой с микротвердостью $4,19 \pm 0,18$ ГПа (рис. 5, *б*).

По данным РСФА (рис. 6) ведущей фазой является двойной карбид Fe_3W_3C с параметром кубической решетки $a = 11,0919$ Å, так называемый η -карбид. Результаты РСМА подтверждают, что крупные включения и карбидная составляющая эвтектики являются двойными карбидами железа и вольфрама (участки 1,3 и 5 на рис. 7, *а* и участок 2 на рис. 7, *б*; табл. 4). Эти карбиды представляют собой продукт взаимодействия стальной оболочки проволоки с порошковым наполнителем WC с небольшим количеством W_2C . Взаимодействие происходит между расплавленной оболочкой и

твердыми карбидами, так как температура разложения WC составляет 2750 °С, а температура плавления W_2C — 2800 °С [11]. В структуре слитка содержится не прореагировавший исходный карбид WC серо-голубого цвета с параметрами гексагональной решетки: $a = 2,9055$ и $c = 2,8371$ Å (участки 1 и 3 на рис. 7, *б*; табл. 4). Твердый раствор на основе α -Fe с увеличенным параметром ОЦК решетки $a = 2,8730$ Å составляет матрицу слитка (участок 2 и 4 на рис. 7, *а*).

Проведенные исследования структуры слитка хорошо согласуются с

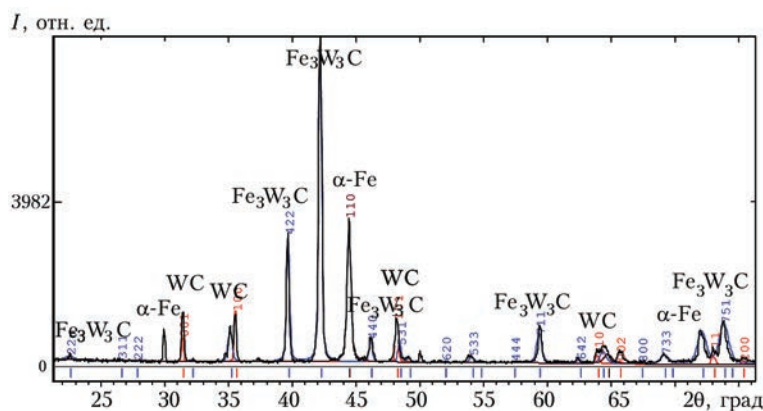


Рис. 6. Рентгенограмма слитка ДТА, полученного из порошковой проволоки с наполнением WC: WC 5,6; Fe_3W_3C 54,2; α -Fe 40,2 %

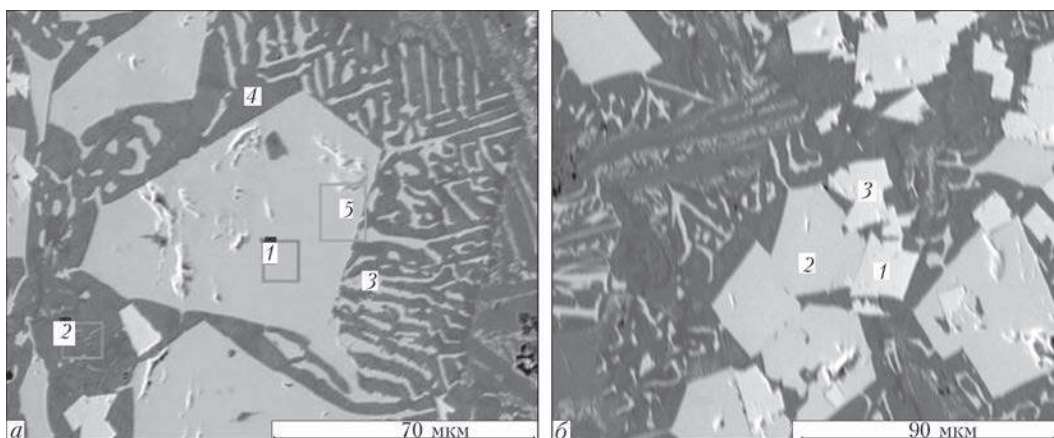


Рис. 7. Микроструктура слитка, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC

результатами ДТА. Основными фазами при кристаллизации слитка являются: твердый раствор на основе железа, эвтектика ($Fe_n W_m C_e + \alpha-Fe$) и небольшое количество бейнитной структуры. Карбиды вольфрама при нагреве до 1600 °C не расплавились, реакция в них проходила в твердой фазе.

