Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2020, vol. 42, No. 9, pp. 1265–1282
https://doi.org/10.15407/mfint.42.09.1265
Reprints available directly from the publisher

© 2020 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PACS numbers: 52.40.Hf, 61.43.Gt, 68.35.Dv, 68.35.Gy, 81.05.Ni, 81.15.-z

Формування структури плазмово-дугових покриттів, одержаних із порошкових дротів зі сталевою оболонкою і наповнювачем $B_4C + (Cr, Fe)_7C_3 + Al$

Г. М. Григоренко, Л. І. Адєєва, А. Ю. Тунік, М. В. Карпець, В. Н. Коржик, М. В. Кіндрачук*, О. В. Тісов*

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,
вул. Казимира Малевича, 11,
03150 Київ, Україна
**Національний авіаційний університет,*
просп. Любомира Гузара, 1,
03058 Київ, Україна

Проаналізовано процеси фазової взаємодії, що відбуваються під час високошвидкісного плазмово-дугового напорошування (ПДН) між сталевою оболонкою і порошковим наповнювачем дроту ($70B_4C$ + $20(Cr, Fe)_7C_3$ + + 10Al % мас.). Встановлено спрямованість термодинамічних реакцій між компонентами дроту з утворенням нових фаз (бороцементиту, бориду заліза) із застосуванням методу диференційного термічного аналізу. Нанесення покриттів проводили за допомогою установки PLAZER 30PL-W, розробленої в Інституті електрозварювання імені Є. О. Патона, в середовищі інертного газу арґону. Дослідження фазового складу вихідних матеріялів і одержаних покриттів виконували за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1. Диференційний термічний аналіз проводили за допомогою установки ВДТА-8М в середовищі гелію. Мікроструктуру покриттів про-

Corresponding author: O. V. Tisov
E-mail: tissov@ukr.net

E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,
11 Kazymyr Malevych Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine
**National Aviation University,*
1 Lyubomyr Guzar Ave., UA-03058 Kyiv, Ukraine

Citation: G. M. Hryhorenko, L. I. Adeeva, A. Yu. Tunik, M. V. Karpets, V. N. Korzhyk, M. V. Kindrachuk, and O. V. Tisov, Formation of Microstructure of Plasma-Arc Coatings Obtained Using Powder Wires with Steel Skin and $B_4C + (Cr, Fe)_7C_3 + Al$ Filler, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 9: 1265–1282 (2020) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.42.09.1265.

являли в реактиві Ніталю. Оже-аналіз і дослідження мікроструктур виконано за допомогою Оже-мікрозонду Jamp-9500F фірми Jeol. Вивчено особливості формування структури плазмово-дугових покриттів за різних режимів напорошування. Більш якісні покриття з ламелярною структурою, низькою пористістю (~1%), великою кількістю дисперсних зміцнювальних фаз (Fe_3(B, C), Fe_2B; (Cr, Fe)(B, C)$_2$ AlB_2; FeCr; B_4C, Al_2O_3) у леґованій феритній матриці і високою мікротвердістю (~7,4 ГПа) одержано за збільшеного тепловкладення (струм плазмотрона — 240 А). Під час напорошування за цим режимом різко зростає кількість бороцементиту (до 28,4% мас.). Ця фаза, що утворюється у процесі напорошування, стає основною у покритті. Алюміній, внаслідок своєї легкотопкості, сприяє активізації процесів взаємодії компонентів дроту і зменшує пористість покриттів. Формування твердого розчину Хрому, Алюмінію і Бору в залізі, що відбувається під час ПДН, є передумовою для забезпечення жаростійкості розроблених покриттів (аж до температури 1300°C), що значно розширює сферу їх практичного застосування.

Ключові слова: плазмово-дугове напорошення, дріт-анод, порошковий наповнювач, структура покриття, фазові перетворення, дисперсійне зміцнення, мікротвердість.

The processes of phase interaction occurred during high-speed plasma-arc spraying (PAS) between a steel shell and a powder filler (70B_4C + 20(Cr, Fe)$_7C_3$ + 10Al % wt.) of a wire-anode are analysed. The direction of the thermodynamic reactions between the components of the wire with the formation of new phases (boron cementite, iron boride) using the method of differential thermal analysis is established. Coating is performed using the developed in the Paton IEW institute installation PLAZER 30PL-W in the inert argon gas. The phase composition of the starting materials and the resulting coatings are studied using a DRON-UM1 diffractometer. Differential thermal analysis is performed using a VDTA-8M device in helium environment. The microstructure of the coatings is etched in the Nital reagent. Auger analysis and study of microstructures are performed using a Jeol Jamp-9500F Auger microprobe. The features of structure formation of the plasma-arc coatings are studied under various spraying conditions. Better coatings with lamellar structure, low porosity (~1%), a large number of dispersed hardening phases (Fe_3(B, C), Fe_2B; (Cr, Fe)(B, C)$_2$$AlB_2$; FeCr; B_4C, Al_2O_3) in a doped ferrite matrix and high microhardness (~7.4 GPa) are obtained at a higher heat input (plasma torch current—240 A). During a spraying in this mode, the amount of boron cement increases sharply (up to 28.4% wt.). This phase, formed during the spraying process, becomes the main one in the coating. Aluminium, due to its fusibility, contributes to the activation of the processes of interaction of the components of the wire and reduces the porosity of the coatings. The formation of a solid solution of chromium, aluminium and boron in iron, which occurs during PAS, is a prerequisite for ensuring the heat resistance of the developed coatings (up to temperature 1300°C), which significantly expands the field of their practical application.

Key words: plasma-arc spraying, wire-anode, powder filler, structure of coating, phase transformations, dispersion hardening, microhardness.

(Отримано 7 травня 2020 р.)

1. ВСТУП

У техніці велика кількість деталей працює за високих навантажень і температур. Для забезпечення їхньої зносостійкості широкого поширення набули покриття на основі жаростійких евтектичних матеріялів [1–4]. Перспективним способом формування таких покриттів є плазмово-дугове напорошування (ПДН). Стабільність процесу ПДН з використанням як напорошеного матеріялу дроту, а також досягнення заданих показників якості покриттів багато у чому залежать від інтенсивності процесів теплової і газодинамічної взаємодії розтопу дроту-анода з потоком дугової плазми. Питанням розпорошення дротових матеріялів і формування плазмових покриттів у науково-технічній літературі приділено недостатньо уваги, причому наявні роботи в основному присвячено процесу електродугової металізації [4–9].

