

8. Experiment and numerical simulation in temperature distribution and welding distortion in GMA welding / S. Yamane [et al.] // Transactions of JWRI. – 2010. – Vol. 39(2), № 2. – Pp. 190-192.
9. Park H. Analysis of weld geometry considering the transferring droplets in gas metal arc welding / H. Park, S. Rhee // JSME international Journal (series C). – 2001. – Vol. 44, № 3. – Pp. 856-862.
10. Lu S. Weld shape variation and electrode oxidation behavior under Ar- (Ar-CO<sub>2</sub>) double shielded GTA welding / S. Lu, H. Fujii, K. Nogi // Journal of Materials Science & Technology. – 2010. – № 26(2), – Pp. 170-176.
11. Saito K. Influence of the oxide film on the weld penetration phenomena of stainless steel / K. Saito // Memoirs of Fukui university of technology. – 1995. – Vol. 25, Part I. – Pp. – 89-96.
12. Razmyshlyayev A.D. The effectiveness of the process of base metal penetration in wire submerged arc surfacing / A.D. Razmyshlyayev, M.V. Mironova // Welding Production. – 2011. – № 7. – Pp. 3-8. (Rus.)

Рецензент: В.И. Щетинина,  
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 25.05.2016

УДК 621.793.7

© Григоренко Г.М.<sup>1</sup>, Коржик В.Н.<sup>2</sup>, Адеева Л.И.<sup>3</sup>, Туник А.Ю.<sup>4</sup>,  
Степанюк С.Н.<sup>5</sup>, Карпец М.В.<sup>6</sup>, Дорошенко Л.К.<sup>7</sup>, Лютик Н.П.<sup>8</sup>, Чайка А.А.<sup>9</sup>

### ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОМ НАПЫЛЕНИИ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКИ СО СТАЛЬНОЙ ОБОЛОЧКОЙ И НАПОЛНИТЕЛЯМИ В<sub>4</sub>С и В<sub>4</sub>С+ZrO<sub>2</sub>

*Проанализированы металлургические процессы взаимодействия, происходящие при плазменно-дуговом напылении между стальной оболочкой и карбидными наполнителями порошковых проволок В<sub>4</sub>С и В<sub>4</sub>С с добавкой наноразмерного порошка ZrO<sub>2</sub>. В результате взаимодействия ферритной оболочки проволоки с наполнителями в модельных слитках образуются бориды железа, легированные углеродом, а ферритная матрица содержит боридные и карбоборидные эвтектики. Средняя микротвердость карбоборидов и матрицы высокая – 17,78; 16,40 и 8,69; 9,95 ГПа соответственно для слитков с В<sub>4</sub>С и В<sub>4</sub>С+ZrO<sub>2</sub>. Наиболее качественные покрытия с низкой пористостью (~1%), ламелярной структурой, состоящей из ферритной матрицы, упрочненной дисперсными боридами Fe, были получены при большем тепловложении. Добавка 0,5% нанопорошка ZrO<sub>2</sub> ускоряет реакции образования дисперсных боридов железа, способствует их равномерному распределению в структуре и повышению микротвердости покрытия до 7,0 ГПа.*

**Ключевые слова:** плазменно-дуговое напыление, порошковая проволока, карбидный наполнитель, нанопорошок, фазовые превращения, дисперсное упрочнение покрытий, бориды и бороцементит железа, микротвердость.

<sup>1</sup> академик, профессор, ИЭС им. Е.О. Патона, г. Киев, [office22@paton.kiev.ua](mailto:office22@paton.kiev.ua)

<sup>2</sup> д-р техн. наук, Гуандунский Институт сварки (Китайско-украинский Институт сварки им. Е.Ю.Патона), КНР; ИЭС им. Е.О. Патона, г. Киев, [ynkorzhzyk@qq.com](mailto:ynkorzhzyk@qq.com)

<sup>3</sup> канд. техн. наук, ИЭС им. Е.О. Патона, г. Киев, [admila2016@gmail.com](mailto:admila2016@gmail.com)

<sup>4</sup> канд. техн. наук, ИЭС им. Е.О. Патона, г. Киев, [allatunik@gmail.com](mailto:allatunik@gmail.com)

<sup>5</sup> канд. техн. наук, ИЭС им. Е.О. Патона, г. Киев, [s.m.stepanyuk@gmail.com](mailto:s.m.stepanyuk@gmail.com)

<sup>6</sup> д-р техн. наук, ИПМ им. И.М. Францевича, г. Киев, [mkarpets@ukr.net](mailto:mkarpets@ukr.net)

<sup>7</sup> мл. науч. сотр., ИЭС им. Е.О. Патона, г. Киев, [allatunik@gmail.com](mailto:allatunik@gmail.com)

<sup>8</sup> мл. науч. сотр., ИЭС им. Е.О. Патона, г. Киев, [allatunik@gmail.com](mailto:allatunik@gmail.com)

<sup>9</sup> науч. сотр. ИЭС им. Е.О. Патона, г. Киев, [vn@paton.kiev.ua](mailto:vn@paton.kiev.ua)

*Григоренко Г.М., Коржик В.М., Адеєва Л.І., Тунік А.Ю., Степанюк С.М., Карпец М.В., Дорошенко Л.К., Лютик М.П., Чайка А.А. Особливості металургійних процесів при плазмово-дуговому напиленні покриттів, отриманих з сталевого дроту з порошковими наповнювачами  $B_4C$  та  $B_4C+ZrO_2$ . Проаналізовано металургійні процеси взаємодії, що відбуваються при плазмово-дуговому напиленні між сталевою оболонкою і карбідними наповнювачами порошкових дротів  $B_4C$  і  $B_4C$  з додаванням нанорозмірного порошку  $ZrO_2$ . В результаті взаємодії феритної оболонки дроту з наповнювачами в модельних злитках утворюються бориди заліза, леговані вуглецем, а феритна матриця містить боридні та карбоборидні евтектики. Середня мікротвердість карбоборидів і матриці висока – 17,78; 16,40 і 8,69; 9,95 ГПа відповідно для злитків з  $B_4C$  і  $B_4C+ZrO_2$ . Найбільш якісні покриття з низькою пористістю (~1%), ламелярною структурою, що складається з феритної матриці, зміцненої дисперсними боридами заліза, були отримані при більшому тепловкладенні. Додавка 0,5% нанопорошку  $ZrO_2$  прискорює реакції утворення дисперсних боридов заліза, сприяє їх рівномірному розподілу в структурі і підвищенню мікротвердості покриття до 7,0 ГПа.*

**Ключові слова:** плазмово-дугове напилення, порошковий дріт, карбідний наповнювач, нано розмірні добавки, фазові перетворення, дисперсне зміцнення покриттів, борид та бороцементит заліза, мікротвердість.