Исследование слитка ДТА (наполнитель WC-Co). Термограммы повторного нагрева слитков с наполнением WC-Co и WC имеют много общего (рис. 8). На термограмме слитка с WC-Co также отмечен эндотермический перегиб при температуре 780 °C в твердом состоянии, соответствующий магнитному превращению. При температурах 1090...1100 °C фиксируется эффект плавления легкоплавкой составляющей (эвтектики), количество которой незначительно. Основное плавление зафиксировано в интервале температур 1230...1380 °C. При этом интервал плавления составляет $\Delta T_L = 290$ °C (табл. 3).

При охлаждении экзотермическая реакция затвердевания основного высокотемпературного твердого раствора происходит при температурах 1310...1040 °C.

Характер кристаллизации твердого раствора, в отличие от вышеописанного образца, сложный и состоит как минимум из двух твердых растворов, отличающихся по химическому составу. Это, очевидно, объясняется присутствием Co, образующего как с W так и Fe ограниченные твердые растворы. Высокотемпературная фаза (1310...1290 °C) содержится в значительно меньшем количестве, чем низкотемпературная (1270...1230 °C). Эвтектическая составляющая фиксируется на кристаллизационной кривой при 1050...1040 °C. В твердом состоянии при температурах 550...500 °C протекает экзотермическая реакция – суммарный эффект магнитного и бейнитного превращений (рис. 8).

При исследовании микроструктуры моделируемого слитка, полученного из порошковой

Т а б л и ц а 4. Химический состав исследуемых участков слитка, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC, мас./ат. %

№ исследуемого участка	Fe	W	C
Рис. 7, а			
1	26,47/40,77	69,81/32,65	3,71/26,58
2	86,53/80,54	9,60/2,71	3,87/16,75
3	28,95/40,81	66,36/28,48	4,69/30,77
4	64,75/66,25	30,13/9,36	5,12/24,38
5	26,71/39,41	68,96/30,91	4,33/29,68
Рис. 7, б			
1	0,21/0,31	90,82/39,70	8,97/59,99
2	23,85/35,50	71,50/32,33	4,65/32/17
3	0,44/0,65	91,00/40,37	8,56/58,61

проволоки с наполнителем WC-Co, в нетравленном состоянии были обнаружены мелкие поры и включения исходного карбида серо-голубого цвета (рис. 9, а). После травления (рис. 9, б) на фоне темной матрицы 1 регистрируются белые крупные включения правильной геометрической формы 2 размерами от 20×50 до 30×60 мкм с микротвердостью $19,65 \pm 1,69$ ГПа и множество мелких

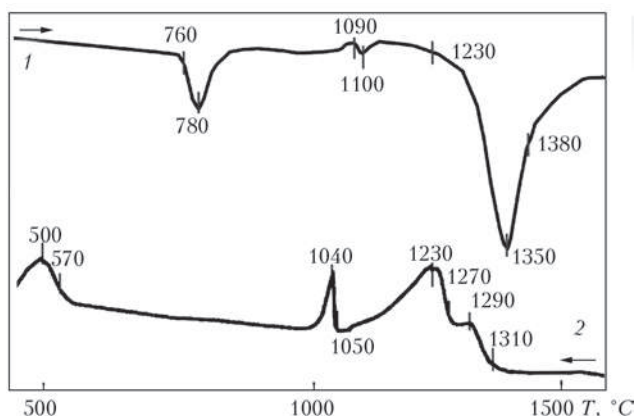


Рис. 8. Термограммы нагрева 1 и охлаждения 2 слитка ДТА, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC-Co

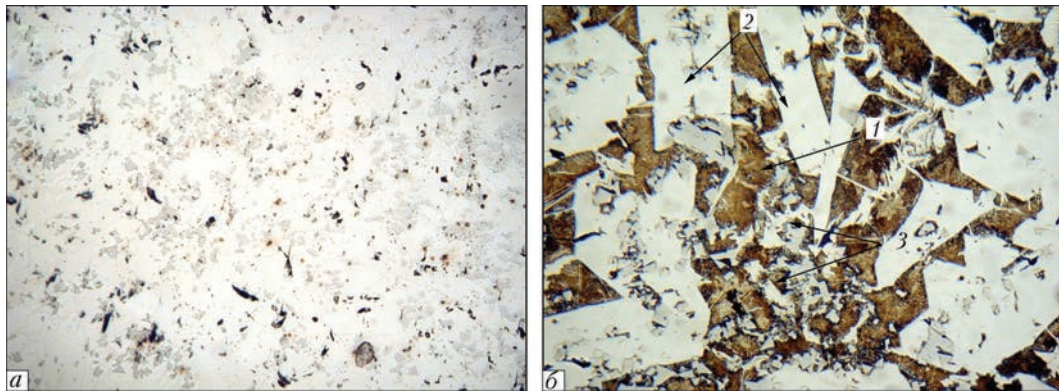


Рис. 9. Микроструктура слитка ДТА, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC-Co: а — не травлено (×200); б — травлено (×500): 1 — матрица с эвтектикой (5,49...7,66 ГПа); 2 — белые крупные кристаллы (16,00...23,00 ГПа); 3 — серо-голубые кристаллы (15,64...20,00 ГПа)

