



УДК 621.793.7

КЕРМЕТНЫЕ ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ «КАРБИД ХРОМА–НИХРОМ», ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СВЕРХЗВУКОВОГО ВОЗДУШНО-ГАЗОВОГО ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

**В. Н. КОРЖИК, А. Л. БОРИСОВА, В. В. ПОПОВ, М. В. КОЛОМЫЦЕВ, А. А. ЧАЙКА,
В. И. ТКАЧУК, Н. В. ВИГИЛЯНСКАЯ**

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

Известно, что применение сверхзвуковых методов газотермического нанесения покрытий приводит к существенному повышению служебных свойств изделий. Однако до настоящего времени не делалось попыток получения карбидных или керметных покрытий с помощью сверхзвуковых методов плазменного напыления. Настоящая работа посвящена получению керметных покрытий из композиций «карбид хрома–нихром» методом сверхзвукового воздушно-газового плазменного напыления (СВГПН). Технология СВГПН имеет ряд преимуществ по сравнению с известной технологией сверхзвукового газопламенного напыления (HVOF). В первую очередь это касается производительности, экономичности и характеристик (температура, скорость) газовой струи. Исследована структура и фазовый состав полученных покрытий. Показано, что при напылении с использованием сверхзвуковых газовых струй в покрытиях в результате окисления и образования оксидов возрастает содержание карбида Cr_7C_3 и снижается содержание NiCr. Покрытие из композиционного порошка отличается более высокой степенью плотности и однородности, имеет слоистую тонколамелярную структуру с включениями мелкодисперсных карбидов, содержит меньшее количество оксидной фазы, но большее количество карбида хрома Cr_3C_2 по сравнению с покрытием из механической смеси $Cr_3C_2 + NiCr$. Покрытия могут быть рекомендованы к применению в качестве износостойких при повышенных температурах. Библиогр. 6, табл. 6, рис. 7.

Ключевые слова: сверхзвуковое воздушно-газовое плазменное напыление, керметные покрытия, карбид хрома, порошки, микроструктура, фазовый состав, микротвердость

Плазменные покрытия на основе карбидов хрома характеризуются сочетанием таких свойств как стойкость к изнашиванию при высоких температурах (540...840 °С) абразивными частицами и твердыми поверхностями, высокой стойкостью в условиях фреттинг-коррозии и в агрессивных средах (например, в среде жидкого натрия при 200...625 °С), термостойкостью при температурах до 980 °С, устойчивостью к радиации [1].

Для нанесения керметных покрытий с карбидами хрома обычно применяют механические смеси Cr_3C_2 (реже его смесь с Cr_7C_3 или карбид $Cr_{23}C_6$) с такими металлами как Ni, Co, Ni+Cr, NiCr при различном сочетании содержания компонентов (количество металлической связки может изменяться от 6...8 до 45 мас.%).

Основные методы, которые применяют для нанесения покрытий с карбидами хрома, – это плаз-

менное, детонационное и сверхзвуковое газопламенное напыление [1–3].

Известно, что применение сверхзвуковых методов газотермического нанесения покрытий приводит к существенному повышению их служебных свойств. Однако до настоящего времени не делалось попыток получения карбидных или керметных покрытий с помощью сверхзвуковых методов плазменного напыления.

Настоящая работа посвящена получению керметных покрытий из композиций «карбид хрома–нихром» методом сверхзвукового воздушно-газового плазменного напыления (СВГПН), исследованию структуры и фазового состава полученных покрытий.

