

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОРОШКОВЫХ ПРОВОЛОК СО СТАЛЬНОЙ ОБОЛОЧКОЙ И НАПОЛНИТЕЛЕМ ИЗ V_4C И НАНОПОРОШКА ZrO_2

Г. М. ГРИГОРЕНКО, Л. И. АДЕЕВА, А. Ю. ТУНИК, В. Н. КОРЖИК, Л. М. КАПИТАНЧУК

ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины. 03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Исследованы особенности структуры покрытий, полученных высокоскоростным плазменно-дуговым напылением из проволоки со стальной оболочкой и порошковым наполнением V_4C с добавкой наноразмерного порошка ZrO_2 . На стальной подложке из низкоуглеродистой стали были получены покрытия с низкой пористостью (около 1 %), lamellarной структурой и высокой твердостью. Проанализированы процессы взаимодействия, происходящие при плазменно-дуговом напылении между оболочкой, которая составляет 90 мас. % проволоки, и наполнителем. Ферритная матрица покрытия легирована бором и углеродом, содержит аморфную фазу. Она упрочнена дисперсными карбидными, борокарбидными и оксидными частицами. Добавка 0,5 % нанопорошка ZrO_2 способствует измельчению структуры покрытий с образованием дисперсных борокарбидов $Fe_3(B,C)$, $Fe(B,C)_2$, оксидов железа FeO , и бора B_2O_3 . Микротвердость покрытий достигает 6,86 ГПа, что в 4 раза больше микротвердости ферритной оболочки. Покрытия данного класса могут применяться как износостойкие для защиты от газоабразивного износа оборудования в химическом машиностроении, при производстве деталей насосов, компрессоров и других изделий, а также восстановления изношенных деталей. Библиогр. 22, табл. 7, рис. 7.

Ключевые слова: плазменно-дуговое напыление, порошковая проволока, карбидный наполнитель, нанопорошок, фазовые превращения, lamellarная структура, дисперсное упрочнение покрытий, борокарбид железа, микротвердость

В настоящее время одним из прогрессивных способов, позволяющим получать наиболее высококачественные покрытия, является высокоскоростное электродуговое напыление проволочных материалов в потоке продуктов сгорания природного газа с воздухом [1, 2]. Современное машиностроение выдвигает к покрытиям все более высокие требования к износостойкости, которые могут быть удовлетворены только на основе новых подходов. Это требование обеспечения высокой плотности и прочности покрытия, приближающихся к показателям для компактного материала, минимальным потерям при напылении в случае использования дорогих материалов и больших объемов. Перспективен для решения таких задач процесс плазменно-дугового напыления (ПДН) с порошковой проволокой при использовании аргоновой дуги, обдуваемой интенсивным сопутствующим воздушным потоком, повышающим скорость плазменной струи [3–7]. При ПДН покрытий нагрев проволочного материала, его плавление и образование мелкодисперсных напыляемых частиц происходит как в результате энергии, выделяющейся в анодном пятне дуги, замыкаемой на проволоке, так и за счет энергии, вводимой в проволоку при поперечном обтекании ее потоком дуговой плазмы. В результате эффективность процесса плавления проволоки существенно возрастает по

сравнению, например, с традиционным способом электродуговой металлизации [8]. Производительность и стабильность процесса во многом будут определяться условиями теплообмена между проволокой-анодом и воздействующими на нее источниками тепла [3, 9]. Химический и фазовый состав шихты порошковых проволок может широко варьироваться, что открывает значительные возможности для разработки новых систем покрытий и, таким образом, для дальнейшего расширения области практического применения [10, 11]. Введение в состав порошкового наполнителя наноразмерных добавок является одним из перспективных направлений улучшения качества получаемых покрытий [12, 13].

Целью данной работы является исследование структуры, фазового состава и свойств композиционных покрытий, полученных методом ПДН из порошковых проволок со стальной оболочкой с наполнителями V_4C и V_4C с добавкой порошка ZrO_2 (наноразмерный). Карбид бора перспективно использовать в качестве наполнителя для порошковых проволок. Благодаря своим уникальным свойствам (высокой твердости (49,5 ГПа), износостойкости, химической стойкости и др.) он находит широкое применение в современной технике как в чистом виде, так и в виде керметов [14]. Взаимодействие карбида бора со стальной

оболочкой проволоки определяется химическим сродством железа к бору и углероду. Как известно, в системе Fe-B-C реакция взаимодействия при нагреве в среде защитных газов приводит, в первую очередь, к образованию стабильных боридов железа FeB, Fe₂B, а затем к образованию цементита Fe₃C. Углерод, содержащийся в расплавах Fe-C, проявляет высокую межфазовую активность по отношению к В₄С с образованием боридных и борокарбидных фаз [15–17]. Для системы Fe-B характерно при быстром охлаждении (10⁵...10⁷ °С/с) образование аморфных структур с высокой твердостью порядка 10 ГПа. При ПДН между более легкоплавкой стальной оболочкой проволоки и тугоплавкими порошковыми наполнителями В₄С и ZrO₂ происходят процессы взаимодействия, которые приводят к образованию новых фаз сложного состава. При содержании до 10 мас. % В₄С формируется мелкозернистая структура матрицы, включающая дисперсные бориды, не образующие каркас. Такие материалы характеризуются высокой прочностью ($\sigma_B = 700$ МПа) [18, 19]. Частицы наноразмерного тугоплавкого порошка ZrO₂ вводятся в состав наполнителя порошковой проволоки с целью создания дополнительных центров кристаллизации при формировании покрытий.

В данной работе исследовали плазменно-дуговые покрытия из порошковых проволок, которые были нанесены на основу из низкоуглеродистой, низколегированной стали с микротвердостью $1,90 \pm 0,2$ ГПа.

Методики и материалы исследования. В работе применяли 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. Электронное исследование структуры и определение ее элементного состава методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) проводили на базе аналитического комплекса JAMP-9500F. Установка JAMP-9500F оснащена энергодисперсионным спектрометром OXFORD EDS INCA Energy 350 для анализа элементов от бериллия до урана. Энергетическая разделяющая способность составляет $\Delta E/E = 0,005...0,6$ %. Эта приставка позволяет определять массовую долю (концентрацию) химических элементов в образцах методом

неразрушающего энергодисперсионного рентгеновского анализа. При использовании энергодисперсионного анализа диаметр зонда 1 мкм, а при ОЖЕ-исследовании 3 нм. Изображение структуры получали в режиме вторичных электронов (SEI) при $U = 20$ кВ.

Для выявления структуры исследуемых объектов использовали реактивы для химического травления. В реактиве Нитала (4 %-й спиртовой раствор азотной кислоты, $\tau = 5...30$ с, при $t = 20$ °С) выявляли структуру матрицы на основе железа, боридную составляющую — при помощи 10 %-го спиртового раствора йода ($\tau = 5...15$ с, при $t = 20$ °С).

В порошковых проволоках диаметром 1,8 мм, в качестве оболочки была использована лента низкоуглеродистой стали Ст08кп толщиной 0,3 мм со стыком внахлест. Структура стали состояла из равноосных зерен феррита и небольших прослоек перлита по границам зерен.

Для исследования влияния добавок нанопорошка диоксида циркония на формирование структуры и свойства композиционных покрытий в качестве наполнителей проволок применяли порошки карбида бора (100 % В₄С) и карбида бора с добавками ZrO₂ (99,5 % В₄С + 0,5 % ZrO₂). Коэффициент заполнения проволок составлял около 9 мас. %. Характеристики материалов, составляющих порошковую проволоку, приведены в табл. 1.