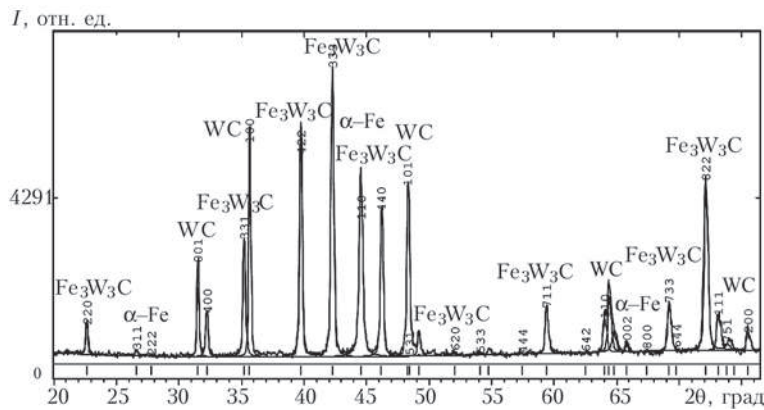


Рис. 10. Рентгенограммы слитка, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC-Co: WC 17,4; Fe₃W₃C 45,4; α-Fe 37,2 %

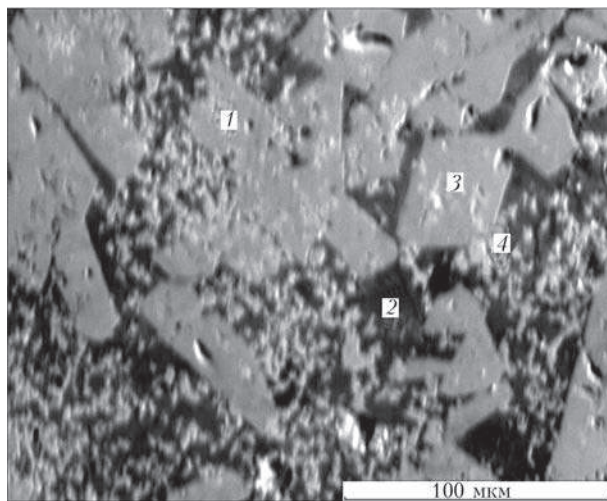


Рис. 11. Микроструктуры слитка полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC-Co: 1-4 — см. текст

серо-голубых включений 3 размерами от 8×8 до 15×30 мкм, микротвердость которых составляет 15,30 ± 2,65 ГПа. В матрице на основе железа наблюдаются участки с эвтектикой с микротвердостью 6,06 ± 0,88 ГПа (рис. 9, б).

По данным РСФА (рис. 10) ведущими являются две фазы: двойной η-карбид состава Fe₃W₃C с параметром кубической решетки $a = 11,1040 \text{ \AA}$ и твердый раствор на основе α-Fe с увеличенным параметром ОЦК-решетки $a = 2,8754 \text{ \AA}$. Исходный карбид WC с параметрами простой гексагональной решетки $a = 2,9043$ и $c = 2,8365 \text{ \AA}$ со-

держится в меньшем количестве. Сопоставляя химический состав исследуемых участков, полученный с помощью РСМА (рис. 10; табл. 5), с результатами РСФА установили, что матрица темного цвета на основе α-Fe содержит вольфрам, углерод и кобальт (участок 2, рис. 11). Крупные включения правильной геометрической формы являются двойными карбидами железа и вольфрама (участки 1, 3, рис. 11). Более мелкие включения — карбидная составляющая эвтектики (участок 4, рис. 11) по химическому составу близки к исходным карбидам WC.