Технология СВГПН имеет ряд преимуществ по сравнению с известной технологией сверхзвукового газопламенного напыления (HVOF). В первую

Таблица 1. Сравнительные характеристики HVOF и СВГПН технологий

Наименование технологии	Расход газа, м ³ /ч				Расход порошка, кг/ч		Коэффициент использования материала, %	Характеристики струи	
	Пропан	O ₂	N ₂	Воздух	Металлические сплавы	Оксиды		Скорость, м/с	Температура, °С
HVOF	3...4	15...21	1	-	до 23	-	40...75	1400...2700	2800
СВГПН	0,3...40	-	-	10...40	до 50	до 20	60...80	3000	3200...6300

© В. Н. Коржик, А. Л. Борисова, В. В. Попов, М. В. Коломыцев, А. А. Чайка, В. И. Ткачук, Н. В. Вигилянская, 2014



Таблица 2. Химический состав порошков

Марка порошка	Содержание элементов, мас. %						
	Cr	Ni	C	Mn	Fe	Si	Остальное
PP-53	71,10	17,10	9,49	0,036	1,75	0,065	0,41
PP-53B	Основа	20	9,40	Не указан			

очередь это касается производительности, экономичности (стоимость газов) и характеристик (температура, скорость) газовой струи (табл. 1).

В настоящей работе нанесение покрытий осуществляли на установке «Киев-С», разработанной Институтом газа НАН Украины и ИЭС им. Е. О. Патона. В качестве плазмообразующего газа использовали смесь воздуха с добавкой пропана (около 4 об. %) при следующих технологических параметрах: $I = 260$ А, $U = 360$ В, дистанция 180 мм, давление воздуха 4 атм, расход 20 м³/ч.

В качестве материалов для нанесения покрытий были использованы порошки фирмы «Bay State Surface Technologies, Inc.» (США) двух типов: PP-53 Cr₃C₂25(Ni20Cr) и PP53B Cr₃C₂(Ni20Cr) (табл. 2).

Для нанесения покрытий применяли порошки с размером частиц 15...44 мкм.

В результате исследования исходных порошков было установлено, что они отличаются по внешнему виду, микроструктуре, микротвердости и фазовому составу. Так, порошок PP-53 состоит из частиц осколочной формы (рис. 1, а, в) и является механической смесью карбидных и металлических частиц, которые резко отличаются по микротвердости (13300±1500 и 1980±600 МПа, соответственно).

Порошок PP-53B состоит из частиц сферической формы (рис. 1, б, г) и, судя по структуре и микротвердости, каждая частица содержит как металлическую, так и карбидную фазы (микротвердость частиц изменяется в диапазоне 5000...10500 МПа).

Исследование химического состава частиц порошков методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (табл. 3) показало, что в порошке PP-53 практически не содержатся никель либо углерод. Судя по количеству углерода в карбидных частицах (19...21 мас. %) они по составу

Таблица 3. Химический состав частиц исходных порошков по результатам РСМА

Частица порошка	Содержание элементов, мас. %				
	Cr	Ni	C	O*	Примеси
Карбидная (1 на рис. 1, а, в)	70,10...79,70	1,5...5,6	18,9...21,0	-	Fe – 0,73
Металлическая (2 на рис. 1, а, в)	52,0...71,10	24,23...24,39	-	-	W – 0,71; Fe – 1,45
Керметная (3 на рис. 1, б, г)	30,77...68,1	10,55...49,81	9,17...13,6	6,2...7,7	Mg – 0,48...1,24; Al – 0,6; Fe – 0,55; W – 1,13...1,45

* Обнаружен в отдельных частицах.