Порошок В₄С, полученный дроблением слитка, состоит из частиц неправильной осколочной формы размером 40...100 мкм (рис. 1, а, б). Микротвердость частиц порошка составляет 21,40...35,00 ГПа. По данным РСФА (рис. 1, в, табл. 1) основной фазой порошка является В₄С с параметрами ромбической решетки: $a = 0,56078$, $c = 1,20897$ нм и небольшим количеством углерода с параметрами гексагональной решетки: $a = 0,24658$, $c = 0,67849$ нм.

Морфологические исследования частиц нанопорошка показали, что размер частиц ZrO₂ не превышает 100 нм (рис. 1, з, д). С помощью метода РСФА определено (рис. 1, е; табл. 1), что нанопорошок диоксида циркония ZrO₂ состоит из двух модификаций: моноклинной с параметрами решетки: $a = 0,51382$, $b = 0,51970$, $c = 0,53078$ нм и тетрагональной с параметрами решетки: $a = 0,35997$, $c = 0,51692$ нм.

Экспериментальная часть. Покрытия из порошковых проволок были получены методом ПДН на установке PLAZER-30 на следующих режимах: $I = 240...250$ А, $U = 60$ В, $L = 175$ мм,

Таблица 1. Характеристики исходных материалов

Материал	Размер частиц (зерна), мкм	Микротвердость HV0,25, ГПа	Фазовый состав по данным РСФА, мас. %
В ₄ С	40...100	29,96 ± 3,06	92,3 В ₄ С+7,7 С
ZrO ₂	(2,6...7,3)·10 ⁻⁴	-	92,2 ZrO _{2(m)} + 7,8 ZrO _{2(t)}
Ст08кп	4...20	1,55 ± 0,7	100 α-Fe

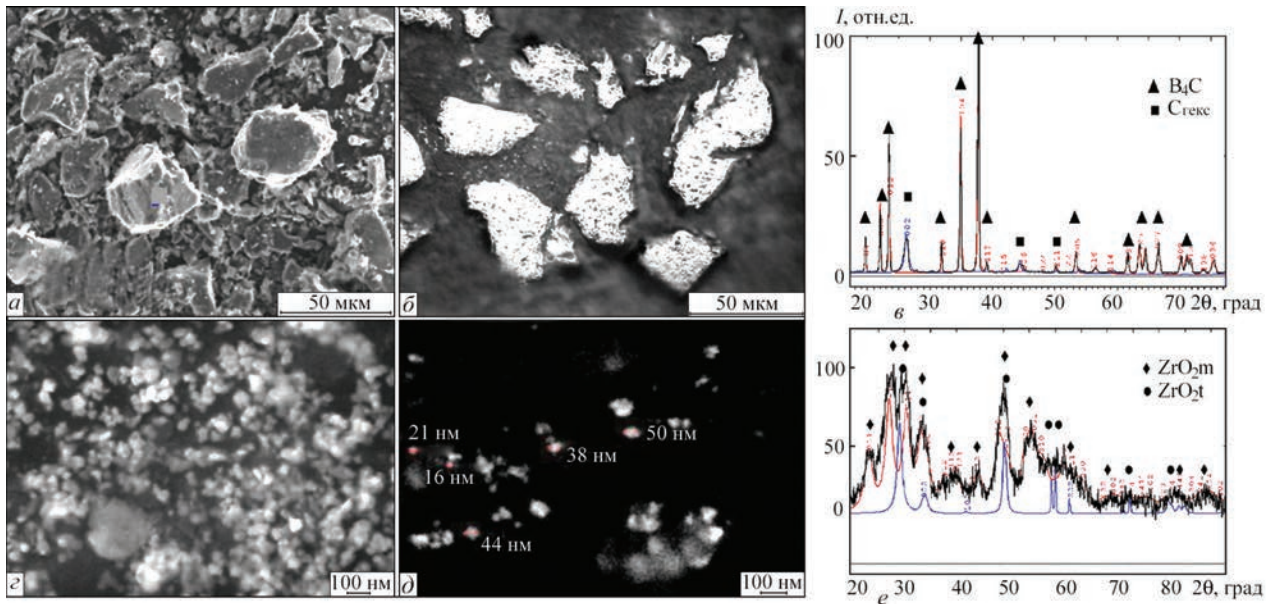


Рис. 1. Морфология (а, с, д), микроструктура (б) и рентгенограммы (е, ф) частиц порошков наполнителей: а–в — B_4C ; с–е — ZrO_2

Таблица 2. Характеристика ПДН покрытий, полученных из порошковых проволок

Химический состав наполнителя, мас. %	I, A	Толщина, мкм	Основные фазовые составляющие по данным РСФА	Микротвердость, ГПа
100 B_4C	250	550	$Fe_3B, \alpha-Fe$	$6,76 \pm 1,22$
99,5 $B_4C + 0,5 ZrO_2$	240	300	$Fe_3B, \alpha-Fe$	$6,86 \pm 2,10$

Примечание. Пористость составляет 1,0 об. %.

$Q_{воздух} = 110$ л/мин, $Q_{Ar} = 7$ л/мин, скорость подачи проволоки — 7 м/мин [20]. Характеристика покрытий приведена в табл. 2.

Покрытие, полученное ПДН из проволок с наполнителями — качественные с металлографической точки зрения. Они тонколамелярные, плотные, не имеют трещин, хорошо прилегают к основе. На шлифе покрытия с наполнителем B_4C (рис. 2, а) наблюдаются темные включения сферической формы диаметром 10...40 мкм и неправильной формы размером 80×100, 90×120 мкм, также в виде ламелей размером 15×110, 20×120 (фактор формы 7, 6). Эти включения являются исходным карбидом бора, который не прореагировал со стальной оболочкой проволоки. Наблюдаются также тонкие оксидные оторочки толщиной 0,1...0,5 мкм серого цвета по границам ламелей и небольшие оксидные частицы диаметром 1...10 мкм. После травления шлифа в реактиве Нитала установлено, что структура покрытия преимущественно ламелярная, размер ламелей порядка 20×70, 12×320 мкм (фактор формы 3...25). Наблюдаются ламели белого цвета и разных оттенков серого. Белые ламели и сферические частицы диаметром 10...30 мкм имеют самую высокую микротвердость до 12,5 ГПа и являются аморфной составляющей покрытия. Методом РСФА подтверждается наличие аморфной фазы у обоих покрытий регистрацией «галло» на рентге-

нограммах в угловых интервалах $39^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ и $79^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$ (рис. 2, б, с) [21].

При большом увеличении установлено, что серые ламели состоят из мелкодисперсных округлых и пластинчатых включений, боридов, борокарбидов в матрице на основе железа, т. е. имеют двухфазную структуру. Микротвердость серых ламелей составляет $5,71 \pm 1,22$, а светлых $7,89 \pm 1,35$ ГПа, что объясняется их легированием.