При моделировании металлургических процессов взаимодействия, происходящих между компонентами проволоки, установлено, что термограм-

Таблица 5. Химический состав исследуемых участков слитка ДТА, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC-Co, мас./ат. %

№ исследуемого участка	W	Fe	C	Co	[O]
1	71,23/31,69	23,28/34,10	3,64/24,75	0,00	1,85/9,46
2	13,08/3,43	79,12/68,33	5,31/21,23	1,27/0,22	2,22/6,69
3	81,90/33,18	9,07/12,10	8,21/50,89	0,00	0,82/3,83
4	74,67/31,96	18,51/26,09	5,17/33,83	0,00	1,65/8,12



Таблица 6. Характеристика покрытий, полученных из порошковых проволок

Состав проволоки, мас. %	Толщина, мкм	Фазовый состав по данным РСФА, мас. %	Микротвердость, ГПа	Пористость, об. %
57 Fe+43 WC	450...480	α -Fe, WC, γ -Fe, FeO, W	$4,48 \pm 1,50$	$\leq 1,5$
65 Fe+35 WC-Co	460...500	α -Fe, $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, W_2C , WC, FeO	$6,59 \pm 2,48$	$\leq 1,2$

мы ДТА слитков с наполнением WC и WC-Co довольно похожи. Регистрируется кристаллизация матрицы: твердого раствора, эвтектики и бейнитной структуры (рис. 4, 8; табл. 3). Интервалы кристаллизации и плавления в слитке с WC-Co шире, по сравнению с аналогичными величинами для слитка с WC. Это, как и двухстадийная кристаллизация твердого раствора, объясняется более сложным составом наполнителя. Сопоставление результатов РСФА (рис. 6, 10) показывает, что по фазовому составу моделируемые слитки состоят из матрицы, сложных карбидов и исходного карбида WC. Микротвердость слитка, полученного из проволоки с наполнением WC-Co на 12 % выше, чем у слитка с WC и составляет $8,23 \pm 2,38$ и $9,24 \pm 3,63$ ГПа соответственно.

Исследования процессов протекания фазовых превращений в защитной среде в моделируемых слитках позволяют прогнозировать фазовый состав и структуру покрытий при достаточной защите напыляемого материала от декарбидизации, окисления и других процессов, протекающих при напылении.

Исследование плазменно-дуговых покрытий. Из порошковых проволок с наполнителем WC и WC-Co получены покрытия методом плазменно-дугового напыления. Все исследованные покрытия плотные, хорошо прилегают к основе, трещины и несплошности не обнаружены. Характеристика покрытий приведена в табл. 6.

Покрытия, полученные из порошковой проволоки с наполнителем WC. В результате металлографических исследований установлено, что структура покрытий в основном lamellarная. Ламели имеют высокие значения фактора формы (отношение длины к ширине lamели). Округлые частицы, размером до 45 мкм встречаются редко (рис. 12, а). В покрытии присутствует оксидная составляющая в виде тонких прослоек толщиной до 1 мкм по границам lamелей на основе железа. Изредка регистрируются оксидные частицы размером до 6 мкм внутри lamелей. По данным РСФА оксидная составляющая является оксидом железа (FeO). Ее количество в покрытиях не превышает 14,5 мас. %. После травления в реактиве Мураками (рис. 12, б) в покрытии регистрируются lamели