Інші дослідження, спрямовані на одержання покриттів на основі заліза, використовують порошкові дроти іншої конструкції [10–12]. Одержані у зазначених роботах результати малозастосовні для процесу ПДН, оскільки він відрізняється розташуванням дроту відносно дуги (вони утворюють між собою кут 70–90°), а також високими температурами (до 30000 К) і швидкостями (до 4000 м/с) плазмового потоку [13].

У даній роботі досліджувані покриття одержано методом високошвидкісного ПДН струмопроводівним порошковим дротом на установці PLAZER 30PL-W, що розроблена в Інституті електрозварювання імені Є. О. Патона. У цій установці реалізовано процес плазмово-дугового дротового напорошування в арґоновій дузі з інтенсивним повітряним обдувом. Дуга горить між вольфрамовим катодом, який обдувають невеликою кількістю арґону, і струмопровідним дротом, який подають за зрізом подвійного сопла плазмотрона [14, 15].

Використання порошкових дротів для газотермічного напорошування дозволило не тільки значно розширити область їх застосування порівняно із суцільними дротами, а й змінити властивості напорошених покриттів.

Особливості процесу плазмового напорошування порошковими дротами з різними туготопкими наповнювачами було представлено раніше у роботах [16–19].

Метою даної роботи є дослідження структури, фазового складу і властивостей покриттів, одержаних методом ПДН з використанням дроту зі сталевою оболонкою і наповнювачем $70B_4C + 20\,(Cr, Fe)_7C_3 + 10Al$% мас.

2. ОБЛАДНАННЯ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Плазмові покриття одержано на установці PLAZER 30PL-W [14] за двох режимів: сила струму плазмотрона 210 А (1-й режим) і 240 А (2-й режим). Інші параметри напорошення залишались незмінними: $U = 60$ В, $Q_{пов} = 45$ м^3/год, $Q_{Ar} = 30$ м^3/год, дистанція напорошення $d = 175$ мм.

Для дослідження вихідних матеріялів і плазмових покриттів застосовували комплексну методику, що містить металографію, дюрометричний аналіз (навантаження 0,25, 0,5 і 3,0 Н), рентґеноструктурний фазовий аналіз (РСФА), виконували за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1.

Дослідження зразків методами растрової електронної мікроскопії (РЕМ), рентґеноспектрального мікроаналізу (РСМА) і Оже-електронної спектроскопії проводили на Оже-Мікрозонді Jamp-9500F фірми Jeol (Японія) зі встановленим на ньому рентґенівським енергодисперсійним спектрометром INCA Penta FETx3 (OXFORD INSTRUMENTS).

Енергія первинного електронного пучка становила 10 кеВ за струму 0,5 нА для методів РЕМ і РСМА і струму 10 нА для методу Оже-електронної спектроскопії. Оже-спектри реєстрували з енергетичною роздільністю $\Delta E/E = 0{,}6\%$. Перед дослідженнями поверхню зразків очищували безпосередньо в камері спектрометра шляхом щавлення йонами арґону Ar^+ з енергією 1 кеВ протягом 10 хв. Швидкість щавлення становила 4 нм/хв. Вакуум у камері знаходився в межах $5{\cdot}10^{-8}$–$1{\cdot}10^{-9}$ Па.

Диференційний термічний аналіз (ДТА) проводили на установці ВДТА-8М в середовищі гелію. Проведено дослідження порошкових дротів у однакових умовах нагрівання та охолодження ($T_{макс} = 1600$°C, $V = 80$°C/хв) з метою визначення їхніх температур топлення і кристалізації, а також температурних інтервалів фазових перетворень, що протікають у твердому стані. Методично нагрівання та охолодження зразків проводили двічі. Одержання первинної термограми відповідає нагріванню (охолодженню) досліджуваного вихідного зразка, а повторна термограма описує нагрівання цього ж зразка після його розтоплення у тиглі (тобто у процесі одержання стопка).

У роботі наведено термограми ДТА другого нагрівання і охолодження, які точніше відповідають фізичним процесам, що перебігають у досліджуваних матеріялах.

Для виявлення структури досліджуваних об'єктів використовували реактиви для хемічного щавлення. У реактиві Ніталя (4% спиртовий розчин азотної кислоти, $\tau = 5$–30 с за $T = 20$°C) виявляли структуру матриці на основі Феруму, а боридних складових — за допомогою 10% спиртового розчину йоду ($\tau = 5$–15 с за $T = 20$°C).

3. МАТЕРІЯЛИ

Як вихідний матеріял для ПДН покриттів використано порошковий дріт з наповнювачем наступного складу (% мас.): $70B_4C + 20(Fe_{0,3}Cr_{0,7})_7C_3 + 10Al$. Коефіцієнт заповнення дроту порошком становив 11,5% мас. від загальної маси дроту. Діаметр дроту — 1,8 мм, як її оболонку використано низьковуглецеву сталь (Ст08кп) складу (% мас.): 99,2Fe; 0,45Cr; 0,2Al; 0,2Mn; 0,08C. Мікротвердість сталі становила 1,55 ± 0,70 ГПа. Плазмові покриття нанесено на основу з низьковуглецевої сталі з мікротвердістю 1,90 ± 0,2 ГПа. Характеристики матеріялів, з яких виготовлено порошковий дріт, наведено в табл. 1.

Порошок B_4C, одержаний дробленням стопка, складається з частинок неправильної уламкової форми розміром 40–100 мкм (рис. 1, *а*). Мікротвердість частинок порошку становить 21,40–35,00 ГПа. За даними РСФА (табл. 1) основною фазою порошку є B_4C з параметрами ґратниці: $a = 5,6078$ Å і $c = 12,0897$ Å та невеликою кількістю Карбону з параметрами гексагональної ґратниці: $a = 2,4658$ Å, $c = 6,7849$ Å.

Порошок $(Cr_{0,7}Fe_{0,3})_7C_3$ являє собою складний карбід, одержаний методом дроблення стопка (рис. 1, *б*). Цей порошок містить переважну кількість Хрому — 62,5; Феруму — 28,7; Карбону — 8,8% мас. Частинки порошку щільні, неправильної уламкової форми розміром 50–100 мкм, їхня мікротвердість знаходиться в діапазоні 16,93–24,90 ГПа.

Порошок алюмінію, одержаний методом розпорошування розтопу інертним газом. Частинки порошку мають округлу або еліпсоподібну форму, розміром 5–20 мкм і містять 98,0% мас. Алюмінію, кількість оксидних плівок на поверхні частинок незначна (рис. 1, *в*, табл. 1).