*G.M. Grigorenko, V.N. Korzhik, L.I. Adeeva, A.Yu. Tunik, S.M. Stepanyuk, M.V. Karpets, L.K. Doroshenko, M.P. Lyutik, A.A. Chayka. Peculiar features of metallurgical processes at plasma-arc spraying of coatings, made of steel wire with powder fillers  $B_4C$  and  $B_4C+ZrO_2$ . The interaction of metallurgical processes occurring in plasma-arc spraying between the steel shell and the carbide fillers of  $B_4C$  and  $B_4C$  cored wires with the addition of nanocrystalline  $ZrO_2$  powder has been analyzed. Iron-boron compounds alloyed with carbon are formed in ingots as a result of ferritic coating of wire interaction with fillers while the ferritic matrix contains boride and carboboride eutectics. Average microhardness of the carboboride compounds and the matrix is high – 17,78; 16,40 and 8,69; 9,95 GPa for the ingots with  $c B_4C$  and  $B_4C+ZrO_2$  respectively. The best quality coatings with low porosity (~1%), lamellar structure consisting of ferrite matrix reinforced with dispersed Fe borides, were obtained at a higher heat input (plasmatron current 240-250 A). The average amount of oxides in the coatings makes 15%. 0,5% addition of nanopowder  $ZrO_2$  accelerates dispersed iron-boron compounds forming, promotes their uniform distribution in the structure and improves coating microhardness up to 7,0 GPa. Application of the differential thermal analysis method to simulate the interaction processes between the steel shell and the filler during the heating of wire in the shielding gas makes it possible to promote formation of new phases (borides and carboborides of iron) and to predict the phase composition of the coatings.*

**Keywords:** plasma-arc spraying, cored wire, carbide filler, nanocrystalline additive, phase transformations, hardening of coatings, borides and iron borocementite, microhardness.

**Постановка проблеми.** Сегодня одним из наиболее прогрессивных способов, позволяющим получать наиболее высококачественные покрытия, является сверхзвуковое электродуговое напыление проволочных материалов в потоке продуктов сгорания природного газа с воздухом [1, 2]. Современное машиностроение выдвигает к покрытиям все более высокие требования, которые могут быть удовлетворены только на основе новых подходов. Это, например, требование обеспечения близкой к нулю пористости, необходимой прочности покрытия, приближающейся к прочности компактного материала, минимальных потерь при напылении в случае использования дорогих материалов и больших объемов производства деталей с покрытиями, точности процесса, воспроизводимости показателей качества при длительной работе оборудования. Перспективен для решения таких задач процесс плазменно-дугового напыления (ПДН) порошковой проволоки с использованием аргоновой дуги, обдуваемой интенсивным спутным воздушным потоком [3-7].

**Анализ последних исследований и публикаций.** При ПДН покрытый 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 их практического применения [10, 11]. Введение в состав порошкового наполнителя наноразмерных добавок является одним из перспективных направлений улучшения качества получаемых покрытий. К настоящему времени установлено, что покрытия с наноразмерными составляющими могут применяться в трибологии, электрохимии, электронике, полупроводниках, сверхпроводниках, фотонике, детекторах, биоматериалах, биосенсорах, медицине и других областях промышленности.

Основными объектами исследований являются покрытия, содержащие нанокристаллические фазы, из числа WC-Co, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Разрабатываются композиционные покрытия с полимерной матрицей, упрочненной наночастицами SiC, SiO<sub>2</sub> и др. [12, 13].

**Целью данной работы** является поиск перспективных порошковых проволок для получения качественных плазменных композиционных покрытий методом ПДН. Карбид бора благодаря своим уникальным свойствам (высокой твердости (49,5 ГПа), износостойкости, химической стойкости и др.) находит широкое применение в современной технике как в чистом виде, так и в виде керметов. Карбид бора перспективно использовать в качестве наполнителя для порошковых проволок. Взаимодействие карбида бора с ферритной оболочкой проволоки будет определяться 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 боридов железа FeB, Fe<sub>2</sub>B, а затем к образованию цементита Fe<sub>3</sub>C [14]. Для системы Fe-B характерно при быстром охлаждении образование аморфных структур с высокой твердостью. При ПДН между стальной оболочкой проволоки и порошковыми наполнителями происходят процессы взаимодействия, которые приводят к образованию новых фаз сложного состава. С целью исследования этих процессов были изучены структура, твердость и фазовые превращения, происходящие в проволоках с карбидными наполнителями (B<sub>4</sub>C и B<sub>4</sub>C+ZrO<sub>2</sub>) при нагреве в среде защитных газов, а также в покрытиях, полученных из этих проволок в процессе напыления.

ПДН осуществляли на установке PLAZER-30 [15, 16] при следующих режимах: I=210...250 А, U=60 В, L=175 мм, Q<sub>B</sub>=45 м<sup>3</sup>/ч, Q<sub>Ar</sub>=30 м<sup>3</sup>/ч. Для исследования исходных материалов и плазменных покрытий применяли комплексную методику, включающую: металлографию; дюрометрический анализ (нагрузки 0,249 и 0,496 Н); рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА). 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). Изображение структуры получали в режиме вторичных электронов (SEI) при U=20 кВ. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на установке ВДТА-8М в среде гелия. Были проведены термографические исследования порошковых проволок в одинаковых условиях нагрева и охлаждения (T<sub>max</sub>=1600°C, V=80°C/мин) с целью определения их температур плавления и кристаллизации, а также температурных интервалов фазовых превращений, протекающих в твердом состоянии. Методически нагрев и охлаждение образцов проводится дважды. Получение первичной термограммы соответствует нагреву (охлаждению) исследуемого исходного образца, а повторная термограмма описывает нагрев этого же образца после его расплавления в тигле (получение слитка или спека). В работе приведены термограммы ДТА второго нагрева и охлаждения, которые более точно отвечают физическим процессам, происходящим в исследуемых материалах.

Для выявления структуры исследуемых объектов использовали реактивы для химическо-

го травлення. В реактиве Нитала (4% спиртовой раствор азотной кислоты,  $\tau=5-30$  с, при  $t=20^\circ\text{C}$ ) выявляли структуру матрицы на основе железа, боридную составляющую – при помощи 10% спиртового раствора йода ( $\tau=5-5$  с, при  $t=20^\circ\text{C}$ ).

**Изложение основного материала.** В порошковых проволоках в качестве оболочки была использована лента низкоуглеродистой стали Ст08кп со стыком внахлест. Структура стали состояла из равноосных зерен феррита и небольших прослоек перлита по границам зерен. Микротвердость стальной оболочки составляла  $1,55\pm 0,7$  ГПа.

Для исследования влияния добавок нанопорошка диоксида циркония на формирование структуры и свойства покрытий на основе железа в качестве наполнителей проволок применяли порошки карбида бора (100%  $\text{B}_4\text{C}$ ) и карбида бора с добавками  $\text{ZrO}_2$  (99,5%  $\text{B}_4\text{C}+0,5\%$   $\text{ZrO}_2$ ). Характеристики материалов, составляющие порошковую проволоку приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики исходных материалов

Материал	Размер частиц (зерна), мкм	Микротвердость, HV- 0,25, ГПа	Фазовый состав по данным РСФА, мас.%
$\text{B}_4\text{C}$	40-100	$29,96\pm 3,06$	92,3 $\text{B}_4\text{C}+7,7$ С
$\text{ZrO}_2$	$(2,6-7,3) \cdot 10^{-4}$	-	92,2 $\text{ZrO}_{2(m)} + 7,8$ $\text{ZrO}_{2(t)}$
Ст08кп	4...20	$1,55\pm 0,7$	100 $\alpha\text{-Fe}$

Порошок  $\text{B}_4\text{C}$ , 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  $\text{B}_4\text{C}$  с параметрами решетки:  $a=5,6078$   $c=12,0897$  и небольшим количеством углерода с параметрами гексагональной решетки:  $a=2,4658$ ,  $c=6,7849$  Å.