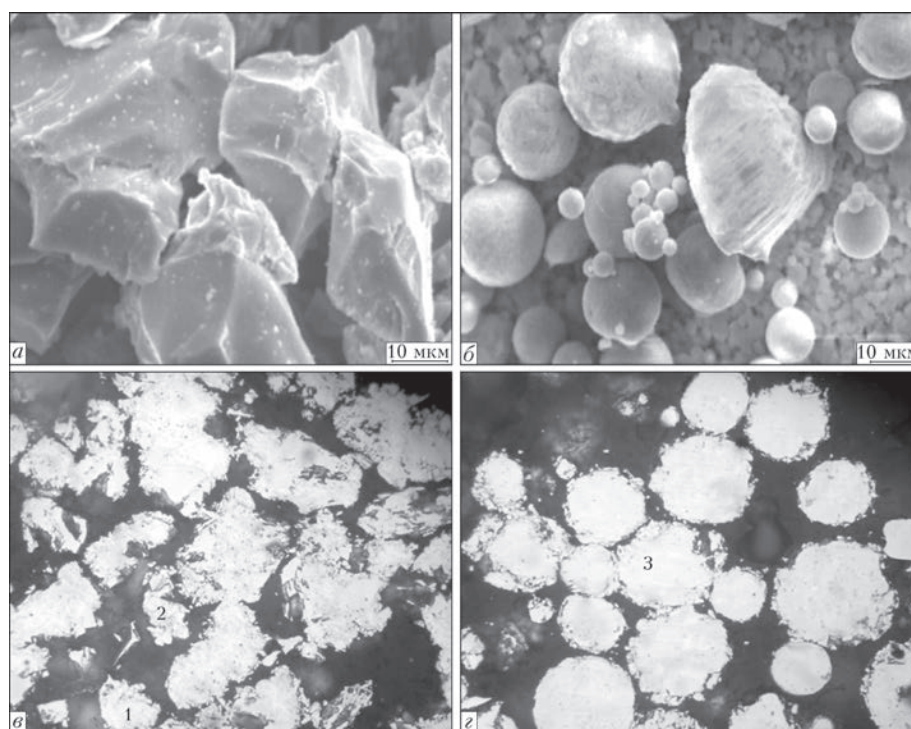


Рис. 1. Внешний вид (а, б) и микроструктура (×800) частиц (в, г) порошков PP-53 (а, в) и PP-53B (б, г): 1 — карбидная; 2 — металлическая; 3 — керметная частицы

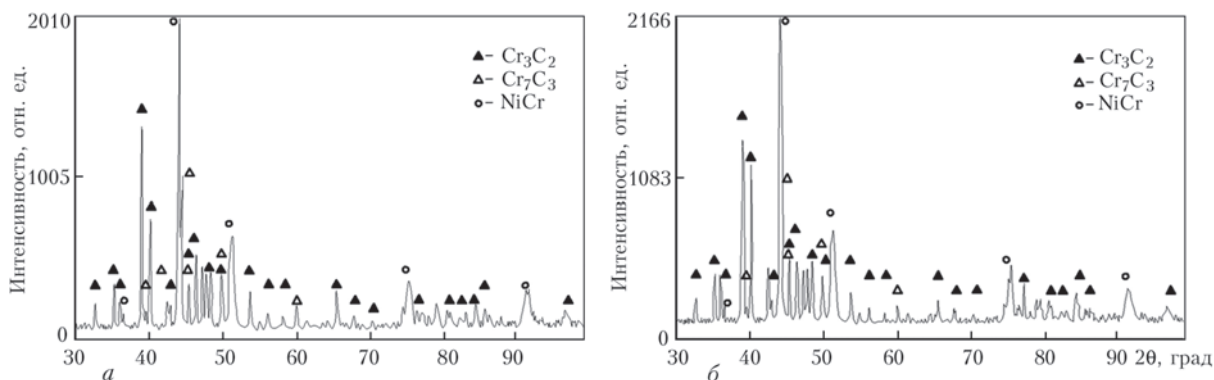


Рис. 2. Рентгенограммы частиц порошков Cr₃C₂-NiCr: а — PP-53, б — PP-53В

близки к карбиду Cr₃C₂ (19,34 мас. %). Вместе с тем методом рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА) в порошке обнаружен и карбид Cr₇C₃ (9,01 мас. % C) (рис. 2, а).

Частицы порошка PP-53В содержат все три элемента (Cr, Ni и C), а также примеси таких элементов как Mg, Al, W, Fe и Ca в небольших количествах (табл. 3). Некоторые частицы имеют области, обогащенные кислородом на уровне 6...7 мас. %.