Мікротвердість частинок порошку Al знаходиться в діапазоні 0,37 ± 0,03 ГПа.

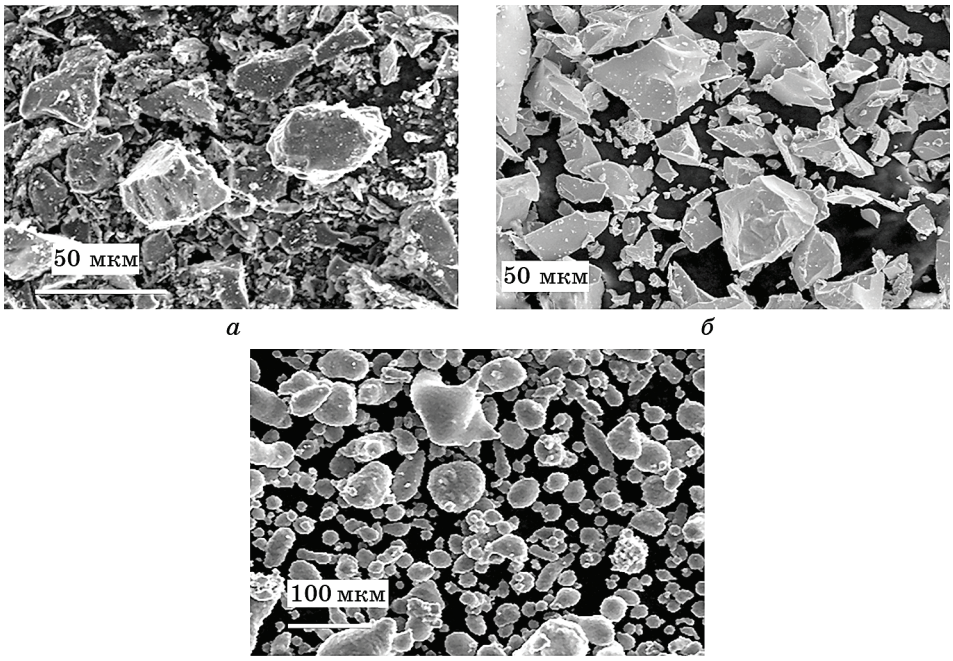
ТАБЛИЦЯ 1. Характеристика матеріялів, з яких виготовлено порошковий дріт.

TABLE 1. Characterization of the materials of powder wire.

Матеріял	Розмір частинок (зерна), мкм	Мікротвердість, $HV_{0,25}$, ГПа	Фазовий склад згідно з РСФА, % мас.
Карбід бору	40–100	29,96 ± 3,06	$92,3B_4C + 7,7$ C
Карбід хрому	10–100	18,80 ± 1,56	~100,0 $(Cr_{0,7}Fe_{0,3})_7C_3$
Алюміній	5–20	0,37 ± 0,03	98,0Al; 2,0 γ-Al_2O_3
Ст08кп	4–20	1,55 ± 0,7	~100,0 α-Fe

4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Моделювання процесів термодинамічної взаємодії між компонентами дроту під час ПДН проводили методом ДТА. Досліджували структурно-фазові перетворення, які відбуваються під час нагрівання (охолодження) порошкового дроту з наповнювачем $70B_4C + 20(Cr, Fe)_7C_3 + Al$. Термограма топлення (кристалізації) ділиться умовно на дві частини: топлення (кристалізація) легкотопкої евтектичної складової і топлення (кристалізація) високотемпературної складової (рис. 2). Під час нагрівання у температурному інтервалі 1100–1190°C відзначено ендотермічний перегин за температури 1150°C, що відповідає утворенню подвійної евтектики (крива *1* на рис. 2). Топлення високотемпературної складової теж двофазне. У температурному інтервалі 1240–1380°C спостерігається перегин за температури 1340°C. Під час охолодження стопка (крива *2* на рис. 2) кристалізація його високотемпературної частини протікає за температур 1330–1220°C і є двофазною. Перегини у температурних інтервалах 1100–1080°C і 1070–1050°C відповідають кристалізації подвійної евтектики. Температури ліквідусу і солідусу скла-



а *б* *в*

Fig. 1. Морфологія вихідних порошків: *а*—B_4C; *б*—$(Fe_{0,3}Cr_{0,7})_7C_3$; *в*—Al.

Fig. 1. Morphology of initial powders: *а*—B_4C; *б*—$(Fe_{0.3}Cr_{0.7})_7C_3$; *в*—Al.

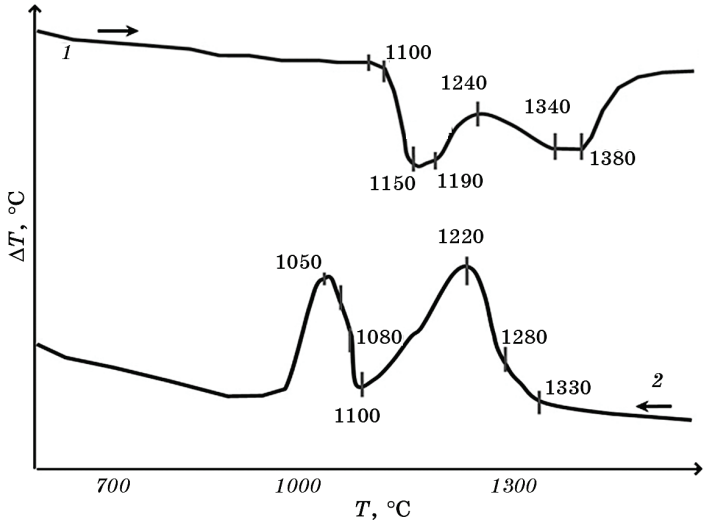
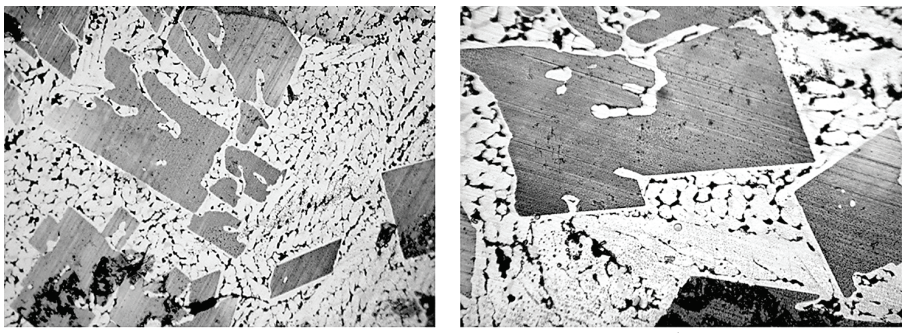


Рис. 2. Термограми нагрівання (*1*) і охолодження (*2*) стопка ДТА, одержаного з порошкового дроту, наповненого $70B_4C + 20(Cr, Fe)_7C_3 + 10Al$.