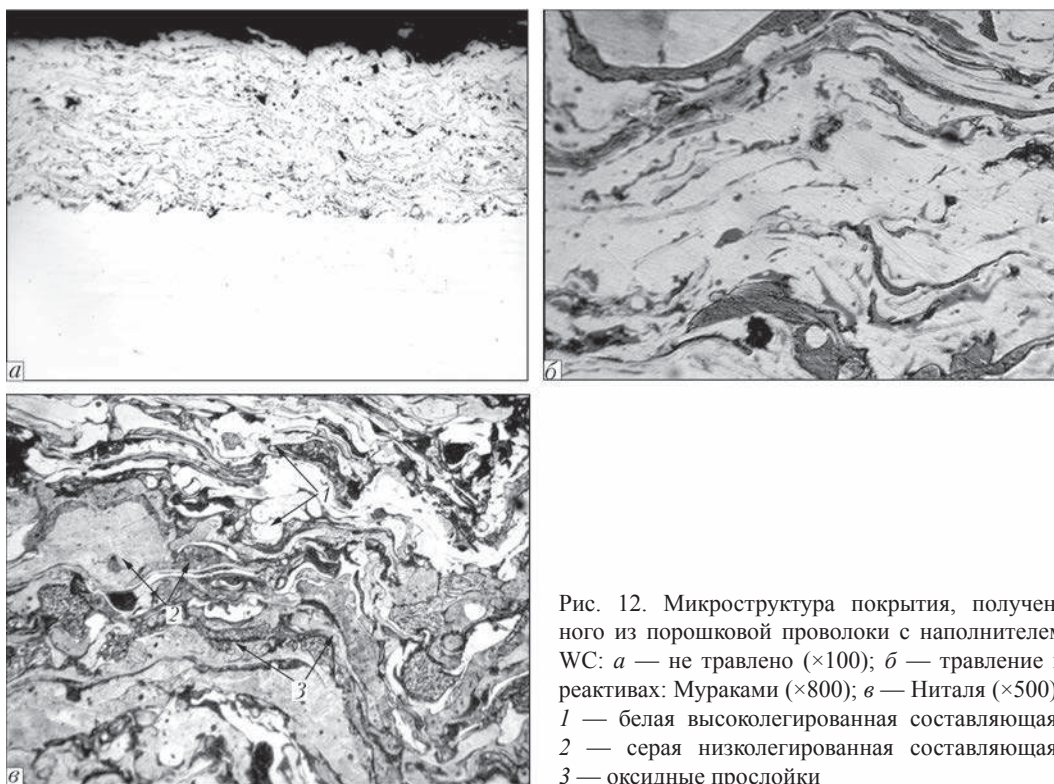


Рис. 12. Микроструктура покрытия, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC: а — не травлено ($\times 100$); б — травление в реактивах: Мураками ($\times 800$); в — Нитала ($\times 500$): 1 — белая высоколегированная составляющая; 2 — серая низколегированная составляющая; 3 — оксидные прослойки

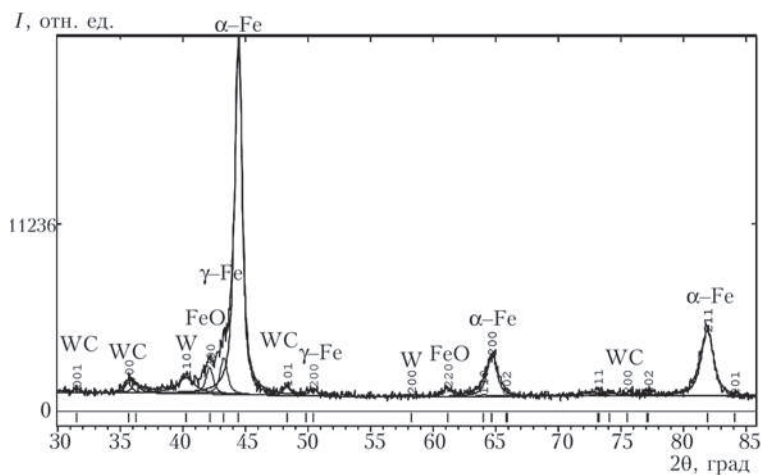


Рис. 13. Рентгенограмма покрытия, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC: WC 1,2; α-Fe 70,7; FeO 15,0; γ-Fe 10,5; W 2,6 %

бежевого и голубого цвета, обогащенные легирующими, равномерно распределенные в ферритной матрице. Их количество составляет ~20 об. %, а микротвердость — $6,42 \pm 1,32$ ГПа. Наиболее крупные ламели имеют длину до 260...280 и ширину 12...32 мкм. Округлые частицы размерами 8×12 , 6×8 мкм регистрируются редко. Структура ламелей на основе железа хорошо выявляется после травления в реактиве Нитала. При этом низколегированные участки травятся сильнее, приобретая различные оттенки серого цвета, а наиболее легированные ламели остаются светлыми. В то же время при травлении в реактиве Мураками эти ламели приобретают бежевый или голубой

цвет (рис. 12, в). Фактор формы ламелей покрытия довольно высокий 7...20. Микротвердость низколегированных участков составляет $3,13 \pm 0,4$ ГПа, а средняя микротвердость покрытия — $4,48 \pm 1,50$ ГПа.

По данным РСФА (рис. 13) основной фазой покрытия является α-Fe с увеличенным параметром ОЦК решетки $a = 2,8791 \text{ \AA}$, оксидная фаза представлена FeO с параметром решетки $a = 4,2830 \text{ \AA}$. В покрытии регистрируется также γ-Fe с параметром ГЦК решетки $a = 3,6172 \text{ \AA}$ и в небольшом количестве исходный WC и чистый W.

Как показывает опыт ПДН для достижения высоких эксплуатационных свойств покрытий, содержащих WC, необходимо, чтобы они содержали возможно большую долю монокарбида вольфрама и обладали достаточно высокой прочностью связи с матрицей. Это возможно если свести к минимуму при напылении процессы декарбидизации ($2WC = W_2C + C$; $W_2C = 2W + C$), окисления ($WC + O_2 = W + CO_2$), восстановления водородом ($WC + 2H_2 = W + CH_4$) [12].