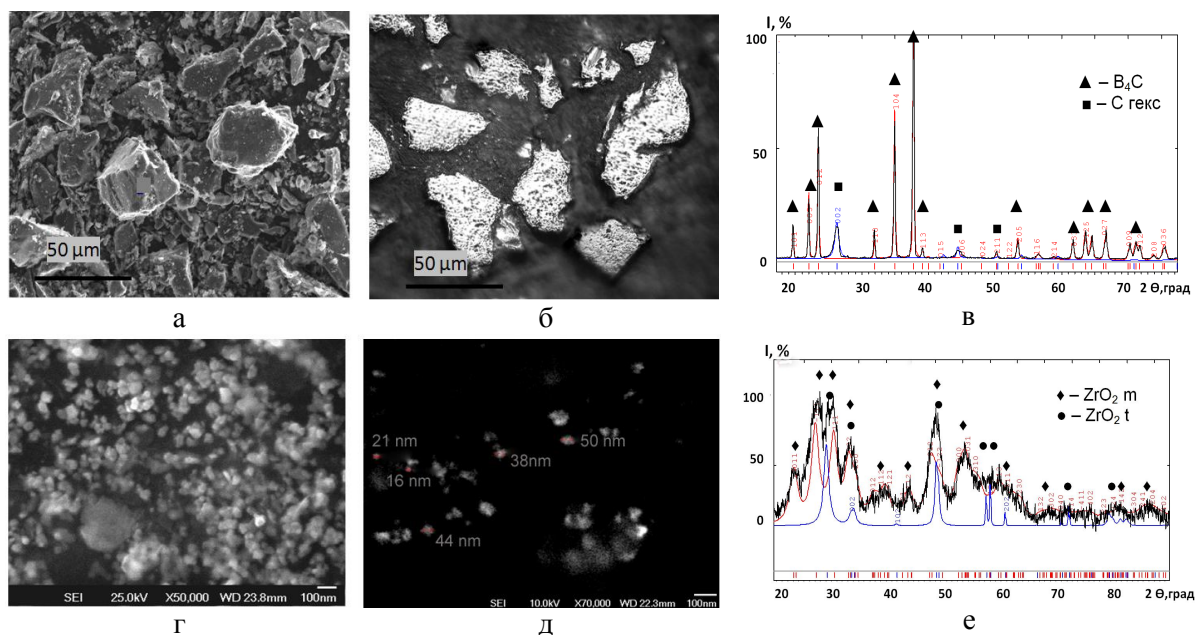


Рис. 1 – Морфология (а, г, д), микроструктура (б) и рентгенограммы (в, е) частиц порошков наполнителей: а-в –  $\text{B}_4\text{C}$  ( $\text{B}_4\text{C}-100$ ); г-е –  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{ZrO}_2$  m 92,2,  $\text{ZrO}_2$  t 7,8 мас.%)

Морфологические исследования частиц нанопорошка проводили на сканирующем микроскопе. Установлено, что размер частиц  $\text{ZrO}_2$  не превышает 100 нм (рис. 1, г, д).

С помощью метода РСФА определено (рис. 1, е, табл. 1), что нанопорошок диоксида циркония  $\text{ZrO}_2$  состоит из двух модификаций: моноклинной с параметрами решетки:  $a=5,1382$ ,  $b=5,1970$ ,  $c=5,3078$  Å и тетрагональной с параметрами решетки:  $a=3,5997$ ,  $c=5,1692$  Å.

С целью моделирования процессов термодинамического взаимодействия между компо-

нентами проволоки в процессе ПДН методом ДТА проводились исследования структурно-фазовых превращений, происходящих в процессе нагрева порошковых проволок с карбидными наполнителями, в том числе, содержащими наноразмерные добавки. В одинаковых условиях нагрева и охлаждения были проведены термографические исследования с целью определения температур плавления и кристаллизации, а также температурных интервалов превращений, протекающих в твердом состоянии. Состав исследуемых порошковых проволок приведен в табл. 2. Исследование протекания процессов фазовых превращений в моделируемых слитках ДТА позволяет, в определенной степени, прогнозировать структуру и состав покрытий при достаточной защите напыляемого материала от декарбидизации, окисления и других процессов, протекающих при получении покрытий.

Таблица 2

Состав используемых порошковых проволок и результаты ДТА модельных слитков

№	Хим. состав наполнителя, мас. %	К.З. *, мас. %	Фазовый состав наполнителя, мас. %	Температурный интервал плавления, °С	$\Delta T_L$ , °С	Температурный интервал кристаллизации, °С	$\Delta T_S$ , °С
1	100 $V_4C$	9	$V_4C, C$	1130...1420	290	1340...1080	260
2	99,5 $V_4C+0,5ZrO_2$	9	$V_4C, C, ZrO_{2(m)}, ZrO_{2(t)}$	1140...1400	260	1340...1080	260

Примечание: оболочка проволоки – низкоуглеродистая сталь, \*К.З. – коэффициент заполнения проволоки

Исследование слитка ДТА (наполнитель  $V_4C$ ) показало, что на термограмме нагрева наблюдается эндотермический эффект в интервале температур 1130-1420°С, связанный с плавлением образца (рис. 2, табл. 2). Процесс протекает в несколько этапов, на рисунке видны четыре перегиба соответствующие плавлению различных структурных составляющих. Плавление начинается с двух эвтектик при температурах 1130-1150 и 1170-1230°С, при этом количество первой эвтектики гораздо меньше, чем второй. Затем происходит двухстадийное расплавление твердого раствора в температурном интервале 1290-1420°С. Такой широкий интервал плавления свидетельствует о возможной химической неоднородности твердого раствора или о плавлении нескольких фаз, имеющих близкие температуры плавления.

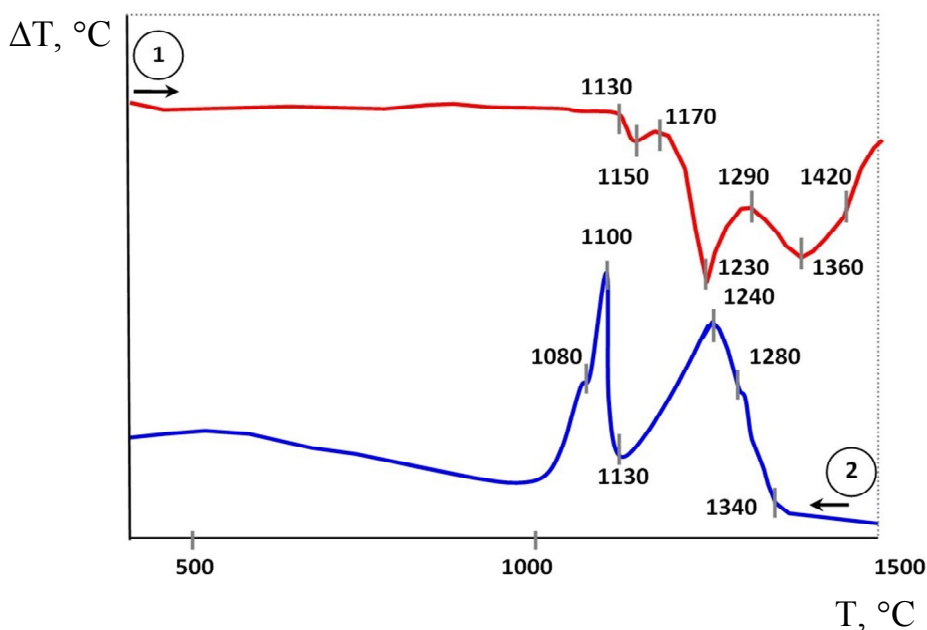


Рис. 2 – Термограммы нагрева (1) и охлаждения (2) слитка ДТА, полученного из порошковой проволоки с наполнителем  $V_4C$