Fig. 2. Heating (*1*) and cooling (*2*) thermograms of DTA ingot obtained using powder wire filled by $70B_4C + 20(Cr, Fe)_7C_3 + 10Al$.

дають $T_S = 1100°C$ і $T_L = 1380°C$. Температурні інтервали топлення і кристалізації стопка однакові — 280°C.

Стопок ДТА пористий, у світлій матриці спостерігаються темні вкраплення квадратні чи ромбічні за формою (рис. 3). Після щавлення у матриці виявлено зерна з окантовкою темно-сірого кольо-



а *б*

Рис. 3. Мікроструктура стопка ДТА, одержаного з дроту з наповнювачем $70B_4C + 20(Cr, Fe)_7C_3 + 10Al$: *а* — (×200), *б* — (×500); після щавлення.

Fig. 3. Microstructure of DTA ingot obtained using powder wire filled by $70B_4C + 20(Cr, Fe)_7C_3 + 10Al$: *а*—(×200), *б*—(×500); etched.

ру, тобто евтектичною структурою. Мікротвердість евтектичної структури матриці становить 7,54 ± 0,72, а темних вкраплень — 12,83 ± 0,50 ГПа.

За даними РСФА і РСМА основною фазою стопка є борид заліза Fe_2B — 82% мас., леґований 2% Хрому і 0,4% Алюмінію, другою складовою є бороцементит $Me_3(B_{0,7}C_{0,3})$ у кількості 18% мас. Світлі ділянки евтектичної структури леґовані Cr і Al до 1,7 і 0,8% мас., а темні ділянки евтектики містять ці елементи у кількості 0,8 і 8,5% мас. відповідно.

Вивчення процесів фазових перетворень методом ДТА дозволяє певною мірою прогнозувати склад зміцнювальних фаз покриттів за достатнього захисту напорошуваного матеріялу від зневуглецювання, окиснення та інших процесів, що перебігають під час нанесення покриттів.

Покриття одержано високошвидкісним ПДН з дроту зі сталевою оболонкою і порошковим наповнювачем ($70B_4C$ + $20(Cr, Fe)_7C_3$ + + 10Al) з використанням двох різних режимів 1 і 2 (табл. 2). Для забезпечення високої твердості і жаростійкості покриттів у початкову суміш додають Cr, B, Al, W тощо, які можуть за підвищеної температури зумовлювати дисперсійне зміцнення [6]. Застосований порошковий наповнювач містить зміцнювальні карбідні частинки, а також є джерелом леґування феритної матриці покриттів Хромом, Алюмінієм, Вуглецем і Бором. У системі Fe–Cr–B–C–Al Алюміній є активним розкислювачем і деазотатором. За концентрацій до 10% мас. він не утворює алюмінідів заліза [20] і, через свою легкотопкість, сприяє активізації процесів взаємодії компонентів дроту, а також знижує пористість покриттів [21].

ТАБЛИЦЯ 2. Характеристика плазмових покриттів, одержаних із порошкових дротів з наповнювачем $70B_4C + 20(Cr, Fe)_7C_3 + 10Al$.

TABLE 2. Characteristics of plasma coatings obtained using powder wire filled by $70B_4C + 20(Cr, Fe)_7C_3 + 10Al$.

Режим	I, А	Фазовий склад згідно з РСФА	Товщина, мкм	$HV_{0,5}$, ГПа	$HV_{3,0}$, ГПа	Пористість, % об.	Вміст оксидів, % об.
1	210	29,6 α-Fe; 20,2 FeCr; 16,2Fe_3(B, C); 9,9 AlB_2; 9,7Fe_2B; 8,1 B_4C; 6,4B_6O	450	5,81 ± ± 1,09	6,77 ± ± 1,15	<1,5	~6
2	240	28,4 Fe_3(B, C); 26,0 α-Fe; 17,7 FeCr; 8,7 AlB_2; 7,1 B_4C; 6,5 Fe_2B; 5,6B_6O	400	6,43 ± ± 1,35	7,39 ± ± 0,70	<1,0	~6

Примітка: Інші параметри процесу нанесення покриттів залишались незмінними: $U = 60$ В, $Q_{пов} = 45$ м^3/год, $Q_{Ar} = 30$ м^3/год, $d = 175$ мм.

У результаті впливу плазмового струменю на напорошуваний матеріял відбуваються металургійні процеси взаємодії між розтопленою оболонкою, частинками порошкового наповнювача і навколишнім середовищем. До того ж формуються покриття, що складаються із сильно деформованих частинок — ламелей. Така дрібнозерниста структура покриття містить стабільні і метастабільні, зокрема і гартівні фази. Характеристику покриттів наведено у табл. 2.

Металографічним аналізом встановлено, що покриття щільні (пористість менше 1,5%), добре сформовані, не мають дефектів, тріщин і відшарувань від основи. Товщина покриття складає 400–450 мкм (рис. 4). Структура покриття переважно ламелярна, однак спостерігаються округлі частинки розміром до 50 мкм, що затверділи під час руху в газовому потоці до зіткнення з основою. Фактор