В покрытии, полученном ПДН из проволоки с наполнением $B_4C + ZrO_2$, структура также преимущественно ламелярная с оксидными прослойками по границам ламелей (рис. 2, в). Металлические частицы сферической формы, диаметром 15...100 мкм, встречаются редко. Оксидная составляющая регистрируется в виде отдельных частиц округлой и неправильной формы, а также прослоек по границам ламелей и округлых частиц. Покрытие отличается различной травимостью структурных составляющих. После травления в реактиве Нитала наблюдаются частицы и ламели белого, светло-серого и серого цвета. В тонких ламелях регистрируется структура с направленной кристаллизацией или образованием структуры игольчатого типа. Для более толстых ламелей, а особенно для округлых частиц характерна литая дендритная структура. Покрытия сформированы довольно крупными ламелями. Их

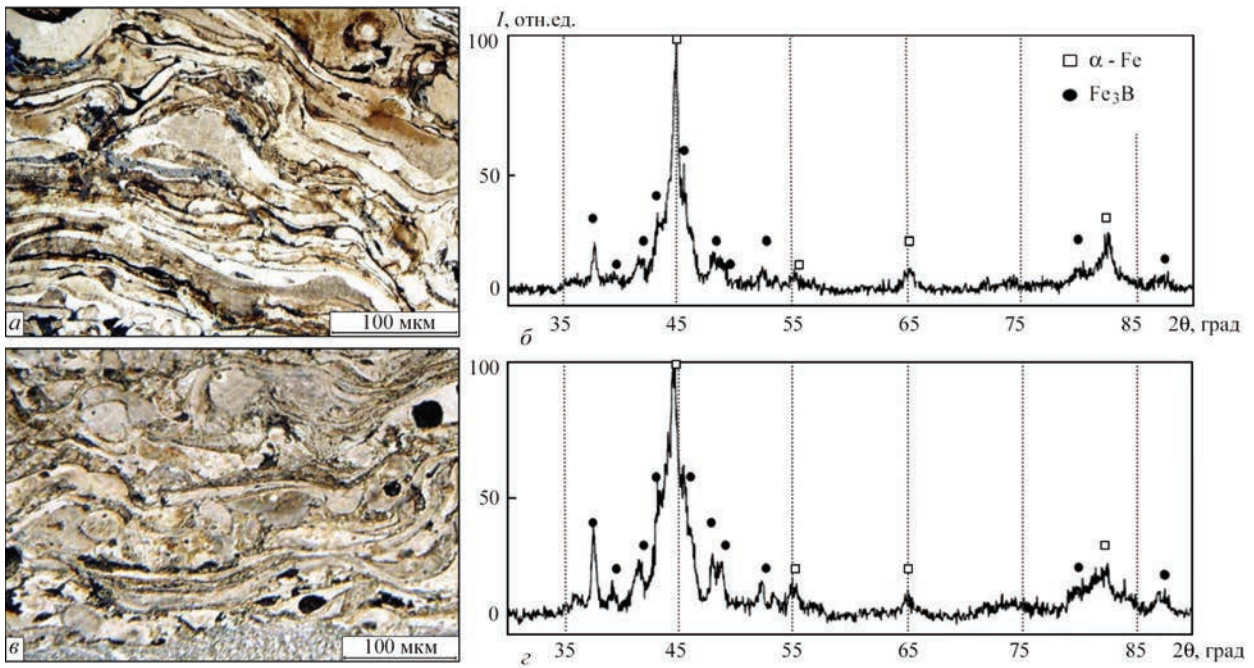


Рис. 2. Микроструктура (а, в) и рентгенограммы (б, г) плазменных покрытий, полученных из порошковых проволок с наполнителями: а, б — V_4C ; в, г — $V_4C + ZrO_2$

максимальный размер достигает 500×30 мкм, а фактор формы lamелей составляет 5...17.

При исследовании структуры регистрируются белые нетравящиеся lamели с высокой микротвердостью аморфного типа, что характерно для системы Fe-B и свидетельствует о высоких скоростях охлаждения покрытий. Количество таких lamелей около 15 об. %, а их микротвердость находится в интервале 6,44 ... 11,45 ГПа. В структуре регистрируется исходный карбид бора, который содержится, в основном, в виде глобулярных частиц темного цвета размером до 50 мкм. После травления на боридную составляющую в структуре наблюдаются частицы борида железа размером 0,5...1,0 мкм. Они равномерно распределены по всей толщине покрытия. Микротвердость таких участков составляет 5,49...12,83, а средняя микротвердость покрытия $6,86 \pm 2,10$ ГПа. Это более чем в 4 раза выше микротвердости стальной обо-

лочка, которая составляет около 90 мас. % проволоки. Добавка 0,5 % нанопорошка ZrO_2 в состав наполнителя проволоки повышает микротвердость покрытия незначительно. По данным РСФА и металлографического анализа основными фазами являются: борид железа (Fe_3B) и твердый раствор на основе α -Fe с увеличенным параметром ОЦК решетки, а также карбид бора и оксид железа (FeO). Метастабильная фаза Fe_3B была обнаружена в системе Fe-B при быстром затвердевании 10^{-3} °C/с. Фаза имеет орторомбическую решетку с параметрами $a = 0,543$; $b = 0,666$; $c = 0,445$ нм [22]. Параметры этой фазы, обнаруженные в покрытии несколько отличаются от данных картотеки ASTM: $a = 0,536$; $b = 0,668$; $c = 0,446$ нм, что вероятно связано с легированием борида углеродом, т. е. образованием бороцементита.

С целью изучения влияния добавок нанопорошка ZrO_2 на формирование структуры покрытия были проведены дополнительные исследования с помощью методов РСМА и ОЖЕ-спектроскопии. Исследуемые участки покрытия не имеют строго lamелярного строения (рис. 3). Lamели изогнуты, направленность их хаотичная. Кроме того, регистрируются округлые частицы. Темные включения в покрытии являются частицами карбида бора. Ферритная матрица, в результате взаимодействия при напылении с карбидом бора, содержит повышенное количество бора и углерода. Участки покрытия, наиболее легированные этими элементами, не поддаются травлению. На оптических фотографиях они белого цвета, гладкие. Такие частицы и lamели содержат по данным РСМА, мас. %: 2,1...3,6 В и 1,1...1,8 С (табл. 3, 4; рис. 3,

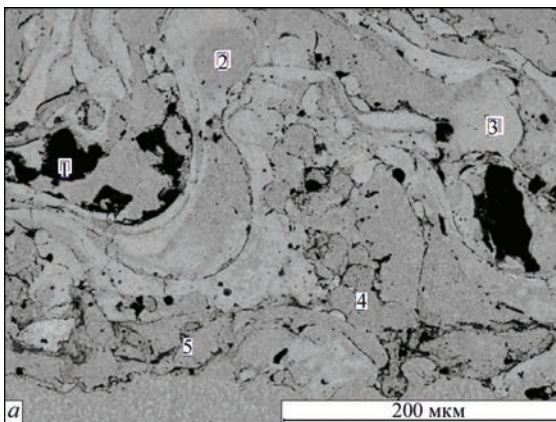


Рис. 3. Микроструктура плазменного покрытия, полученного из проволоки с наполнителем $V_4C + ZrO_2$ (РЭМ, режим BEI)

Таблица 3. Химический состав исследуемых участков покрытия (рис. 3)

Исследуемый участок	Содержание элементов, мас./ат. %				
	Fe	B	C	O	Zr
1	4,02/0,82	72,56/76,95	22,99/21,95	0,38/0,27	0,03/0,00
2	96,52/84,74	2,35/10,64	1,13/4,62	0,00/0,00	0,00/0,00
3	95,91/82,48	2,80/12,43	1,21/4,83	0,08/0,25	0,00/0,00
4	97,67/89,67	1,38/6,54	0,71/3,01	0,24/0,78	0,00/0,00
5	73,54/44,04	0,50/1,53	0,75/2,09	24,97/52,19	0,00/0,00

Примечание. Содержание Mn ≤ 0,25 мас. %.