При охлаждении кристаллизация образца также носит сложный характер (термограмма 2). Высокотемпературная часть (1340-1240°C) отвечает кристаллизации твердого раствора, которая является двухфазной – присутствует небольшой перегиб при температуре 1280°C. При кристаллизации легкоплавкой составляющей структуры в температурном интервале 1130-1080°C протекает экзотермическая реакция образования двух эвтектик, близких по химическому составу. Согласно термограмме ДТА, кристаллизация слитка происходит в широком температурном интервале  $\Delta T_s=260^\circ\text{C}$ .

При исследовании микроструктуры слитка ДТА в нетравленном состоянии четко видны темные включения в светлой матрице и небольшая пористость (рис. 3, а). После травления в светлой матрице (1) наблюдаются округлые зерна с эвтектической окантовкой (2) и крупные боридные включения (3) (рис. 3, б). Микротвердость светлой матрицы с эвтектикой составляет  $8,69 \pm 0,60$ , а микротвердость темных включений –  $17,78 \pm 2,20$  ГПа. По данным РСФА (рис. 4) основной структурной составляющей слитка является борид железа, легированный углеродом  $\text{Fe}_3\text{B}_{0,7}\text{C}_{0,3}$ . В слитке обнаружены также  $\text{Fe}_2\text{B}$  с параметрами решетки:  $a=5,0936$  и  $c=4,2523$  Å, и углерод с параметрами гексагональной решетки:  $a=2,4700$  и  $c=6.6610$  Å. Исследования на сканирующем микроскопе также подтверждают данные РСФА. Темные, крупные включения, в основном, правильной геометрической формы являются сложными карбоборидами железа (участки 1, 2 на рис. 5, табл.). Светлая матрица на основе железа обогащена бором и углеродом и содержит боридные или карбоборидные эвтектики (участки 3, 4 на рис. 5, табл.).

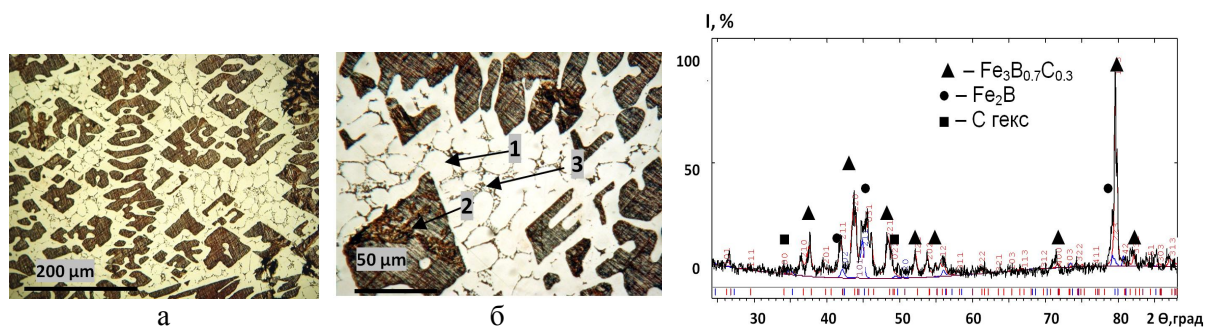
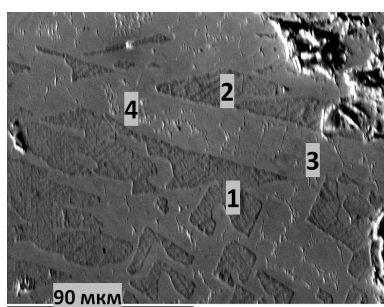


Рис. 3 – Микроструктура слитка ДТА, полученного из проволоки с наполнителем  $\text{V}_4\text{C}$ : а – не травлено, б – травлено; 1 – светлая составляющая (HV- 8,09...9,39 ГПа); 2 – темная составляющая (HV 17,50...18,00 ГПа); 3 – эвтектика

Рис. 4 – Рентгенограммы слитка ДТА, полученного из проволоки с наполнителем  $\text{V}_4\text{C}$ :  $\text{Fe}_3\text{B}_{0,7}\text{C}_{0,3}$  87,37;  $\text{Fe}_2\text{B}$  8,3; C 4,3 мас.%



Исследуемый участок	Содержание элементов мас./ат. %			
	Fe	B	C	Mn
1	78,81/43,01	13,01/36,59	8,02/20,32	0,16/0,09
2	76,91/40,52	12,81/34,84	10,00/24,48	0,28/0,15
3	84,16/52,31	7,31/23,46	8,35/24,12	0,18/0,12
4	84,87/53,83	7,36/24,12	7,40/21,81	0,38/0,24

Рис. 5 – Микроструктура и химический состав исследуемых участков слитка, полученного из проволоки с наполнителем  $\text{V}_4\text{C}$  (РЭМ режим BEI)

Следующий слиток отличается от выше исследованного тем, что в порошок наполнитель проволоки кроме  $\text{V}_4\text{C}$  (99,5 мас.%) было добавлено 0,5 мас.% наноразмерного порошка  $\text{ZrO}_2$ . В нем при нагреве (кривая 1 на рис. 6) на термограмме зафиксировано три эндотермических перегиба: при температурах 1100...1140 и 1200...1220°C – плавление легкоплавких эвтектик; 1300...1390°C – плавление твердого раствора (матрицы).

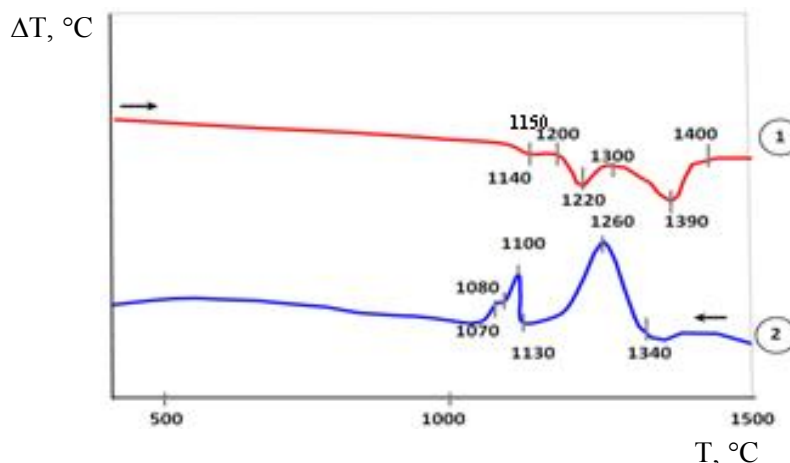


Рис. 6 – Термограмми нагрєва (1) и охладєния (2) слитка ДТА, полученного из порошковой проволоки с наполнителем  $V_4C + ZrO_2$

При охладєнии образца (кривая 2 на рис. 6) аналогично эндотермическим эффектам плавления на термограмме отмечены экзотермические эффекты кристаллизации при температурах: 1340...1260°C – кристаллизация высокотемпературного твердого раствора матрицы; 1130...1100 и 1080...1070°C – кристаллизация эвтектик, близких по химическому составу. Основываясь на величине перегибов, зафиксированных на термограммах охладєния, можно предположить, что количество более высокотемпературной эвтектики больше, чем низкотемпературной. Количество матричного твердого раствора превосходит эвтектические составляющие слитка.