Отсутствие в покрытии, полученном из порошковой проволоки с наполнителем WC, карбидных фаз и, как следствие, невысокая его микротвердость, объясняется тем, что в плазменной дуге, при данном составе плазмообразующего газа

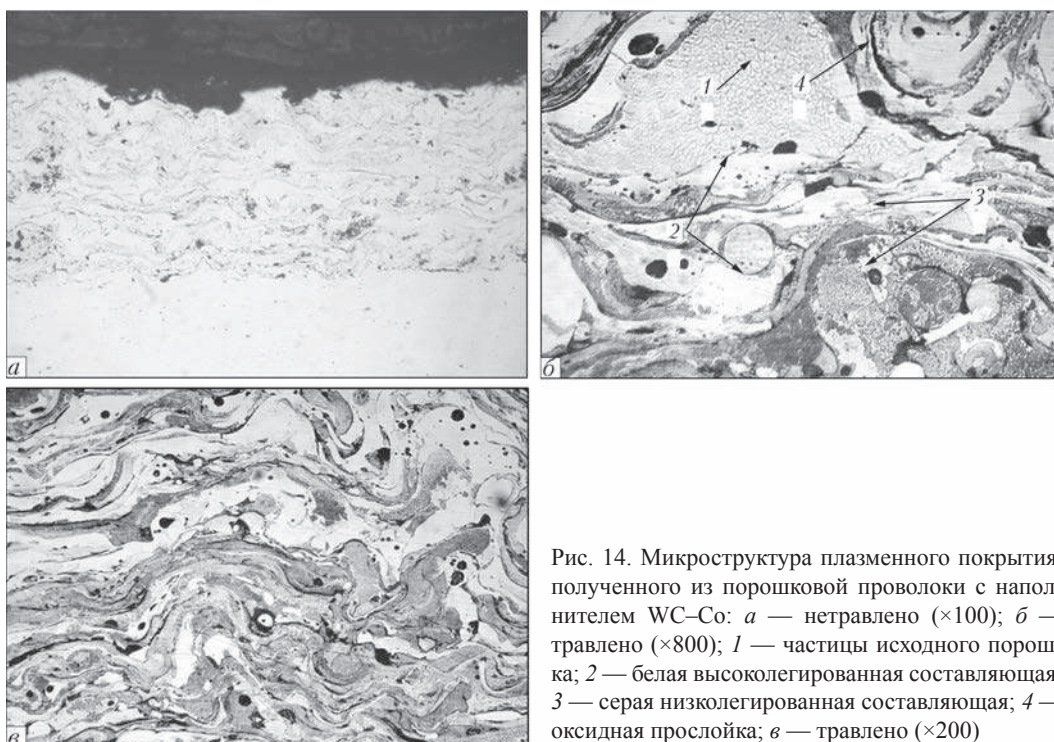


Рис. 14. Микроструктура плазменного покрытия, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC-Co: а — нетравлено ($\times 100$); б — травлено ($\times 800$); 1 — частицы исходного порошка; 2 — белая высоколегированная составляющая; 3 — серая низколегированная составляющая; 4 — оксидная прослойка; в — травлено ($\times 200$)



(воздух–аргон) происходят вышеперечисленные процессы разложения исходных карбидов (WC , W_2C). При этом карбиды не успевают вступить в реакцию взаимодействия со стальной оболочкой проволоки с образованием двойных η -карбидов. Тем не менее в процессе напыления происходит обогащение матрицы на основе α -железа легирующими элементами, о чем свидетельствует повышение в 3 раза микротвердости покрытия по сравнению с микротвердостью исходной оболочки проволоки. Немаловажную роль в формировании покрытия играют процессы закалки.

Покрyтия, полученные из порошковой проволоки с наполнителем WC–Co. Металлографические исследования показали, что структура покрытий преимущественно тонколамельная с оксидными оторочками, толщиной 0,2...1 мкм, по границам ламелей и мелкими оксидными включениями размером 1...10 мкм (рис. 14, а–в). Кроме ламелей в структуре наблюдаются сферические или округлые частицы размером 30...100 мкм, расположенные хаотично. Часть этих частиц представляет собой исходный порошок наполнителя WC–Co с микротвердостью $12,3 \pm 1,63$ ГПа (рис. 14, б). Количество таких частиц не превышает 15 об. %. В результате травления покрытия в реактиве Ниталья выявлены участки различной травимости. Белые участки в виде ламелей и округлых частиц имеют микротвердость $6,49 \pm 1,02$ ГПа и, очевидно, являются наиболее легированной составляющей структуры. Иногда в белых участках наблюдаются карбидные включения, наличие которых повышает микротвердость до $8,40 \pm 1,41$ ГПа. Участки светлосерого и темносерого цвета, по-видимому, являются эвтектической смесью твердого раствора на основе α -Fe и карбидной составляющей. Травимость участков возрастает с увеличением количества в них железа, о чем свидетельствуют результаты измерения микротвердости $5,31 \pm 0,83$ и $3,73 \pm 0,75$ ГПа для светло- и темносерой составляющих соответственно. Средняя микротвердость покрытия составляет $6,59 \pm 2,48$ ГПа. По данным РСФА (рис. 15) основными фазами покрытия являются: α -Fe с увеличенным параметром ОЦК решетки $a = 2,8950$ Å, тройные карбиды $Co_3W_9C_4$ ($a = 7,8193$ и $c = 7,8696$ Å) и Co_3W_3C ($a = 10,9741$ Å), а также карбиды вольфрама WC и W_2C с параметрами решеток $a = 2,9059$, $c = 2,8358$ и $a = 5,1866$; $c = 4,7282$ соответственно. Карбид Co_3W_3C относится к так называемым η -карбидам, Me_6C — наиболее известным двойным карбидам.