Вместе с тем результаты РСФА частиц PP-53В свидетельствуют о том, что по качественному составу они не отличаются от порошка PP-53 (рис. 2, б), а поскольку каждая частица содержит

как металлическую, так и карбидную фазы, порошок можно рассматривать как композиционный, состоящий из керметных частиц.

Металлографическое исследование напыленных покрытий не выявило принципиальных отличий в их структуре в зависимости от типа порошка (рис. 3). Можно лишь отметить более высокую степень однородности покрытий из композиционного порошка (PP-53В) по сравнению с покрытиями из механической смеси (PP-53). Вместе с тем наблюдается некоторое отличие в величинах средней микротвердости покрытий и характере вариационных кривых микротвердости (табл. 4, рис. 4).

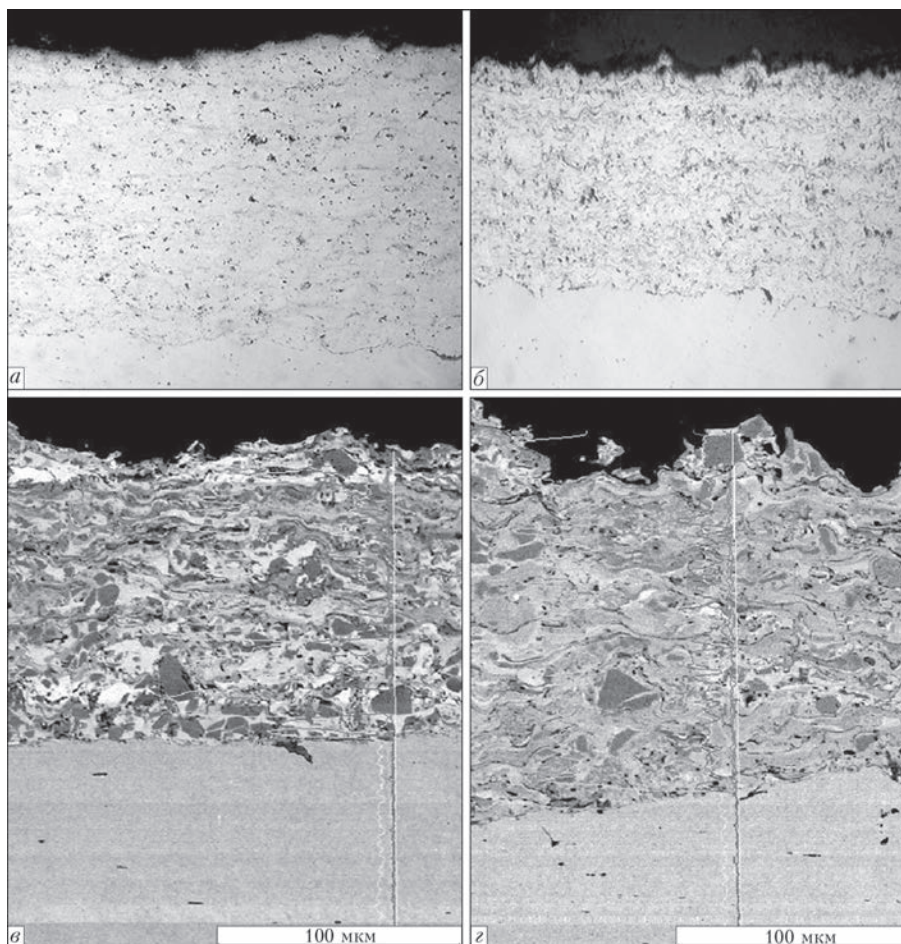


Рис. 3. Микроструктура покрытий из порошков PP-53 (а, в) и PP-53В (б, г) (а, б — микроскоп Неофот, ×400; в, г — электронно-зондовый анализ CamScan)