Рассмотрев термограммы обоих слитков можно сделать вывод, что они очень близки. Интервал плавления слитка ДТА с  $ZrO_2$  на 30°C меньше, чем у слитка без  $ZrO_2$ , а интервал кристаллизации у них одинаковы (табл. 2). На последней термограмме (кривая 2 на рис. 6) отмечено уменьшение количества эвтектических составляющих по сравнению с термограммой первого образца (кривая 2 на рис. 2).

Микроструктура слитка с добавкой  $ZrO_2$  содержит небольшие усадочные поры и состоит из светлой матрицы и темных включений правильной геометрической формы или «розеток» (рис. 7). Темные боридные включения имеют пластинчатое строение (1). После травления темные участки приобретают четкие границы раздела с матрицей. В матрице (2) выявляется структура в виде округлых зерен с эвтектической составляющей (3) между ними. Микротвердость округлых зерен матрицы составляет  $9,95 \pm 0,77$  ГПа, а микротвердость участков с темными пластинчатыми включениями –  $16,40 \pm 1,52$  ГПа. Добавление нанопорошка  $ZrO_2$  привело к измельчению структуры слитка. Темная составляющая стала не монолитной, а пластинчатой, за счет этого ее микротвердость понизилась на 5% с  $17,78 \pm 2,20$  до  $16,40 \pm 1,52$  ГПа. В то же время микротвердость матрицы увеличилась на 15%, очевидно, за счет повышения легирования ее бором и углеродом.

По данным РСФА (рис. 8) основной структурной составляющей слитка является карбоборид железа  $Fe_3(B_{0,7}C_{0,3})$  с параметрами решетки  $a=5,2691$ ,  $b=6,7553$ ,  $c=4,4843$  Å. В меньшем количестве в структуре содержится ферритная составляющая с увеличенным параметром ОЦК решетки  $a=2,8689$  Å. Борид  $Fe_2B$  в слитке не обнаружен.

Сопоставляя химический состав исследуемых участков, полученный с помощью РСМА (рис. 9, табл.) с результатами РСФА установили, что ферритная матрица имеет увеличенный параметр решетки вследствие легирования бором и углеродом. Кроме того она может содержать боридные и карбоборидные эвтектики. Темные включения, которые преобладают в структуре, являются карбоборидами железа. Таким образом, введение в наполнитель  $V_4C$  нанопорошка  $ZrO_2$  привело не только к измельчению структуры слитка, но и ускорило реакцию взаимодействия между железом и  $V_4C$ . При взаимодействии этих компонентов термодинамически более выгодно образование боридов железа и в меньшей степени образование карбоборидов. Введение наноразмерных добавок способствовало увеличению количества карбоборидов за счет подавления реакции образования боридов железа.

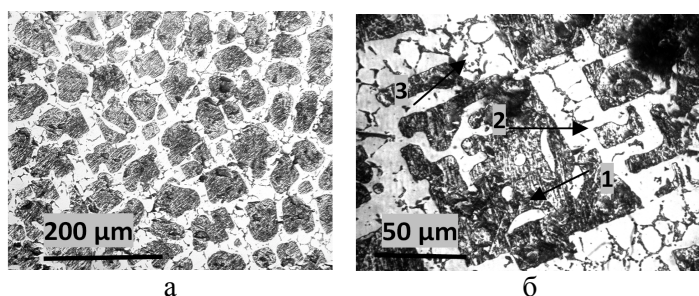


Рис. 7 – Микроструктура слитка ДТА, полученного из проволоки с наполнителем  $B_4C + ZrO_2$ : а – не травлено, б травлено; 1 – темная составляющая ( $HV=12,83...19,40$  ГПа), 2 – светлая составляющая ( $HV=7,66...10,72$  ГПа); 3 – эвтектика

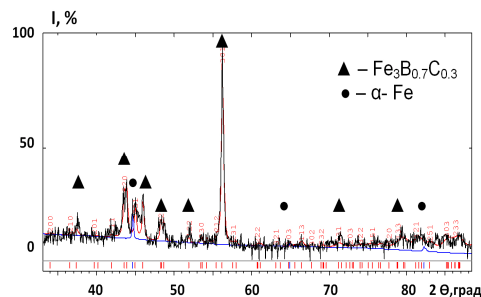


Рис. 8 – Рентгенограммы слитка, полученного из проволоки с наполнителем  $B_4C+ZrO_2$ :  $Fe_3(B_{0,7}C_{0,3})$  98,9;  $\alpha$ -Fe 1,1 мас.%



Исследуемый участок	Содержание элементов мас./ат. %			
	Fe	B	C	Mn
1	91.04 / 67.93	4.42 / 17.04	4.27 / 14.83	0.27 / 0.20
2	94.71 / 79.37	0.00	5.29 / 20.63	0.00
3	87.42 / 59.20	5.35 / 18.70	6.96 / 21.91	0.28 / 0.19
4	83.76 / 51.20	8.40 / 26.51	7.84 / 22.29	0.00
5	61.96 / 25.71	5.35 / 11.47	32.51 / 62.74	0.18 / 0.08
6	76,90/40,51	12,82/34,82	9,99/24,48	0,28/0,19

Рис. 9 – Микроструктура и химический состав исследуемых участков слитка, полученного из проволоки с наполнителем  $B_4C + ZrO_2$  (РЭМ режим BEI)

*Исследование ПДН покрытий.* Особенность структуры покрытий определяется спецификой процесса проволочного ПДН – быстротекущим расплавлением проволоки, сносом плазменной струей капель расплава и частичным окислением их поверхности, высокоскоростным соударением частиц с основой в сочетании с высокой скоростью охлаждения. Такие условия создают предпосылки для формирования неравновесных, в том числе аморфных, структур и возникновению сложного напряженного состояния в покрытии. В исследуемых покрытиях наблюдается слоистый, дискретный, неоднородный характер ламелярной структуры. Округлые частицы с оксидной оторочкой по границам и поры регистрируются редко. Большой фактор формы ламелей (отношение их длины к ширине) обусловлен значительной их деформацией при формировании покрытий и способствуют уменьшению пористости покрытий. Частицы округлой формы, очевидно остывшие в процессе напыления, нарушают ламелярность структуры и способствуют порообразованию. Отличительной особенностью исследуемых покрытий является их высокое качество, они плотные, хорошо прилегают к основе, трещины и расслоений не обнаружены. Характеристика покрытий приведена в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика ПДН покрытий, полученных из порошковых проволок