Таблица 4. Химический состав исследуемых участков покрытия (рис. 4)

Исследуемый участок	Содержание элементов, мас./ат. %				
	Fe	B	C	O	Zr
1	96,33/84,24	2,37/10,72	1,12/4,54	0,14/0,43	0,00/0,00
	95,40/82,80	2,10/9,40	0,35/1,40	2,15/6,50	-
2	96,69/86,71	1,98/9,18	0,89/3,72	0,00/0,00	0,00/0,00
	96,07/85,3	1,57/7,20	0,17/0,70	2,19/6,80	-
3	98,46/93,68	0,26/1,28	0,90/4,00	0,27/0,89	0,00/0,00
4	97,91/93,05	0,64/3,13	0,61/2,70	0,15/0,50	0,18/0,10
5	6,04/1,29	68,24/75,28	23,11/22,95	0,21/0,15	2,24/0,29
	10,78/2,40	58,19/67,60	24,64/25,50	5,79/4,50	-
6	3,32/0,68	75,39/79,35	20,89/19,79	0,18/0,13	0,08/0,01
7	7,76/1,74	63,00/73,05	23,24/24,25	0,15/0,12	5,70/0,78
8	77,33/49,40	0,00/0,00	0,07/0,20	22,60/50,40	-

Примечание. Данные РСМА (без выделения); ОЖЕ-спектromетрии (выделено серым); содержание Mn ≤ 0,48 мас. %.

уч. 2, 3 и рис. 4, уч. 1). Более растравленные участки (ламели светло-серого цвета на оптических фотографиях) содержат 1,4...2,0 В и 0,7...0,8 С. Эти участки в большей степени легированы бором, чем углеродом (табл. 3, 4; рис. 3, уч. 4 и рис. 4, уч. 2). Исследования этих участков, проведенных на Оже-спектрометре, подтверждают высокую концентрацию в них бора и углерода (табл. 4, рис. 4). Оксидная ламель (рис. 4, уч. 8) является закисью железа FeO. Наиболее сильно травящиеся участки (ламели серого цвета на оптических фотографиях) содержат мас. %: 0,3...0,6 В и 0,4...0,9 С (табл. 4; рис. 4, уч. 3, 4).

Изучив распределение элементов в характеристическом излучении Fe, В, О и С, можно сделать вывод о том, что наибольшее количество бора и углерода содержится в участках карбида бора. Изначально оболочка проволоки из углеродистой стали, доля которой в покрытии составляет около 90 %, содержит 0,08 мас. % С. По результатам анализов все ламели покрытия имеют избыточное количество бора и углерода. Обогащение этими элементами всех составляющих матрицы является результатом взаимодействия В₄С с оболочкой проволоки при напылении. В проанализированных с помощью метода РСМА участках матрицы обнаружены следы Zr (табл. 4; рис. 4, уч. 4). В структуре регистрируется исходный карбид бора, который содержится в основном в виде частиц небольшого размера. При напылении в результате взаимодействия с плазменной струей частицы

карбида бора теряют бор за счет взаимодействия с железом и образованием боридов. По данным РСМА и Оже-спектromетрии оставшиеся в покрытии частицы карбида бора соответствуют составу В_{2,5}С...В₄С (табл. 3–5; рис. 3–5). В наиболее распавшихся частицах карбида бора обнаружен цирконий в количестве 2,2...5,7 мас. % (табл. 4). Это объясняется реакцией взаимодействия между ZrO₂ и В₄С, которая приводит к восстановлению циркония. Вокруг таких частиц наблюдается окантовка с измененной структурой, толщиной 0,8...1,5 мкм, обогащенная В и С. (табл. 5; рис. 5, а, уч. 1, 4–6 и рис. 5, б, уч. 2, 5). Подобная окантовка отсутствует вокруг карбида бора исходного состава — В₄С (рис. 4, уч. 6).

На рис 5, а и в табл. 5 приведены структура и химический состав матрицы, расположенной вокруг частично разложившейся частицы карбида бора (В₃С). В непосредственной близости от карбида на глубину 0,1 мкм просматриваются наноразмерные частицы диборида железа — FeB₂, обогащенные 5,1... 8,3 мас. % С (рис. 5, а, уч. 2, 4). Диборид железа, среди известных боридов железа, отличается высокой твердостью 29...30 ГПа. За этой зоной на глубину 1,5 мкм структура матрицы видоизменяется, становится гладкой. На расстоянии 0,4...0,9 мкм от карбида бора (рис. 5, а, уч. 5, б) содержание в матрице В и С убывает и составляет 9,3...3,3 и 1,9...1,3 мас. %, соответственно. Чем интенсивнее идет разложение карбида, тем шире вокруг него зона обогащения этими

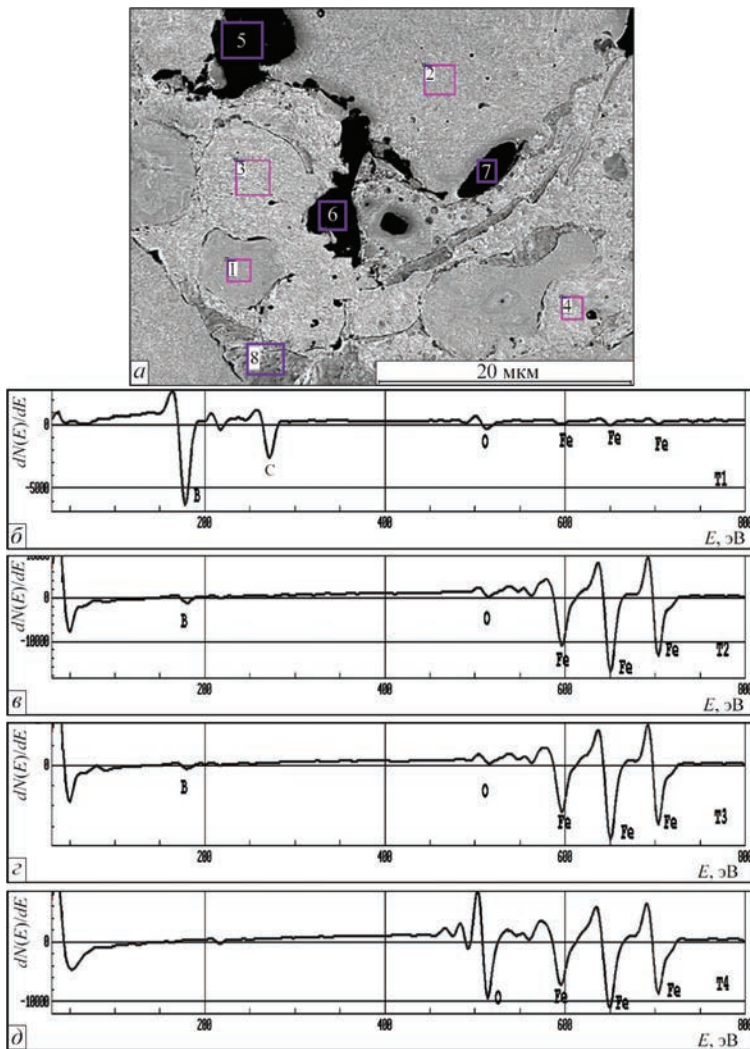


Рис. 4. Микроструктура (а) и ОЖЕ-спектрометры (б–д) участков 5, 1, 2, 8 соответственно плазменного покрытия, полученного из проволоки с наполнителем B_4C+ZrO_2

элементами. Так, окантовка карбида бора состава $B_{2,5}C$ увеличилась до $2...3$ мкм (табл. 5; рис. 5, б). Она в большей степени легирована бором и углеродом, чем в целом матрица покрытия. В феррит-

ной матрице среднее содержание бора составляет приблизительно 1,5, а углерода приблизительно 1,0 мас. %. При анализе химического состава карбида бора близлежащего к нему участка матрицы зафиксировано 6,1 и 1,7 мас. % Zr и повышенное содержание кислорода (табл. 5; рис. 5, б, уч. 1, 4). В этом участке матрицы образовались наноразмерные частицы диборида железа, в их образовании участвовали наночастицы ZrO_2 .