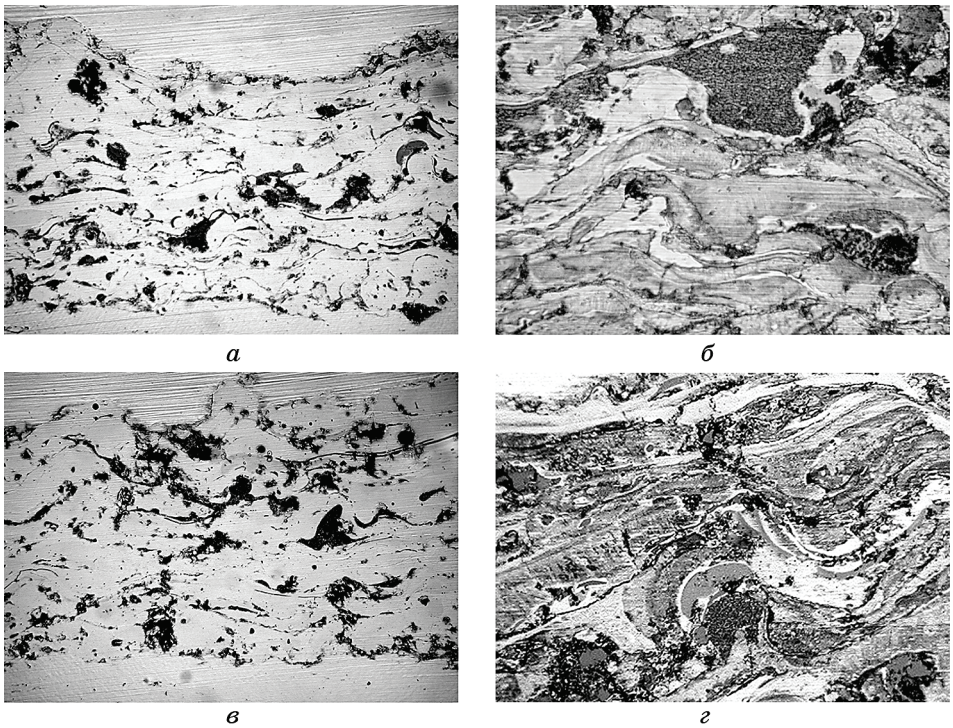


Рис. 4. Мікроструктура ПДН покриттів, одержаних з порошкового дроту з наповнювачем B_4C + $(Cr, Fe)_7C_3$ + Al під час першого (*а*, *б*) і другого (*в*, *г*) режимів напорошування: *а*, *в* — без щавлення (×200), *б*, *г* — після щавлення (×500).

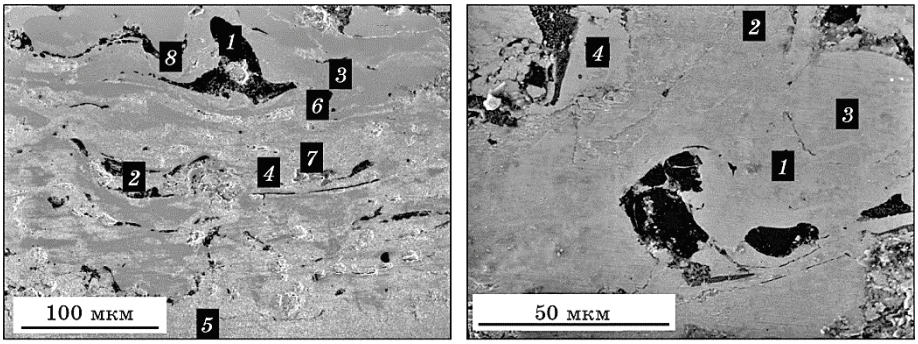
Fig. 4. Microstructure of plasma-arc sprayed coatings, formed using powder wires filled by B_4C + $(Cr, Fe)_7C_3$ + Al: first (*а*, *б*) and second (*в*, *г*) deposition modes: *а*, *в*—not etched (×200), *б*, *г*—after etching (×500).

форми ламелей становить 6–20 і 10–25, середня мікротвердість покриттів складає $HV_{3,0}$ = 6,77 ± 1,15 і 7,39 ± 0,70 ГПа для 1 і 2 режимів відповідно (табл. 2).

Під час руху частинок у високотемпературному плазмовому потоці їхня поверхня окиснюється. У нещавленому стані у структурі присутні оксидні окантовки ламелей сірого кольору товщиною від 0,5 до 2 мкм і оксидні частинки розміром до 30 мкм. У покритті спостерігаються чорні частинки і ламелі розміром 20–40 мкм — це карбіди бору складу $B_{1,8}C$–B_4C (ділянки 1, 6, 7 на рис. 5, *а* і ділянка 1 на рис. 5, *б*), або продукти його взаємодії з іншими компонентами порошкового дроту (ділянка 8, рис. 5, *а*). Мікротвердість таких частинок перевищує 25 ГПа.

У результаті металографічного щавлення покриттів виявлено структурні складові різного ступеню прощавлення (рис. 4, *б*, *г*). Спостерігаються ламелі білого, світло-сірого і сірого кольору. Колір ламелей залежить від ступеню їх леґування під час взаємодії оболонки дроту з наповнювачем під час напорошування. Для першого і другого режимів відповідно мікротвердість найбільш леґованих ламелей білого кольору становить 6,56 ± 0,70 і 11,34 ± 1,00 ГПа, світло-сірі частинки і ламелі мають мікротвердість 5,32 ± 0,60 і 9,03 ± 1,00 ГПа, а найнижчою твердістю володіють сірі найменш леґовані ламелі і частинки: 3,70 ± 0,50 і 6,72 ± 0,80 ГПа. У покритті переважають світло-сірі і сірі ламелі, твердість яких значною мірою обумовлена леґуванням і формуванням гартованих структур.

Під час нанесення плазмових покриттів компоненти наповнюва-



а *б*

Рис. 5. Фрагменти мікроструктури плазмового покриття (режим 2) з дослідженими ділянками, одержаного з дроту з наповнювачем B_4C + $(Cr, Fe)_7C_3$ + + Al (РЕМ у відбитих електронах).

Fig. 5. Fragments of plasma coating microstructure with examined areas. Coating deposited using second deposition mode with B_4C + $(Cr, Fe)_7C_3$ + Al powder filled wire (SEM in BEI mode).

ча B_4C, $(Cr_{0,7}Fe_{0,3})_7C_3$ і Al є джерелом леґування матриці — твердого розчину на основі Ферума — Хромом, Алюмінієм, Бором і Карбоном. Найбільша кількість цих леґувальних елементів згідно з результатами РСМА містять гладкі ламелі, які не прощавлюються (на оптичних фотографіях мають білий колір) і мають такий склад: 5,01–6,01 B; 1,5–3,12 C; 0,59–0,98 Al; 1,15–2,7 Cr (% мас., ділянка 3 і 4 на рис. 5, *б*). Це бороцементит $Fe_3(B, C)$, кількість якого у покритті, напорошеному за режимом 2, досягає 28,4% мас.

Більш прощавлені (світло-сірі) ламелі леґовані меншою мірою. Вони містять близько 3,17B; 1,73C; 0,52Al; 0,73Cr (% мас., ділянка 4 на рис. 5, *а*). Інтенсивно прощавлені ділянки покриття (сірі ламелі) містять найменшу кількість леґувальних елементів: 0,93B; 1,75C; до 0,21Al і до 0,21Cr (% мас., ділянка 5 на рис. 5, *а*). Більш прощавлені ламелі покриття є леґованою феритною матрицею. Таке значне леґування матриці покриття свідчить про інтенсивний перебіг взаємодії між оболонкою дроту і компонентами наповнювача (табл. 3). Цьому сприяє легкотопкий алюміній. Додавання до складу наповнювача Алюмінію зменшує кількість гартованої мартенситної складової, але збільшує вміст фериту в покритті. До того ж твердість покриттів зменшується за одночасного збільшення його адгезійної міцності [6].