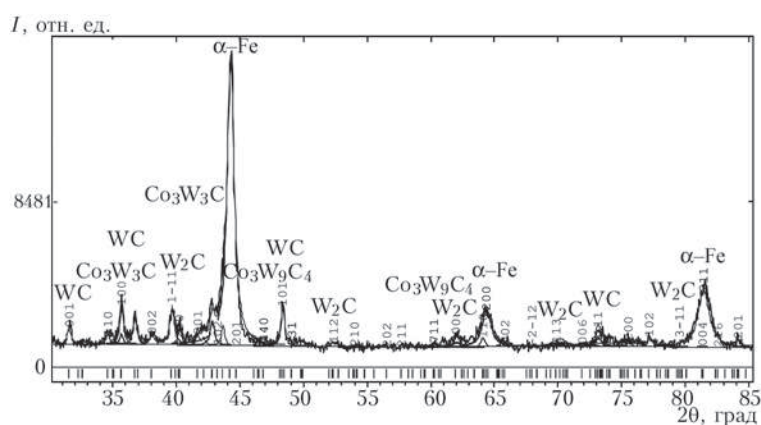


Рис. 15. Рентгенограмма плазменного покрытия, полученного из порошковой проволоки с наполнителем WC–Co: WC 4,0; α -Fe 84,0; W_2C 3,7; Co_3W_3C 3,9; $Co_3W_9C_4$ 4,4 %

Он имеет кубическую структуру с большим периодом решетки ~ 11 Å. Его элементарная ячейка состоит из 112 атомов. Еще один двойной карбид — $Co_3W_9C_4$ очевидно связан с двумя η -карбидами и обладает гексагональной структурой, содержащей 24 атома металла и 8 атомов углерода.

В исследуемом покрытии благодаря тому, что частицы карбида вольфрама располагались внутри кобальтовой связки, удалось частично сохранить исходные карбиды, а также в результате межфазного взаимодействия компонентов проволоки получить двойные карбиды Co_3W_3C и $Co_3W_9C_4$. Двойные η -карбиды имеют высокую твердость и обладают рядом привлекательных свойств, аналогичных свойствам тугоплавких карбидов металлов IV–VI группы, не говоря уже о его положительной роли в качестве структурной составляющей. Так, например, они имеют чрезвычайно высокий коэффициент термического расширения (близкий к коэффициенту термического расширения железа), хорошее сопротивление окислению, высокую коррозионную стойкость в кислотах и, в отличие от более тугоплавких карбидов, обладают способностью к «самозалечиванию» и спеканию при сравнительно низких температурах [11]. Эти карбидные фазы, находясь в железной матрице, количество которой преобладает, образуют бездефектные хорошо прилегающие к основе покрытия с микротвердостью выше микротвердости оболочки проволоки более чем в 4 раза. Процессы закалки также играют немаловажную роль в формировании покрытия.

Выводы

Исследованы модельные слитки, полученные плавлением в защитной атмосфере железной проволоки с наполнителями WC и WC–Co. Показана возможность сохранения достаточного количе-



ства карбидных составляющих (исходных и вновь образованных) в исследуемой структуре. Достигнуты высокие показатели микротвердости для структур матрицы на основе α -Fe ($8,23 \pm 0,33$ и $9,24 \pm 0,36$ соответственно).

Способом ПДН получены качественные покрытия из порошковых проволок с наполнителем WC и WC-Co. В случае WC происходит разложение исходного карбида и одновременно обогащение легирующими элементами матрицы на основе железа, что приводит к росту микротвердости покрытия до 4,5 ГПа. Во втором покрытии, напыленном из проволоки с наполнителем WC-Co, благодаря плакированию карбидов кобальтом, удалось не только сохранить большее количество исходных карбидов, но и получить двойные карбиды $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ и $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$. Это обуславливает упрочнение железной матрицы и позволяет достигнуть микротвердости покрытия до 6,6 ГПа.