При исследовании структуры карбидов бора в покрытии регистрируется их зеренное строение (рис. 6). По границам зерен карбида бора обнаружены сегрегации таких элементов, мас. %: 0,25...1,6 Zr; 22,0...52,0 Fe; 0,4...0,7 [O] (табл. 6; рис. 6, а, уч. 1–4), по сравнению с телом зерна, где обогащение этими элементами не наблюдалось. Это четко фиксируется РСМА на спектрах, полученных с этих участков (рис. 6, б, уч. 1, 2). Эти сегрегации — результат взаимодействия компонентов порошкового наполнителя (ZrO_2 и B_4C) при напылении.

Химический состав неметаллических составляющих покрытия определен методами РСМА и ОЖЕ-спектрометрии. Оксидная составляющая регистрируется в виде мелких оксидных ламелей (5×18 мкм, фактор формы 3,5), отдельных частиц округлой или неправильной формы размером до 10 мкм, а также прослоек по границам ламелей толщиной, преимущественно 0,1...0,3 мкм.

Как отмечалось выше, небольшие оксидные ламели в покрытии отвечают составу FeO (рис. 4, табл. 4). В мелких глобулярных включениях ок-

Таблица 5. Химический состав исследуемых участков покрытия (рис. 5)

Исследуемый участок	Содержание элементов, мас./ат. %				
	Fe	B	C	O	Zr
Рис. 5, а					
1	89,80/64,10	8,33/30,71	1,36/4,52	0,12/0,31	-
2	67,81/29,62	26,37/59,52	5,10/10,37	0,16/0,25	-
3	8,19/1,74	67,73/74,53	23,60/23,38	0,47/0,35	-
4	65,36/27,31	25,91/55,93	8,30/16,13	0,43/0,63	-
5	87,53/59,54	9,31/32,71	1,88/5,93	0,52/1,23	-
6	94,65/79,47	3,30/14,33	1,34/5,22	0,15/0,44	-
Рис. 5, б					
1	16,87/4,19	55,23/70,81	20,35/23,48	0,35/0,30	6,13/0,93
2	92,38/70,91	5,83/23,11	1,54/5,50	0,07/0,19	0,00/0,00
3	98,36/93,57	0,45/2,21	0,81/3,60	0,00/0,00	0,08/0,04
4	57,28/21,87	27,68/54,59	12,84/22,79	0,17/0,23	1,70/0,40
5	90,13/64,42	7,94/29,31	1,85/6,16	0,00/0,00	0,00/0,00

Примечание. Содержание Al, Si и Mn $\leq 0,3, 0,07$ и $0,67$ мас. %, соответственно.

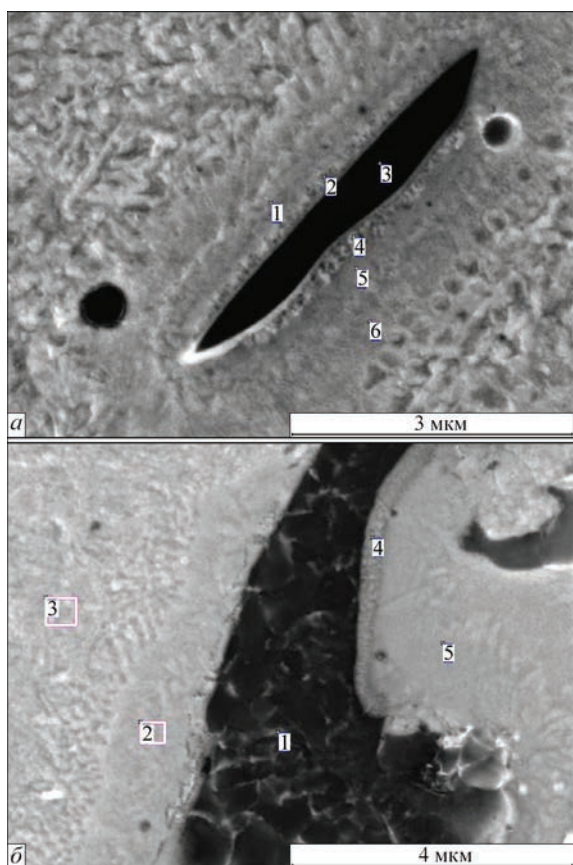


Рис. 5. Микроструктура матрицы вокруг включений B_4C : *a* — B_2C ; *б* — $B_{2,5}C$ (РЭМ, режим BEI)

сидного типа, размером до 1 мкм (табл. 7; рис. 7, *a*, уч. 1, 2) количество бора преобладает над количеством кислорода и они, по сути, являются борооксидом железа. Некоторые из этих включений являются оксидом бора, легированным же-

лезом (табл. 7; рис. 7, *a*, уч. 3). Часто в мелких неметаллических включениях в небольшом количестве 0,3...0,8 мас. % фиксируется цирконий. Очевидно, нанопорошок ZrO_2 при напылении взаимодействует с образующимися частицами борооксида железа и оксида бора. Частицы ZrO_2 в матрице покрытия способствуют ее мелкозернистой кристаллизации.

Как показали исследования, оксидные включения имеют неоднородный химический состав. Так, глобулярный оксид железа диаметром 1,4 мкм на расстоянии 0,13, 0,3 и 0,5 мкм от центра содержит бора 1,3; 3,9 и 4,3, а кислорода — 12,6; 21,0 и 32,0 мас. %, соответственно (табл. 7; рис. 7, *б*, уч. 1–3), т. е. количество этих элементов увеличивается от центра к краю неметаллического включения FeO , легированного бором. Проанализировав множество оксидных включений, можно сделать вывод, что они имеют сложный состав: оксид железа FeO легирован бором, оксид бора содержит железо. Причем дисперсные частицы оксида бора встречаются чаще, чем частицы оксида железа. Они имеют глобулярную форму диаметром от 100 нм до нескольких мкм и являются частицами, упрочняющими матрицу.

Проведенные комплексные исследования позволили определить следующий состав покрытий: борокарбиды железа ($Fe_3(B,C)$; $Fe(B,C)_2$); α - Fe с увеличенным параметром решетки, вследствие легирования бором и углеродом; аморфная фаза; карбид бора переменного состава ($B_{2,5}C...B_4C$); борооксид Fe ; оксиды Fe и B .