За даними РСФА (табл. 2) плазмові покриття, напорошені з ви-

ТАБЛИЦЯ 3. Хемічний склад досліджених ділянок покриття (рис. 5).

TABLE 3. Chemical composition of examined coating areas (Fig. 5).

Ділянка	Вміст елементів, мас./ат.%													
	B		C		O		Al		Si		Cr		Fe	
	Рис. 5, *а*													
1	76,09	78,69	22,33	20,78	0,41	0,29	0,02	0,01	0	0	0	0	1,15	0,23
2	47,44	63,60	14,77	17,82	0,52	0,47	30,05	16,14	0,14	0,07	3,55	0,99	3,54	0,92
3	3,69	15,62	1,34	5,12	0,27	0,78	0,87	1,47	0,20	0,33	0,70	0,61	92,92	76,06
4	3,17	12,94	1,73	6,35	2,46	6,79	0,52	0,86	0,16	0,25	0,73	0,62	91,24	72,19
5	0,93	4,24	1,75	7,16	0,94	2,89	0,21	0,39	0,47	0,83	0,21	0,20	95,49	84,28
6	74,65	77,17	24,28	22,60	0	0	0	0	0,09	0,04	0	0	0,98	0,20
7	50,18	61,88	23,41	25,98	9,71	8,09	0,12	0,06	0,15	0,07	0	0	16,43	3,92
8	65,91	77,50	14,81	15,68	0,07	0,06	9,54	4,50	0	0	4,26	1,04	5,40	1,23
	Рис. 5, *б*													
1	75,06	77,44	23,43	21,76	0,85	0,59	0,08	0,03	0,27	0,11	0	0	0,31	0,06
2	6,01	10,61	4,22	6,69	47,55	56,69	31,49	22,26	0,20	0,13	0,88	0,32	9,66	3,30
3	5,01	18,93	3,12	10,59	1,48	3,77	0,59	0,90	0,15	0,21	1,15	0,90	88,50	64,69
4	6,01	23,15	1,50	5,18	0,94	2,44	0,98	1,51	0,08	0,12	2,70	2,16	87,80	65,44

користанням різних режимів, складаються з великої кількості фаз: α-Fe, $Fe_3(B, C)$, FeCr, AlB_2, Fe_2B, B_4C, B_6O. Параметри ОЦК-ґратниці твердого розчину на основі α-Fe у випадку заміни першого режиму напорошення другим режимом зростає з 2,8685 Å до 2,8713 Å, безумовно, за рахунок збільшення леґованості матриці Cr, Al, B і C. Слід зазначити, що введення Алюмінію до складу наповнювача призводить до збільшення кількості бороцементиту і утворення нових боридних фаз (AlB_2 и Fe_2B) на відміну від покриттів з аналогічними наповнювачами без Алюмінію [22].

Дослідження, проведені з використанням РСМА, не тільки доповнюють дані РСФА, а й уточнюють хемічний склад зміцнювальних: боридних, карбоборидних і оксидних сполук, що утворюються під час напорошення покриттів.

У результаті щавлення виявлено, що характерним для частинок частково розкладеного карбіду бору є наявність у матриці на основі заліза окантовки навколо карбіду, товщина якої залежить від ступеню дисоціації карбіду. За даними РСМА окантовка складається з тонкого шару (до 0,3 мкм) боридів FeB_2 і Fe_2B, що переходить у гладку непрощавлену структуру бороцементиту, яка спостерігається протягом 1,0–1,2 мкм і містить до 4,5B; 2,0C; 0,9Al і 1,7Cr (% мас.). На рисунку 6 показано розподіл хемічних елементів у зоні контакту частинки карбіду бору з матрицею.

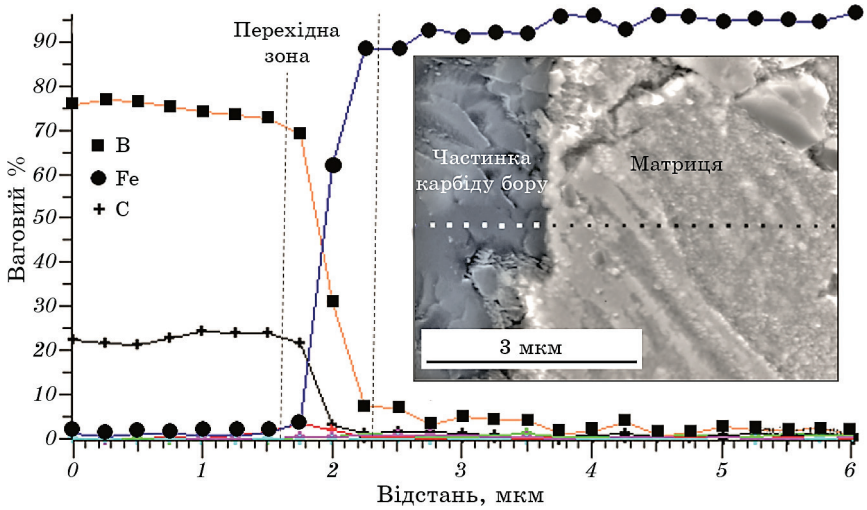
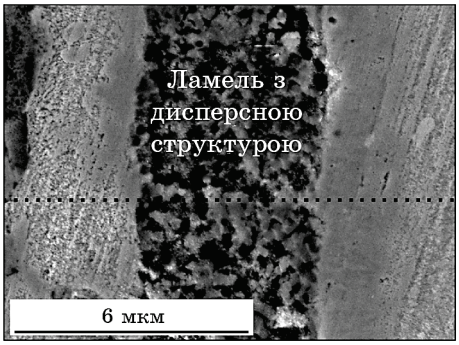


Рис. 6. Зона контакту частинки карбіду бору з матрицею і розподіл в них хемічних елементів.