Проведенные исследования открывают перспективы получения качественных плазменно-дуговых покрытий из порошковых проволок с карбидным WC наполнителем более высокой твердости. Для этого необходимо предотвращать разрушение карбидов вольфрама при напылении покрытий за счет их плакирования. Технологический процесс включает следующее: снижение температуры источника тепла до минимально необходимой для плавления проволоки; уменьшение времени пребывания напыляемого материала в плазме; проведение процесса в защитной атмосфере.

1. Харламов Ю.А. Газотермическое напыление покрытий и экологичность производства, эксплуатации и ремонта

- машин // Тяжелое машиностроение. — 2000. — № 2. — С. 10–13.
2. От дозвукового к сверхзвуковому напылению покрытий при восстановлении и упрочнении деталей машин (Обзор) / В.Н. Хромов, В.Г. Верцов, А.Я. Коровин и др. // Свароч. пр-во. — 2001. — № 2. — С. 39–47.
3. Порошковые проволоки серии ФМИ для электродугового напыления покрытий (Обзор) / В.И. Похмурский, М.М. Студент, В. М. Гвоздецкий, А. В. Похмурская // Автомат. сварка. — 2011. — № 9. — С.52-57.
4. Моделирование процессов нагрева, плавления и формирования расплава на торце проволоки-анода при плазменно-дуговом напылении покрытий / М.Ю. Харламов, И.В. Кривцун, В.Н. Коржик и др. / Сб. тр. Пятой межд. конф. (25–28 мая, 2010 г., пос. Кацивели, Крым, Украина), 2010. — С. 222–232.
5. Порошковые проволоки систем FeCrB + Al и FeCr + Al + C для восстановительных электро-металлизационных покрытий / В.И. Похмурский, М.М. Студент, В.М. Довгунчик, И.И. Сидорак // Автомат. сварка. — 2002. — № 3. — С. 32–35.
6. Структура и свойства электродуговых покрытий на основе ферробора, полученных из порошковых проволок / А.Л. Борисова, И.В. Миц, Т.В. Кайда и др. // Там же. — 1991. — № 9. — С. 66–68.
7. Борисов Ю.С., Козьяков И.А., Коржик В.Н. Структура и свойства газотермических покрытий, полученных с использованием порошковых проволок системы Fe-Cr-B, Fe-Cr-B-C // Автомат. сварка. — 1996. — № 5. — С. 21–24.
8. <http://plazer.com.ua/plazer-30-pl-w.html>
9. Беккерт М.К., Клемм Х. Способы металлографического травления. Справочник. — М.: Металлургия, 1988. — 400 с.
10. Гудремон Э. Специальные стали. — М.: Металлургия, 1966. — 1274 с.
11. Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения. — М.: Мир, 1971. — 424 с.
12. Борисова А.Л., Адеева Л.И., Туник А.Ю. Влияние характеристик исходного материала и условий напыления на структуру и свойства газотермических покрытий / Препринт ИЭС-94-1-Киев, 1994. — 32 с.

During search for the effective materials for producing plasma-arc coatings the steel wires with fillers of refractory compounds were developed at the E.O. Paton Electric Welding Institute. The quality plasma coatings were produced in the equipment PLAZER-30. Studied were structure, hardness and phase transformations, occurring in wires with carbide fillers (WC and WC-Co) during heating in shielding medium, as well as in coatings, produced of these wires in the spraying process. During producing of coatings with WC filler (43 % coefficient of filling) the decomposition of the initial carbide, enrichment of iron matrix with alloying elements with next its hardening take place. Microhardness of coating is 4.5 GPa. In the coating, produced of wire with filler WC-Co (35 % coefficient of filling) the initial carbides are partially retained, and the double η -carbides $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ and $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$ are also produced. These carbides, hardening the iron matrix, form defect-free coatings with microhardness 6.5 GPa. The investigations of wire with filler WC and WC-Co during heating in the shielding atmosphere showed the feasibility of retaining of a carbide component in a large amount. This opens up the prospects of selection of optimum conditions of spraying and compositions of the plasma-forming gas, which provide the quality plasma-arc coatings with a higher hardness. Ref. 12. Tables 6, Figures 15.

Key words: plasma-arc spraying; flux-cored wire; carbide filler; composition; structure; phase transformation, microhardness

Поступила 13.10.2015