№	Химический состав наполнителя, мас. %	I, А	Толщина, мкм	Фазовый состав по данным РСФА*	Пористость об. %	Микротвердость, ГПа
1	100 $B_4C$	250	550	$Fe_3B$ 62,4; $\alpha$ -Fe 37,6	1,0	$6,76 \pm 1,22$
2	99,5 $B_4C + 0,5 ZrO_2$	210	500	$\alpha$ -Fe 86,9, $\gamma$ -Fe 5,1, FeO 7,9 $Fe_3(C,B)$ следы	1,5	$4,00 \pm 1,19$
3		240	300	$Fe_3B$ 63,3, $\alpha$ -Fe 36,7	1,0	$6,86 \pm 2,10$

Примечание: Постоянные параметры напыления:  $U=60V$ ,  $Q_{возд}=45$  л/м,  $Q_{Ar}=30$  л/м; \*фазы расположены в порядке убывания интенсивности рентгеновских отражений.



Покриття отримано ПДН із проволочки со сталійної оболочкою і порошковим наповненням  $V_4C$  при силі тока плазматрона 250А (табл. 3). Покриття щільне, бездефектне, товщиною 550 мкм. На нетравленому шліфі покриття спостерігаються темні включення сферической форми діаметром 10...40 мкм і неправильної форми розміром 80×100, 90×120 мкм, також в формі ламелей розміром 15×110, 20×120 (фактор форми 7, 6). Ці включення являються вихідним карбидом бора, який не прореагував со сталійної оболочкою проволочки (рис. 10, а). Спостерігаються також тонкі оксидні оторочки товщиною 0,1...0,5 мкм сірого цвєта по границям ламелей і невеличкі оксидні частинці діаметром 1...10 мкм. Після травлення шліфа в реактиві Ниталья установлено, що структура покриття переважно тонколамелярна, розмір ламелей порядку 20×70, 12×320 мкм (фактор форми 3...25). Спостерігаються ламелі білого цвєта і різних відтінків сірого (рис. 10, б). Білі ламелі і сферическіє частинці діаметром 10...30 мкм мають самую высокую мікротвердість до 12,5 ГПа і, очевидно, являються аморфною складовою покриття. При великому збільшенні установлено, що сірі ламелі складаються із мелкодисперсних округлих і пластинчатих включень, боридів или карбоборидів в матриці на основі заліза, то єсть мають двухфазную структуру (рис. 10, в). Мікротвердість сірих ламелей складає 5,71±1,22, а світло сірих – 7,89±1,35 ГПа, що пояснюється їх легированием.

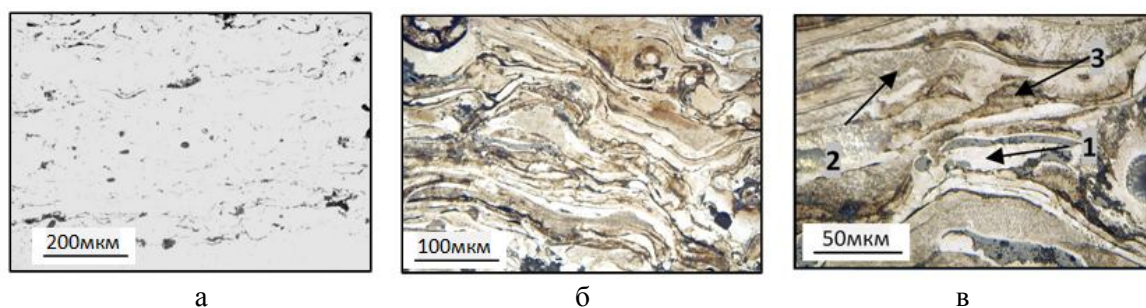


Рис. 10 – Мікроструктура плазменного покриття, отриманого із порошкової проволочки з наповненням  $V_4C$  при токє плазматрона 250 А: 1 – біла складовою (HV=10,90±1,18 ГПа); 2 – світло-сіра складовою (HV=7,89±1,35 ГПа); 3 – темно-сіра складовою (HV=5,71±1,22 ГПа)

По даним РСФА (рис. 11, а, табл. 3) установлено, що фазовий склад покриття слєдуючий: преобладающей фазой являються борид заліза  $Fe_3B$  з параметрами решетки  $a=5,3686$ ,  $b=6,6785$ ,  $c=4,4631$  Å, твердий розчин на основі  $\alpha$ -заліза содержится в меньшем количестве. На рентгенограмме спостерігається «гало» в кутовому інтервалє 39°≤2θ≤50° і 79°≤2θ≤85° град, що свідєцтвує про наявності аморфної фази.

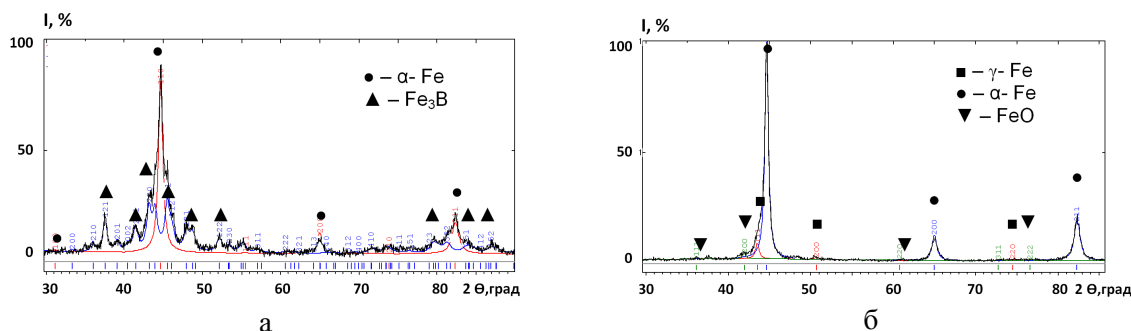


Рис. 11 – Рєнтгєнограмми плазменних покриттів, отриманих із порошкових проволоч з наповнєтелями: а –  $V_4C$  (I=250 А); б –  $V_4C+ZrO_2$  (I=210 А)

Покриття із порошкової проволочки з наповненням  $V_4C+ZrO_2$  були отримані ПДН при різній силі тока плазматрона 210А і 240А, остальні параметри напылення були одинаковими (табл. 3). Покриття щільні, бездефектні. Товщина покриттів складала 500 і 300 мкм

соответственно для тока 210 и 240 А. Структура покрытий преимущественно ламелярная с оксидными прослойками по границам ламелей (рис. 12). В покрытии, полученном при силе тока плазматрона 210А, она в основном состоит из крупных ламелей с малым фактором формы и сферических частиц диаметром 30...75 мкм. Оно отличается большим количеством оксидной составляющей (рис. 11, б, рис. 12 б, в). В покрытии, напыленном при токе 240А, ламелярность структуры проявляется в большей степени, то есть частицы сферической формы диаметром 15...100 мкм встречаются реже. Оксидная составляющая регистрируется в виде отдельных частиц округлой и неправильной формы, а также прослоек по границам ламелей (рис. 12, д, е).