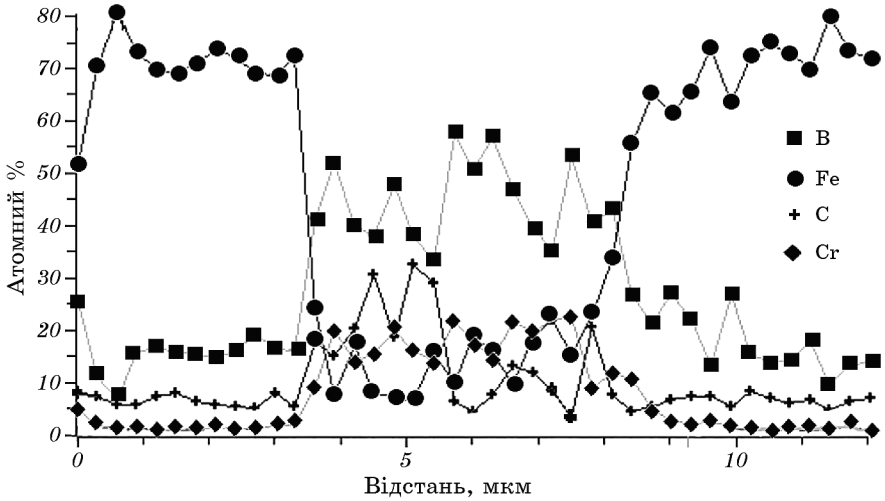
Fig. 6. Contact interface between boron carbide particle and matrix and distribution of chemical elements.

У міру наближення до зони контакту кількість Бору в карбіді знижується з 77,0 до 69,3% мас., що є наслідком дифузії Бору в матрицю. У ділянках матриці на відстані ~0,13 мкм від межі боридної частинки вміст Бору становить 31% мас., а на відстані 0,5 і 1,5 мкм — 7,0 і 4,0% мас. відповідно. Карбон дифундує менш активно. На відстані 2 мкм від лінії контакту його вміст у матриці становить 1,5% мас. У зоні контакту карбіду бору з матрицею реєструється підвищення вмісту Оксиґену до 3,6% мас. Така дифузійна окантовка сприяє зміцненню зчеплення частинки карбіду бору з матрицею.

У прощавленій структурі покриття досить часто зустрічаються



а



б

Рис. 7. Ділянка покриття з дисперсною структурою ламелі (*а*) і розподіл хемічних елементів у цій зоні (*б*); другий режим напорошення.

Fig. 7. A coating area with a dispersed lamella structure (*a*) and distribution of chemical elements in this zone (*б*); second deposition mode.

частки і ламелі з дисперсною структурою. На рисунку 7, *а* показано таку ламель з фактором форми. Проаналізувавши розподіл хемічних елементів у ламелі і прилеглих до неї ділянках матриці, можна зробити висновок, що ламель є результатом взаємодії компонентів наповнювача B_4C и $(Cr, Fe)_7C_3$ з утворенням складного борокарбіду хрому і заліза $(Cr, Fe)(B, C)_2$ (рис. 7, *б*). У прилеглих ділянках матриці товщиною до 2 мкм зафіксовано підвищений вміст Хрому, Карбону і Бору — 14,0–1,5; 7,0–1,5 і 7,4–3,0% мас. відповідно.

Як показують дослідження, основний компонент наповнювача — карбід бору дуже активно взаємодіє з легкотопким Алюмінієм, утворюючи прості і більш складні складу бориди алюмінію. Частинку бориду алюмінію AlB_2, що утворилася унаслідок такої взаємодії, показано на рис. 8, а її хемічний склад наведено у табл. 4.

Взаємодія компонентів дроту вдало ілюструють результати, представлені на рис. 9, *а*. У матриці на основі заліза, леґованого 1,0–2,0% мас. Cr і 1,0–1,5% мас. Al спостерігаються дві темні ламелі. Дані РСМА свідчать про те, що перша світліша ламель — продукт взаємодії карбіду бору і Алюмінію — складний борокарбід алюмінію (рис. 9, *б*). Вміст Алюмінію складає 8,3–13,3% мас., а вміст Хрому і Феруму — 3,0–6,0% мас. і 6,0–28,0% мас. відповід-

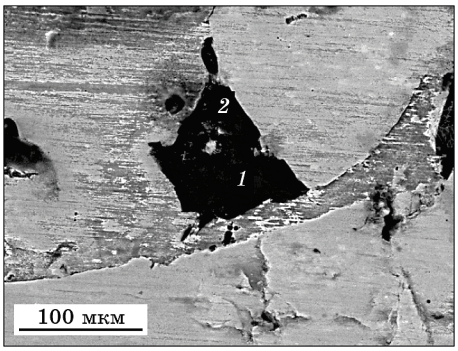


Рис. 8. Вкраплення бориду алюмінію AlB_2 у матриці покриття.

Fig. 8. Particle of AlB_2 in the matrix of the coating.

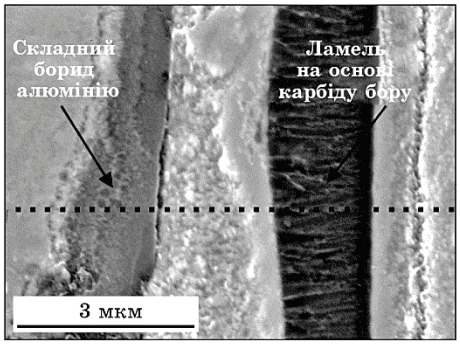
ТАБЛИЦЯ 4. Хемічний склад досліджених ділянок покриття (рис. 8).

TABLE 4. Chemical composition of examined coating regions (Fig. 8).

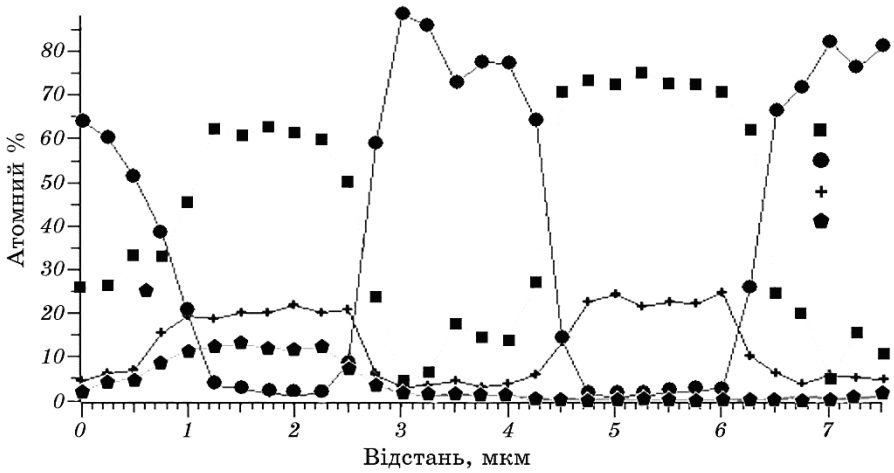
Досліджена ділянка	Вміст елементів, мас./ат.%									
	B		C		O		Al		Fe	
1	35,97	53,39	11,12	14,86	1,88	1,89	49,46	29,42	1,57	0,45
2	34,44	52,34	10,31	14,10	2,76	2,84	48,57	29,57	3,92	1,15