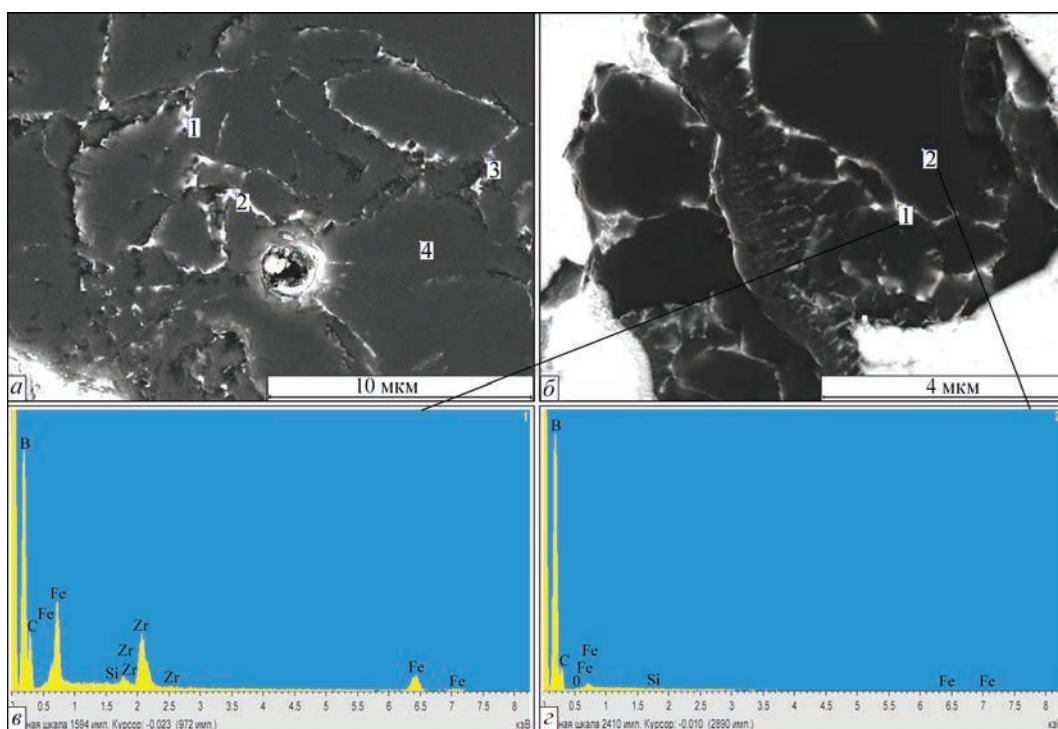


Рис. 6. Микроструктура (*a*, *б*) включений карбида бора в покрытии (РЭМ, режим BEI) и спектры участков 1 (*в*) и 2 (*г*)

Таблица 6. Химический состав исследуемых участков покрытия (рис. 6)

Исследуемый участок	Содержание элементов, мас./ат. %				
	Fe	B	C	O	Zr
Рис. 6, а					
1	37,11/10,81	47,33/70,66	12,96/17,41	0,56/0,57	1,59/0,28
2	52,04/18,26	36,27/65,34	9,53/15,46	0,21/0,26	1,40/0,30
3	26,29/7,07	50,77/67,77	20,15/24,20	0,69/0,63	0,32/0,05
4	0,90/1,27	75,68/78,72	22,26/20,84	0,00/0,00	0,00/0,00
Рис. 6, б					
1	21,86/0,25	52,15/71,71	16,55/20,49	0,39/0,36	0,25/1,38
2	1,63/0,07	74,67/77,66	23,37/21,87	0,15/0,11	0,07/0,01

Примечание. Содержание Al, Si и Mn ≤ 0,17, 0,04 и 0,69 мас. %, соответственно.

Таблица 7. Химический состав исследуемых участков покрытия (рис. 7)

Исследуемый участок	Содержание элементов, мас./ат. %					
	Fe	B	C	O	Mn	Zr
Рис. 7, а						
1	78,53/45,56	11,43/34,25	0,92/2,48	8,63/17,48	0,21/0,12	0,28/0,10
2	65,41/33,74	12,74/33,94	0,28/0,68	15,73/28,31	4,29/2,25	0,76/0,24
3	32,75/11,02	19,28/33,52	0,75/1,17	45,67/53,66	0,86/0,29	0,29/0,06
4	95,90/83,70	1,92/8,66	1,35/5,48	0,54/1,64	0,00/0,00	0,00/0,00
Рис. 7, б						
1	73,02/42,34	3,86/11,55	0,95/2,57	21,23/42,96	0,91/0,53	-
2	85,48/61,53	1,26/4,68	0,59/1,97	12,64/31,76	0,00/0,00	-
3	61,55/30,72	4,26/10,98	0,67/1,55	32,14/55,99	1,27/0,64	-
4	78,92/48,63	8,43/26,83	0,06/0,18	10,37/22,30	1,18/0,74	-

В заключение можно отметить, что порошковые проволоки, благодаря широкому варьиро-

ванию состава наполнителей, являются перспективным материалом для ПДН защитных износостойких покрытий. Из порошковых проволок с наполнителями B_4C и V_4C с добавкой наноразмерного порошка ZrO_2 получены бездефектные покрытия с ламелярной структурой, низкой пористостью (около 1 %). В результате взаимодействия ферритной оболочки проволоки с порошковыми наполнителями образуется дисперсноупрочненная ферритная матрица покрытия. Высокая твердость покрытий обусловлена следующими основными структурными факторами:

легированием матрицы на основе α -Fe бором и углеродом, вследствие значительной диссоциации B_4C при напылении и, как результат, образование аморфных структур;

упрочнением матрицы покрытия равномерно распределенными дисперсными частицами борокарбидов железа $Fe_3(B,C)$, $Fe(B,C)_2$, борооксида железа, оксидов железа и бора;

упрочнение мелкими, не распавшимися частицами карбида бора переменного состава $B_4C...B_{2,5}C$.

В процессе напыления добавка нанопорошка ZrO_2 вступает в реакцию взаимодействия с B_4C , обогащая его границы, и участвует в образовании наноразмерных частиц диборида железа, дисперсных оксидов железа (FeO) и бора (B_3O_5). Введение добавки порошка ZrO_2 способствуют измельчению структуры ламелей, при этом микротвердость по-

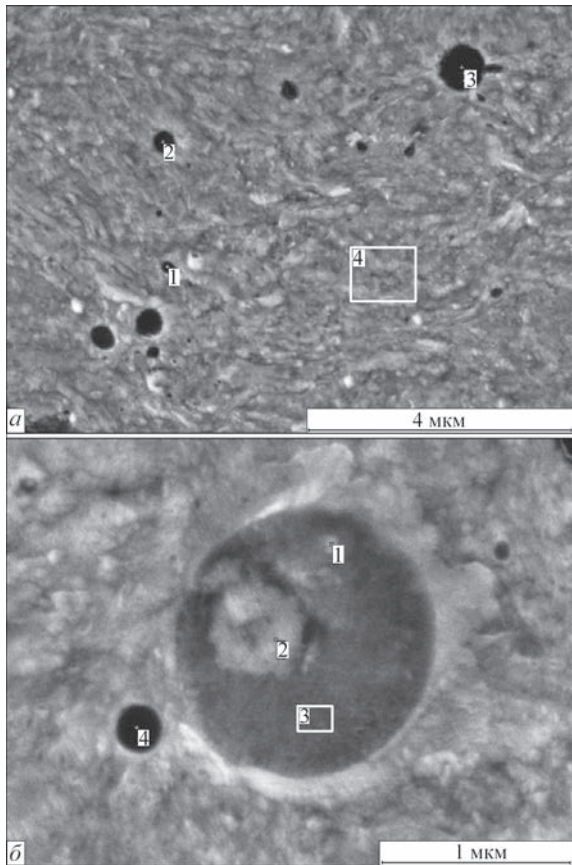


Рис. 7. Микроструктура неметаллических включений в покрытии: борооксиды железа (а), оксиды железа (б), оксиды бора (а, б) (РЭМ, режим BEI)

крытия составляет $6,86 \pm 2,1$ ГПа, что в 4 раза выше ферритной оболочки проволоки.