Таблица 4. Характеристика напыленных покрытий

Марка порошка	Микротвердость, МПа		Фазовый состав, мас. %
	Средняя	Наиболее вероятная	
PP-53	8420±1550	9000; 11500	Cr ₇ C ₃ – 26, Cr ₃ C ₂ – 11 NiCr – 48, NiCr ₂ O ₄ – 15
PP-53B	9960±1400	10500	Cr ₇ C ₃ – 21, Cr ₃ C ₂ – 15 NiCr – 53, NiCrO ₃ – 11

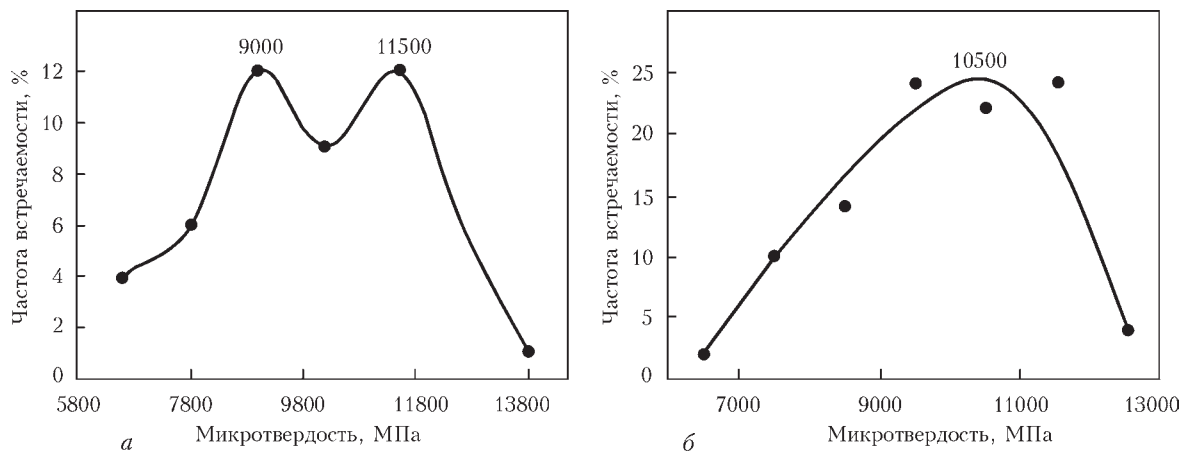


Рис. 4. Вариационные кривые микротвердости плазменных покрытий из порошков PP-53 (а) и PP-53В (б)

Так, на вариационной кривой микротвердости покрытия, полученного из порошка PP-53 (механическая смесь Cr₃C₂ и NiCr), можно отметить два наиболее вероятных значения микротвердости, что может свидетельствовать о наличии в структуре, как и в исходном порошке, участков, содержащих более твердые карбидные фазы (*HV* — 11500 МПа) и участки, обогащенные металлом (*HV* — 9000 МПа). Вариационная кривая микротвердости покрытия из композиционного порошка PP-53В имеет лишь одно наиболее вероятное значение микротвердости 10500 МПа, среднее между двумя отмеченными выше.

Исследование фазового состава напыленных покрытий методом РСФА показало (рис. 5), что они содержат карбид хрома Cr₃C₂, Cr₇C₃, нихром (Ni80Cr20) и оксиды NiCr₂O₄ (для покрытия из механической смеси) или NiCrO₃ (для покрытия из композиционного порошка), последние не были обнаружены в исходных порошках. Наличие указанных фаз в напыленных покрытиях подтверждают и результаты локального анализа методом РСМА (табл. 5) отдельных структурных элементов напыленных покрытий (рис. 6).