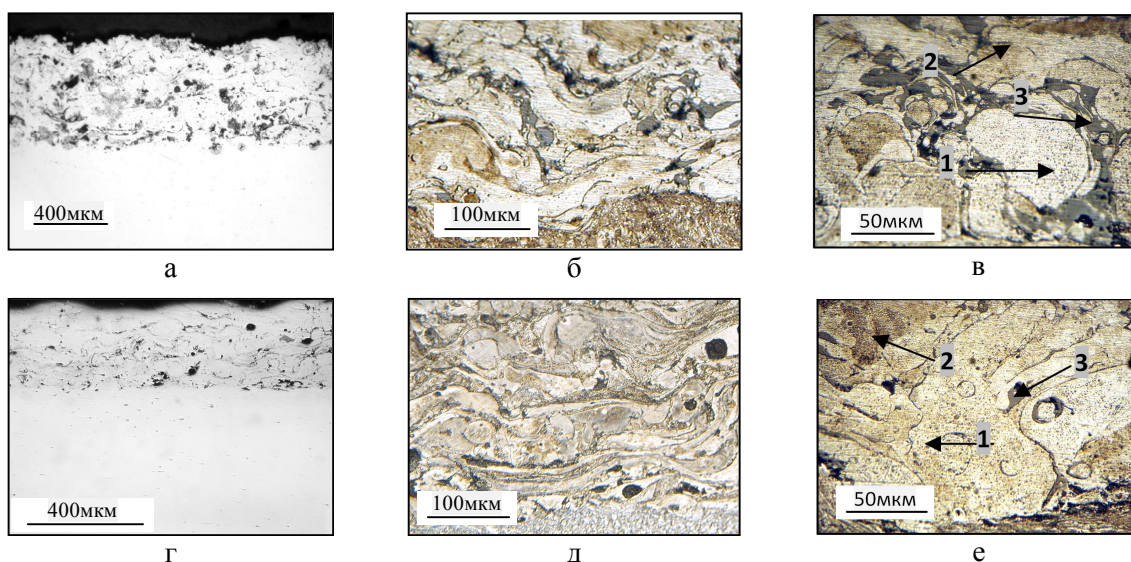


Рис. 12 – Микроструктура плазменных покрытий, полученных из порошковой проволоки с наполнением  $V_4C+ZrO_2$  при токе плазматрона: а-в – 210 А, г-е – 240 А; а, г – не травлено, б, в, д, е – травлено; 1 – белая составляющая ( $HV=10,90\pm 1,18$ ); 2 – светло-серая составляющая ( $HV=7,89\pm 1,35$ ); 3 – темно-серая составляющая ( $HV=5,71\pm 1,22$  ГПа)

Покрытие после травления отличается различной травимостью структурных составляющих (от светло-серых до темно-серых). В тонких ламелях наблюдается 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 максимальный размер достигает,  $360\times 50$  и  $500\times 30$  мкм, фактор формы ламелей составляет 4...7, и 5...17 для покрытий, напыленных при токе плазматрона 210 и 240 А, соответственно.

В структуре покрытий регистрируются светлые нетравящиеся ламели с высокой микротвердостью, очевидно, аморфного типа, что характерно для системы Fe-B. Количество таких ламелей 5 и 15 об.%, а их микротвердость – 5,98...8,41 и 6,44...11,45 ГПа соответственно для покрытий напыленных при меньшей и большей силе тока плазматрона. 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 боридные частицы с размером 0,5...1,0 мкм. В покрытии, полученном при токе 240 А, выявлено большее их количество, они равномерно распределены по всей его толщине. Микротвердость таких участков составляет 5,49...12,83, а общая микротвердость покрытия –  $6,86\pm 2,10$  ГПа. В покрытии, напыленном при меньшей силе тока плазматрона, плотность упрочняющих боридных частиц меньше, их распределение неравномерное, количество аморфных ламелей незначительно. Поэтому общая микротвердость покрытия невысокая –  $4,00\pm 1,16$  ГПа.

Микротвердость покрытий находится в прямой зависимости от силы тока плазматрона. Так для покрытий с  $V_4C$  и  $V_4C+ZrO_2$  полученных при силе тока 250 и 240А, она составляет  $6,76\pm 1,22$  и  $6,86\pm 2,10$  ГПа, соответственно. Это выше микротвердости стальной оболочки, которая состав-

ляет ~90% проволоки, более чем в 4 раза. Добавка 0,5% нанопорошка  $ZrO_2$  в состав наполнителя проволоки повышает микротвердость покрытия (табл. 3). По данным РСФА фазовый состав этих покрытий идентичен. Преобладающей фазой является борид железа ( $Fe_3B$ ), в меньшем количестве содержится твердый раствор на основе  $\alpha$ -Fe. Для покрытия напыленного при меньшей силе тока фазовый состав следующий:  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe, FeO и следы  $Fe_3(B, C)$  (рис. 11, б), а микротвердость значительно ниже. Это свидетельствует о неполном прохождении реакции взаимодействия при напылении между стальной оболочкой и наполнителем проволоки.

### Выводы

Проанализированы металлургические процессы, происходящие при ПНД между стальной оболочкой и карбидными наполнителями порошковых проволок  $V_4C$  и  $V_4C$  с добавкой наноразмерного порошка  $ZrO_2$ .

С применением метода ДТА для моделирования процессов взаимодействия между компонентами проволоки, установлена направленность термодинамических реакций с образованием новых фаз (боридов и карбидов железа) и спрогнозирован фазовый состав покрытий (при достаточной защите напыляемого материала в процессе напыления).

В результате взаимодействия ферритной оболочки проволоки с наполнителями в модельных слитках образуются бориды железа, легированные углеродом, а ферритная матрица содержит боридные и карбоборидные эвтектики. Средняя микротвердость карбоборидов и матрицы высокая – 17,78; 16,40 и 8,69; 9,95 ГПа соответственно для слитков с  $V_4C$  и  $V_4C+ZrO_2$ .

Нанодобавки  $ZrO_2$  несколько снижают температурный интервал плавления (на 30°C) модельных слитков, способствуют измельчению структуры и увеличению количества борцементита  $Fe_3(B_{0,7}C_{0,3})$ .

Порошковые проволоки, благодаря широкому варьированию состава наполнителей, являются перспективным материалом для ПДН покрытий.

Исследование влияния режимов напыления показало, что более качественные покрытия с ламелярной структурой, низкой пористостью (~1%) и равномерным распределением дисперсных упрочняющих частиц боридов в ферритной матрице покрытия получены при большем тепловложении (ток плазматрона 240-250 А). Количество оксидов составляет ~15%. Заполнение порошковой проволоки частицами  $V_4C+ZrO_2$  способствует равномерному дисперсионному упрочнению матрицы боридами железа и повышению микротвердости покрытия до 7,0 ГПа. Покрытия данного класса применяются как износостойкие для защиты от абразивного износа валов и штанг нефтедобывающего оборудования.

**Примечание:** Работа выполнялась при поддержке Программы иностранных экспертов КНР №.WQ20124400119 (Chinese Program of Foreign Experts No.WQ20124400119), Программы инновационной группы провинции Гуандун, КНР № 201101C0104901263 (Guangdong Innovative Research Team Program No.201101C0104901263, China), проекта Гуандунской ключевой лаборатории современной технологии сварки № 2012A061400011, КНР (Project of Guangdong Provincial Key Laboratory No. 2012A061400011, China).