Таким образом, в результате ПДН проволоки со стальной оболочкой и порошковым наполнителем V_4C и $V_4C + 0,5ZrO_2$ получили покрытия с равномерным распределением дисперсных упрочняющих частиц в ферритной матрице. Покрытия данного класса могут применяться как износостойкие для защиты от газоабразивного износа оборудования в химическом машиностроении, при производстве деталей насосов, компрессоров и других изделий, а также восстановления изношенных деталей.

Список литературы

- Хромов В. Н., Верцов В. Г., Коровин А. Я. и др. (2001) От дозвукового к сверхзвуковому напылению покрытий при восстановлении и упрочнении деталей машин (Обзор). *Сварочное производство*, **2**, 39–47.
- Харламов Ю. А. (2000) Газотермическое напыление покрытий и экологичность производства, эксплуатации и ремонта машин. *Тяжелое машиностроение*, **2**, 10–13.
- Вилаге Б., Руппрехт К., Похмурская А. (2011) Особенности газотермического напыления покрытий порошковыми проволоками (Обзор). *Автоматическая сварка*, **10**, 26–30.
- Харламов М. Ю., Кривцун И. В., Коржик В. Н. и др. (2007) Математическая модель дуговой плазмы, генерируемой плазмотроном с проволокой-анодом. *Там же*, **12**, 15–20.
- Харламов М. Ю., Кривцун И. В., Коржик В. Н., Петров С. В. (2011) Нагрев и плавление проволоки-анода при плазменно-дуговом напылении. *Там же*, **5**, 5–11.
- Wielage B., Rupperechf C., Bruhl M. et al. (2008) Thermisches Spritzen – Potentiale, Entwicklungen, Maerkte. *Thermal Spray Bulletin*, **1**, DVS Verlag, 30–36.
- Петров С. В., Карп И. Н. (1993) *Плазменное газозавдушеное напыление*. Киев, Наукова думка.
- Кудинов В. В., Бобров Г. В. (1992) *Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование*. Москва, Металлургия.
- Харламов М. Ю., Кривцун И. В., Коржик В. Н., Петров С. В. (2011) Формирование пленки жидкого металла на торце проволочного анода при плазменно-дуговом напылении. *Автоматическая сварка*, **12**, 3–8.
- Борисов Ю. С., Козьяков И. А., Коржик В. Н. (1996) Структура и свойства газотермических покрытий, полученных с использованием порошковых проволок системы Fe–Cr–B, Fe–Cr–B–C. *Там же*, **5**, 21–24.
- Похмурский В. И., Студент М. М., Гвоздецкий В. М., Похмурская А. В. (2011) Порошковые проволоки серии ФМИ для электродугового напыления покрытий (Обзор). *Там же*, **9**, 52–57.
- Корогаев А. Д., Мошков В. Ю., Овчинников С. В. и др. (2005) Наноструктурные и нанокомпозитные сверхтвердые покрытия. *Физическая мезомеханика*, **8**, 5, 103–116.
- Витязь П. А., Илющенко А. Ф., Хейфец М. Л. (2011) *Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий*. Витязь П. А., Солнцев К. А. (ред.), Минск, Беларусь. наука.
- Макаренко Г. Н., Маррей Э. В. (1975) *Твердые материалы на основе карбида бора. Высокотемпературные карбиды*. Киев, Наукова думка, 133–136.
- Панасюк А. Д., Фоменко В. С., Глебова Г. Г. (1986) *Стойкость неметаллических материалов в расплавах*. Справочник. Киев, Наукова думка.
- Серебрякова В. И., Неронов В. А., Пешев П. Д. (1991) *Высокотемпературные бориды*. Москва, Металлургия.
- Григоренко Г. М., Борисова А. Л., Борисов Ю. С. и др. (2003) Исследование межфазного взаимодействия ферритана с карбидом бора в порошковых смесях для нанесения газотермических покрытий. *Современная электрометаллургия*, **1**, 28–31.
- Ткаченко В. Ф., Коган Ю. И. (1978) Особенности структуры и механических свойств спеченных материалов Fe–V₄C. *Порошковая металлургия*, **5**, 69–71.
- Невар Н. Ф., Фасевич Ю. Н., Сеньков В. М., Павлович Г. В. (2005) Борсодержащий сплав, его свойства и промышленное применение. Ч. 2. *Литье и металлургия*, **2-2**, 174–178.
- Коржик В. Н., Короб М. Ф. (2012) Механизированная линия PLAZER 30PL-W для плазменно-дугового проволочного напыления покрытий. *Сварщик*, **4(86)**, 13–16.
- Григоренко Г. М., Коржик В. Н., Адеева Л. И., Туник А. Ю. (2016) Особенности металлургических процессов при плазменно-дуговом напылении покрытий, полученных из порошковой проволоки со стальной оболочкой и наполнителями V₄C и V₄C+ZrO₂. *Вісник приазовського державного технічного університету. Сер. Технічні науки*, **32**, 125–138.
- Chien C. L., Musser D., Gyorgy E. M. et al. (1979) Magnetic Properties of Amorphous Fe_xB_{100-x} (72 ≤ x ≤ 86) and Crystalline Fe₃B. *Phys. Rev. (Condens. Matter)*, **20(1)**, 283–295.

References

- Khromov V.N., Vertsov V.G., Korovin A.Ya. et al. (2001) From subsonic to supersonic spraying of coatings in restoration and strengthening of machine parts (Review). *Svarochn. Proizvodstvo*, **2**, 39–47 [in Russian].
- Kharlamov Yu.A. (2000) Thermal spraying of coatings and ecological compatibility of production, service and repair of machines. *Tyazholoe Mashinostroenie*, **2**, 10–13 [in Russian].
- Wielage B., Rupperecht C., Pokhmurska H. (2011) Peculiarities of thermal spraying of coatings using flux-cored wire (Review). *The Paton Welding J.*, **10**, 21–25.
- Kharlamov M.Yu., Krivtsun I.V., Korzhik V.N. et al. (2007) Mathematical model of arc plasma generated by plasmatron with anode wire. *Ibid.*, **12**, 9–14.
- Kharlamov M.Yu., Krivtsun I.V., Korzhik V.N. et al. (2011) Heating and melting of anode wire in plasma arc spraying. *Ibid.*, **5**, 2–7.
- Wielage B., Rupperecht C., Bruhl M. et al. (2008) Thermisches Spritzen – Potentiale, Entwicklungen, Maerkte. *Thermal Spray Bulletin*, **1**, DVS-Verlag, 30–36.
- Petrov S.V., Karp I.N. (1993) *Plasma air-gas spraying*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
- Kudinov V.V., Bobrov, G.V. (1992) *Spraying deposition of coatings. Theory, technology and equipment*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
- Kharlamov M.Yu., Krivtsun I.V., Korzhik V.N. et al. (2011) Formation of liquid metal film at the tip of wire-anode in plasma-arc spraying. *The Paton Welding J.*, **12**, 2–6.
- Borisov Yu.S., Kozziakov I.A., Korzhik V.N. (1996) Structure and properties of thermal coatings produced using flux-cored wires of Fe-Cr-B, Fe-Cr-B-C system. *Avtomatich. Svarka*, **5**, 21–24.
- Pokhmursky V.I., Student M.M., Gvozdetsky V.M. et al. (2011) Flux-cored wires of FMI series for coating deposition by electric arc spraying (Review). *Ibid.*, **9**, 44–48.
- Korotaev A.D., Borisov D.P., Moshkov V.Yu. et al. (2005) Nanostructured and nanocomposite superhard coatings. *Phys. Mesomech.*, **8(5-6)**, 93–104 [in Russian].
- Vityaz P.A., Ilyushchenko A.F., Khejsets M.L. (2011) *Technologies of structural nanostructured materials and coatings*. Vityaz P.A., Solntsev K.A. (ed), Minsk, Belarus. Navuka [in Russian].
- Makarenko G.N., Marrej E.V. (1975) *Hard materials based on boron carbide. High-temperature carbides*. Kiev, Naukova Dumka, 133–136 [in Russian].
- Panasyuk A.D., Fomenko V.S., Glebova G.G. (1986) *Resistance of nonmetallic materials in melts*. In: Refer. book. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
- Serebryakova V.I., Neronov V.A., Peshev P.D. (1991) *High-temperature borides*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].