Если сравнить интенсивность рентгеновских отражений отдельных фаз в исходных порошках (рис. 2) и в напыленных покрытиях (рис. 5) можно отметить, что в результате напыления в покрытиях возрастает содержание карбида Cr₇C₃ по сравнению с Cr₃C₂ и снижается содержание NiCr в результате окисления и образования оксидов. Рентгеноспектральный микроанализ напыленных покрытий (рис. 7, табл. 6) показал, что усредненный химический состав (спектр 3) и состав отдельных зон по глубине (спектры 4–6) несколько отличаются от значений для исходного порошка (табл. 1). Это происходит в результате появления в покрытиях оксидных фаз. При этом в случае покрытия из порошка PP-53В количество кислорода несколько увеличивается по направлению от границы раздела с основой к внешней поверхности покрытия, в то же время содержание углерода, наоборот, снижается. Аналогичная закономерность наблюдается и для покрытия из порошка PP-53. Это связано с повышением температуры напыляемой поверхности по мере наращивания слоя покрытия. Сравнивая характеристики напыленных покрытий из порошков PP-53 и PP-53В можно от-

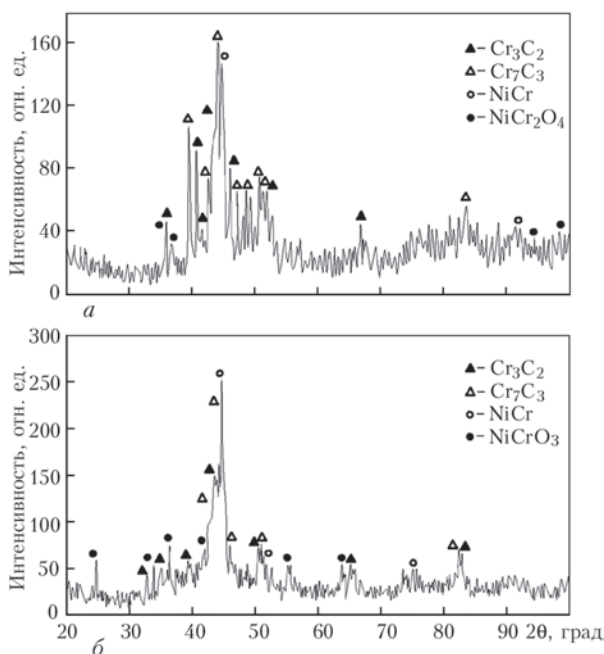


Рис. 5. Рентгенограммы напыленных покрытий: а — покрытие из порошка PP-53; б — PP-53В



Таблица 5. Содержание элементов, определенное методом РСМА, в структурных участках покрытий из порошка PP-53 (а) и PP-53В (б) (рис. 6)

Анализируемый спектр	Содержание элементов, мас. %					Предполагаемая фаза
	Cr	Ni	C	O	Fe	
1 (а)	13,33	81,57	-	-	4,3	NiCr
2 (а)	81,82	1,45	16,72	-	-	Cr ₇ C ₃
3 (а)	89,4	-	10,60	-	-	Cr ₃ C ₂
4 (а)	56,41	18,5	4,87	20,22	-	Оксид
1 (б)	61,13	25,89	11,66	-	-	Участки керметов (металл+карбид)
2 (б)	13,99	75,11	8,71	-	0,93	
3 (б)	26,5	61,97	8,89	-	0,79	
4 (б)	28,93	59,57	-	9,44	0,49	Оксид