### Список использованных источников:

1. Харламов Ю.А. Газотермическое напыление покрытий и экологичность производства, эксплуатации и ремонта машин / Ю.А. Харламов // Тяжелое машиностроение. – 2000. – № 2. – С. 10-13.
2. От дозвукового к сверхзвуковому напылению покрытий при восстановлении и упрочнении деталей машин (обзор) // В.Н. Хромов [и др.] // Сварочное производство. – 2001. – № 2. – С. 39-47.
3. Нагрев и плавление проволоки-анода при плазменно-дуговом напылении / М.Ю. Харламов, [и др.] // Автоматическая сварка. – 2011. – № 5. – С. 5-11.
4. Математическая модель дуговой плазмы, генерируемой плазматроном с проволокой-анодом / М.Ю. Харламов [и др.] // Автоматическая сварка. – № 12. – 2007. – С. 15-20.
5. Виллаге Б. Особенности газотермического напыления покрытий порошковыми проволоками (Обзор) / Б. Виллаге, К. Руппрехт, А. Похмурская // Автоматическая сварка. – 2011. – № 10. – С. 26-30.

6. Thermisches Spritzen – Potenziale, Entwicklungen, Maerkte / B. Wielage [et al.] // Thermal Spray Bulletin 1. – DVS Verlag. – 2008. – P. 30-36.
7. Петров С.В. Плазменное газозвдушное напыление / С.В. Петров, И.Н. Карп. – Киев : Наукова думка, 1993. – 495 с.
8. Кудинов В.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование / В.В. Кудинов, Г.В. Бобров. – М. : Metallurgiya, 1992. – 432 с.
9. Формирование пленки жидкого металла на торце проволочного анода при плазменно-дуговом напылении / М.Ю. Харламов [и др.] // Автоматическая сварка. – 2011. – № 2. – С. 3-8.
10. Порошковые проволоки серии ФМИ для электродугового напыления покрытий (Обзор) / В.И. Похмурский [и др.] // Автоматическая сварка. – 2011. – № 9. – С. 52-57.
11. Борисов Ю.С. Структура и свойства газотермических покрытий, полученных с использованием порошковых проволок системы Fe–Cr–B, Fe–Cr–B–C / Ю.С. Борисов, И.А. Козьяков, В.Н. Коржик // Автоматическая сварка. – 1996. – № 5. – С. 21-24.
12. Белянчиков Л.Н. Современные наноматериалы и нанотехнологии – ключ к техническому прогрессу / Л.Н. Белянчиков // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2002. – № 11. – С. 39-47.
13. Наноструктурные и нанокompозитные сверхтвердые покрытия / А.Д. Коротаев [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8, № 5. – С. 103-116.
14. Исследование межфазного взаимодействия ферротитана с карбидом бора в порошковых смесях для нанесения газотермических покрытий / Г.М. Григоренко [и др.] // Современная электрометаллургия. – 2003. – №1. – С. 28-31.
15. Коржик В.Н. Механизированная линия PLAZER 30PL-W для плазменно-дугового проволочного напыления покрытий / В.Н. Коржик, М.Ф. Короб // Сварщик. – 2012. – № 4(86). – С. 13-16.
16. Григоренко Г.М. 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 // Современная электрометаллургия. – 2015. – № 4. – С. 14-24.

#### Bibliography:

1. Kharlamov Y.A. Gas thermal spray coatings and environmentally friendly manufacture, operation and maintenance of machinery / Y.A. Kharlamov // Heavy Engineering. – 2000. – № 2. – P. 10-13. (Rus.)
2. From the subsonic to supersonic spraying coatings in the restoration and strengthening of machine parts (review) // V.N. Khromov [et al.] // Welding production. – 2001. – № 2. – P. 39-47. (Rus.)
3. The heating and melting of the wire-anode in plasma-arc spraying / M.Yu. Kharlamov [et al.] // Automatic Welding. – 2011. – № 5. – P. 5-11. (Rus.)
4. Mathematical model of arc plasma generated by the plasma torch with a wire-anode / M.Yu. Kharlamov [et al.] // Automatic Welding. – № 12. – 2007. – P. 15-20. (Rus.)
5. Vilage B. Features of thermal spray coatings cored wires (Review) / B. Vilage, C. Rupprecht, A. Pohmurskaya // Automatic Welding. – 2011. – № 10. – P. 26-30. (Rus.)
6. Thermisches Spritzen – Potenziale, Entwicklungen, Maerkte / B. Wielage [et al.] // Thermal Spray Bulletin 1. – DVS Verlag. – 2008. – P. 30-36. (Germ.)
7. Petrov S.V. Plasma-gas spraying / S.V. Petrov, I.N. Carp. – Kiev : Naukova dumka, 1993. – 495 p. (Rus.)
8. Kudinov V.V. Coating by spraying. Theory, technology and equipment / V.V. Kudinov, G.B. Bobrov. – M. : Metallurgiya, 1992. – 432 p. (Rus.)
9. Formation of the liquid metal film on the anode end of the wire in plasma-arc spraying / M.Yu. Harlamov [et al.] // Automatic Welding. – 2011. – № 2. – P. 3-8. (Rus.)
10. Powder PMI series wire arc spray coatings (Review) / V.I. Pohmursky [et al.] // Automatic Welding. – 2011. – № 9. – P. 52-57. (Rus.)
11. Borisov Yu.S. Structure and properties of thermal spray coatings obtained using the flux-cored wires of the system Fe–Cr–B, Fe–Cr–B–C / Yu.S. Borisov, I.A. Koziakov, V.N. Korzhik // Automatic welding. – 1996. – № 5. – P. 21-24. (Rus.)

12. Belyanchikov L.N. Modern nanomaterials and nanotechnology – the key to technical progress / L.N. Belyanchikov // Proceedings of the higher educational institutions. Ferrous metallurgy. – 2002. – № 11. – P. 39-47. (Rus.)
13. Nanostructured and nanocomposite superhard coatings / A.D. Korotaev [et al.] // Physical Me-  
somechanics. – 2005. – V. 8, № 5. – P. 103-116. (Rus.)
14. Investigation of interphase interaction of ferrotitanium with boron carbide in powder mixtures for  
the application of thermal coatings / G.M. Grigorenko [et al.] // Modern electrometallurgy. –  
2003. – № 1. – P. 28-31. (Rus.)
15. Korzhik V.N. Mechanized line PLAZER 30PL-W for plasma-arc wire spraying coatings /  
V.N. Korzhik, M.F. Box // Welder. – 2012. – № 4(86). – P. 13-16. (Rus.)
16. Grigorenko G.M. Features of metallurgical processes in plasma-arc spraying coatings produced  
from steel wire with powder fillers WC and WC-Co / G.M. Grigorenko, L.I. Adeeva, A.Y. Tu-  
nick // Modern electrometallurgy. – 2015. – № 4. – P. 14-24. (Rus.)

Рецензент: В.А. Костин  
д-р техн. наук, ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ

Статья поступила 25.05.2016