17. Grigorenko G.M., Borisova A.L., Borisov Yu.S. et al. (2003) Investigation of interphase interaction of ferrotitanium with boron carbide in powder mixtures for thermal coating deposition. *Sovrem. Elektrometall.*, 1, 28-31.
18. Tkachenko V.F., Kogan Yu.I. (1978) Peculiarities of structure and mechanical properties of sintered materials Fe-B₄C. *Poroshk. Metallurgiya*, 5, 69-71 [in Russian].
19. Nevar N.F., Fasevich Yu.N., Senkov V.M., Pavlovich G.V. (2005) Boron-containing alloy, its characteristics and industrial application. *Litiyo i Metallurgiya*, 2-2, 174-178 [in Russian].
20. Korzhik V.N., Korob M.F. (2012) Mechanized line PLAZER 30PL-W for plasma-arc wire spraying of coatings. *Svarshchik*, 4(86), 13-16 [in Russian].
21. Grigorenko G.M., Korzhik V.N., Adeeva L.I. et al. (2016) Specifics of metallurgical processes in plasma-arc spraying of coatings produced from flux-cored wire with steel sheath and fillers B₄C and B₄C + ZrO₂. *Visnyk PDTU. Ser. Tekhnichni nauky*, 32, 125-138 [in Russian].
22. Chien C.L., Musser D., Gyorgy E.M. et al. (1979) Magnetic properties of amorphous Fe_xB_{100-x} (72≤x≤86) and crystalline Fe₃B. *Phys. Rev. (Condens. Matter)*, 20(1), 283-295.

Г. М. Григоренко, Л. І. Адєєва, А. Ю. Тунік,
В. М. Коржик, Л. М. Капітанчук

ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України.
03680, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11.
E-mail: office@paton.kiev.ua

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ПЛАЗМОВО-ДУГОВИХ ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ ПРИ ВИКОРИСТАННІ ПОРШКОВИХ ДРОТІВ ЗІ СТАЛЕВОЮ ОБОЛОНКОЮ І НАПОВНЮВАЧЕМ ІЗ В₄C ТА НАНОПОРШКІВ ZrO₂

Досліджено особливості структури покриттів, отриманих високошвидкісним плазмово-дуговим напиленням з дроту зі сталеву оболонкою та порошковим наповненням В₄С з добавкою нанорозмірного порошку ZrO₂. На сталевій підкладці із низьковуглецевої сталі були отримані покриття з низькою пористістю (близько 1%), ламелярною структурою та високою твердістю. Проаналізовано процеси взаємодії, що відбуваються при плазмово-дуговому напиленні між оболонкою, яка становить 90 мас. % дроту, і наповнювачем. Феритна матриця покриття легована бором і вуглецем, містить аморфну фазу. Вона зміцнена дисперсними карбідними, борокарбідними та оксидними частинками. Добавка 0,5% нанопорошку ZrO₂ сприяє подрібненню структури покриттів з утворенням дисперсних борокарбідів Fe₃(B,C), Fe(B,C)₂, оксидів заліза FeO, і бору В₃О₅. Мікротвердість покриттів досягає 6,86 ГПа,

що в 4 рази більше мікротвердості феритної оболонки. Покриття даного класу можуть застосовуватися як зносостійкі для захисту від газоабразивного зношування обладнання в хімічному машинобудуванні, при виробництві деталей насосів, компресорів та інших виробів, а також відновлення зношених деталей. Бібліогр. 22, табл. 7, рис. 7.

Ключові слова: плазмово-дугове напилення, порошковий дріт, карбідний наповнювач, нанопорошок, фазові перетворення, ламелярна структура, дисперсне зміцнення покриттів, борокарбід заліза, мікротвердість

G.M. Grigorenko, L.I. Adeeva, A.Yu. Tunik, V.I. Korzhik,
L.M. Kapitanchuk

E.O.Paton Electric Welding Institute
of NAS of Ukraine.
11 Kazimir Malevich Str., 03680, Kiev, Ukraine.
E-mail: office@paton.kiev.ua

FEATURES OF THE STRUCTURE OF PLASMA-ARC COATINGS PRODUCED AT APPLICATION OF FLUX-CORED WIRES WITH A STEEL SHEATH AND FILLER FROM B₄C AND ZrO₂ NANOPOWDER

Features of the structure of coatings made by high-speed plasma-arc spraying of wire with a steel sheath and B₄C powder filler with addition of nanosized ZrO₂ powder were studied. Coatings with low porosity (about 1%), lamellar structure and high hardness were produced on a low-carbon steel substrate. Processes of interaction, running in plasma-arc spraying between the sheath, making up 90 wt.% of the wire, and the filler, were analyzed. Ferrite matrix of the coating is alloyed with boron and carbon, and contains an amorphous phase. It is strengthened by dispersed carbide, borocarbide and oxide particles. Addition of 0.5% of ZrO₂ nanopowder promotes refinement of the coating structure with formation of dispersed borocarbides Fe₃(B,C), Fe(B,C)₂, and oxides of iron FeO and boron B₃O₅. Coating microhardness reaches 6.86 GPa that is 4 times greater than that of the ferrite sheath. Coatings of this class can be applied as wear-resistant ones for protection of equipment from gas-abrasive wear in chemical engineering, in manufacturing parts of pumps, compressors and other items, as well as reconditioning worn parts. 22 Ref., 7 Tabl., 7 Fig.

Keywords: plasma-arc spaying, flux-cored wire, carbide filler, nanopowders, phase transformation, lamellar structure, dispersed strengthening of coatings, iron borocarbide, microhardness.

Поступила в редакцію 07.04.2017

Международная выставка Weldex/Россварка 2017

10–13 октября 2017 г.

г. Москва, КВЦ «Сокольники»

Тематика выставки:

- ▶ оборудование и материалы для сварки
- ▶ оборудование для резки металла
- ▶ промышленные роботы
- ▶ оборудование и материалы для нанесения защитных и упрочняющих покрытий
- ▶ оборудование для контроля качества сварных соединений
- ▶ инструменты и приспособления для сварочных работ
- ▶ средства индивидуальной и коллективной защиты при проведении сварочных работ
- ▶ оборудование для обработки кромок