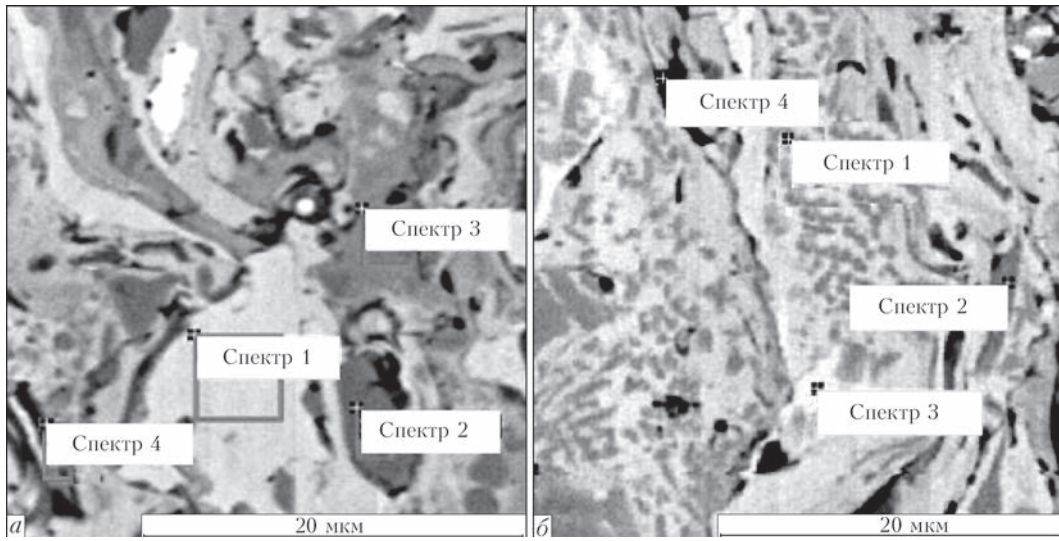


Рис. 6. Участки покрытий из порошков PP-53 (а) и PP-53В (б), исследованные методом РСМА

метить, что покрытие из композиционного порошка отличается более высокой степенью плотности и однородности, имеет слоистую тонколамелярную структуру с включениями мелкодисперсных карбидов, содержит меньшее количество оксидной фазы, но большее количество карбида хрома Cr₃C₂ по сравнению с покрытием из механической смеси Cr₃C₂ + NiCr.

Известно, что тугоплавкость, стабильность и твердость карбидов хрома снижается с уменьшением в них количества углерода [4, 5], поэтому потери углерода в процессе газотермического напыления керметных покрытий на основе карбида хрома нежелательны. В обзорной статье [6] о влиянии методов газотермического напыления (HVOF, плазменное напыление в открытой атмосфере (APS), плазменное напыление в динамическом вакууме (VPS) и детонационное напыление) на свойства покрытий из механической смеси Cr₃C₂ + NiCr отмечается, что от потерь углерода при напылении зависит твердость, абразивная износостойкость и термостойкость покрытий. Так, например, VPS покрытия имеют более высокую твердость и абразивную износостойкость, но меньшую термостойкость среди остальных, а APS покрытия с аргоно-гелиевым плазмообразующим газом превосходят

по своим свойствам покрытия с использованием аргоно-водородной смеси и т. д.

Таблица 6. Результаты РСМА напыленного покрытия из порошка PP-53В (рис. 7)

Анализируемый спектр	Химический состав, мас.%					
	C	O	Cr	Fe	Ni	W
2	1,91	-	-	97,66	-	-
3	9,1	6,1	52,61	2,62	29,58	-
4	9,72	5,32	49,8	3,93	30,39	0,83
5	8,56	6,55	55,21	2,23	26,75	0,68
6	8,38	7,15	55,76	2,59	25,38	0,73

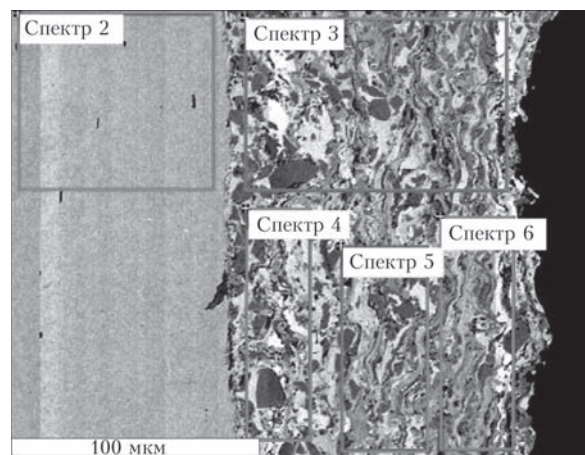


Рис. 7. Покрытие из порошка PP-53В, исследованное методом РСМА



Результаты настоящей работы позволяют сделать заключение о том, что повышение качества покрытия из композиции $Cr_3C_2 + NiCr$ возможно также при использовании вместо механической смеси композиционного порошка того же состава.

1. Газотермические покрытия из порошковых материалов. Справочник / Ю. С. Борисов, Ю. А. Харламов, С. Л. Сидоренко, Е. Н. Ардаговская. – Киев: Наук. думка, 1987. – 544 с.
2. Guilemagy M., Nutting I., Llorca-Isern N. Microstructural examination of HVOF chromium carbide coatings for high-

temperature applications // J. of thermal spray technology. – 1996. – V. 5(4). – P. 483–489.

3. Comparative study of Cr_3C_2-NiCr coating / J. M. Guilemagy, N. Espallargas, P. H. Suegama, A. V. Benedetti // Corrosion science. – 2006. – 48. – P. 2998–3013.
4. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1968. – 384 с.
5. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочное изд. / Под ред. Т. Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
6. Takenchi J., Nakahira-Kobe A., Takara G. Barbezat-Wohlen Plasma-Technik. $Cr_3C_2 + NiCr$ cermet coatings: Proc. of TS'93. – Aachen, 1993 – P. 1–14.

Поступила в редакцию 17.09.2014



Новинки сварочного оборудования и материалов от ведущих производителей на Weldex/Россварка 2014

С 7 по 10 октября 2014 г. в Москве в КВЦ «Сокольники» состоялась 14-я Международная выставка сварочных материалов, оборудования и технологий Weldex/Россварка. Организатором этого мероприятия выступила Группа компаний ITE, лидер рынка выставочных услуг в России. Выставка состоялась при поддержке Российского научно-технического сварочного общества и Московского Межотраслевого Альянса Главных сварщиков.

В рамках Weldex/Россварка 2014, крупнейшей выставки в области сварочных материалов, оборудования и технологий в России, специалисты имели возможность ознакомиться с современными технологическими решениями и новинками в области сварки и родственных процессов, в том числе новейшими сварочными аппаратами, робототехникой, средствами индивидуальной защиты, вентиляционным и фильтровентиляционным оборудованием, системами контроля качества сварных соединений и многим другим.

Участниками выставки стали 232 компании из 18 стран мира, среди них ведущие компании отрасли: «Lincoln Electric», «Вебер Комеханикс», «Kemppi», «KUKA Robotics», «НТО ИРЭ-Полюс», «FANUC Robotics», «Евролюкс». Впервые на выставке свою продукцию продемонстрировали более 40 компаний, включая DWT International AG, IGM, Schlatter Industries AG, «БЧС Групп.Ру», «ПТК», «Лига Сварки», «Новооскольский электродный завод», Промышленная группа Staubli, ЭПФ «Судотехнология».

На стенде компании ЭСАБ специалисты могли ознакомиться с инновационным сварочным источником Aristo@Mig 4004 Pulse, автоматическим и роботизированным оборудованием для сварки A2 Multitrac, Railtrac 1000, Miggytrac 1001, а также новым ассортиментом средств индивидуальной защиты сварщика и окружающей среды.

Новую серию промышленных сварочных аппаратов FastMig для производства металлоконструкций продемонстрировала компания «Kemppi». На стенде компании «Евролюкс» вниманию посетителей была представлена приточно-вытяжная фильтровальная система радиального типа Clean Air Tower.

Компания-разработчик «МАГНИТ» презентовала на выставке новую модификацию установки для низкочастотной виброобработки металлоконструкций ВТУ01МП.02. Впервые в рамках Weldex/Россварка состоялись мастер-классы по проведению различных видов сварочных работ среди участников выставки.