но. У матриці по обидва боки від ламелі чітко видно перехідні зони товщиною до 1 мкм з підвищеним вмістом Бору та Карбону — до 22,0 і 10,0% мас. відповідно, що сприяє утворенню борокарбідів заліза. Друга більш темна ламель є частково розкладеним карбідом бору змінного складу $B_{3,2}C$–$B_{2,8}C$, що леґований Fe, Cr, Al до 12,0; 8,0; 1,0% мас. відповідно. У матриці навколо цієї ламелі також спостерігається зона (товщиною до 1 мкм) збагачена Бором і Карбоном — 4,3–5,0 і 1,0–9,0% мас. відповідно, що за хемічним складом відповідає бороцементиту заліза.

Оксидні прошарки на межах ламелей є оксидами складного



а



б

Рис. 9. Мікроструктура покриття з ламелями різного хемічного складу (*а*) і розподіл хемічних елементів у цій ділянці (*б*).

Fig. 9. Microstructure of the coating with lamellas of different chemical composition (*a*) and the distribution of chemical elements in this area (*б*).

складу $FeO{\cdot}Al_2O_3$. У цьому випадку проявляється розкиснюваність Алюмінію, який вступив у екзотермічну реакцію з оксидами заліза, тим самим підвищивши температуру частинок порошку під час нанесення покриття [23]. У покритті утворюється нова зміцнювальна фаза — складні оксиди алюмінію. Поодинокі оксиди у ламелях розміром 3,0–5,0 мкм є оксидами бору і алюмінію (леґовані Бором).

5. ВИСНОВКИ

Проаналізовано процеси міжфазної взаємодії, що перебігають під час швидкісного ПДН між сталевою оболонкою, яка становить ~90% від маси дроту, і порошковим наповнювачем $70B_4C + 30(Cr, Fe)_7C_3 + 10Al$. Підібрано оптимальні режими напорошення.

За допомогою методу ДТА встановлено термодинамічні реакції між сталевою оболонкою і порошковим наповнювачем з утворенням нових зміцнювальних фаз (бороцементиту, бориду заліза) і спрогнозовано фазовий склад покриттів.

Покриття, одержані методом ПДН, мають ламелярну структуру, що складається з леґованої феритної матриці, зміцненої дисперсними частинками — $Fe_3(B, C)$, Fe_2B; $(Cr, Fe)(B, C)_2$ AlB_2; FeCr; B_4C, Al_2O_3. Найбільш якісні покриття з тонколамелярною структурою, низькою пористістю (~1%), великою кількістю дисперсних зміцнювальних фаз у феритній матриці і високою мікротвердістю (7,39 ГПа), одержані за збільшеного тепловкладення (струм плазмотрона 240 А). Під час напорошування у такому режимі різко зростає кількість бороцементиту (до 28,4% мас.).

Алюміній, що вводиться у наповнювач, унаслідок своєї легкотопкості, сприяє пришвидшенню процесів взаємодії компонентів дроту, утворенню більшої кількості (карбоборидних, боридних) зміцнювальних фаз і зниженню пористості покриття. У досліджених покриттях Алюміній не утворює алюмінідів заліза, але є активним розкислювачем і деазотатором.

Формування твердого розчину бору, хрому та алюмінію в феритній матриці, яке відбувається під час ПДН, є передумовою для забезпечення високої твердості і жаростійкості досліджених покриттів (аж до температури 1300°C). Це дозволяє суттєво розширити область застосування захисних покриттів такого типу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. T. S. Cherepova, H. P. Dmytrieva, O. I. Dukhota, and M. V. Kindrachuk, *Mater. Sci.*, **52**, No. 2: 173 (2016).
2. M. V. Kindrachuk, Yu. Ya. Dushek, M. V. Luchka, and A. N. Gladchenko, *Powder Metallurgy*, **34**, Nos. 5–6: 321 (1995).
3. T. Cherepova, G. Dmitrieva, O. Tisov, O. Dukhota, and M. Kindrachuk, *Acta*

Mechanica et Automatica, **13**, No. 1: 57 (2019).
4. T. S. Cherepova and G. P. Dmitrieva, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 11: 1497 (2016).
5. Ю. С. Коробов, *Автомат. сварка*, № 7: 23 (2004).
6. В. И. Похмурский, М. М. Студент, В. М. Гвоздецкий, А. В. Похмурская, *Автомат. сварка*, № 5: 21 (1996).
7. Ю. С. Борисов, И. А. Козьяков, В. Н. Коржик, *Автомат. сварка*, № 5: 21 (1996).
8. С. В. Петров, В. Н. Коржик, *Сварщик*, № 1: 117 (2011).
9. В. І. Похмурський, М. М. Студент, В. М. Довгуник, І. Й. Сидорак, *Машинознавство*, № 1: 13 (1999).
10. G. G. Gorokh, M. I. Pashechko, J. T. Borc, I. A. Kashko, and A. I. Latos, *Appl. Surf. Sci.*, No. 433: 829 (2018).
11. M. I. Pashechko, K. Dziedzic, E. Mendyk, and J. Jozwik, *J. Tribol.*, **140**, No. 2: 021302 (2018).
12. M. Pashechko, K. Dziedzic, and M. Barszcz, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **52**, Nos. 7–8: 469 (2013).
13. М. Ю. Харламов, И. В. Кривцун, В. Н. Коржик, С. В. Петров, *Автомат. сварка*, № 5: 5 (2011).
14. В. Н. Коржик, М. Ф. Короб, *Сварщик*, № 4 (86): 13 (2012).
15. В. Н. Коржик, М. Ю. Харламов, С. В. Петров, *Вестник Восточноукраинского национального университетата им. В. Даля*, № 14: 76 (2001).
16. Г. М. Григоренко, Л. И. Адеева, А. Ю. Туник, В. Н. Коржик, С. Н. Степанюк, Л. К. Дорошенко, А. А. Чайка, Н. П. Лютик, Л. Т. Еремеева, *Современная электрометаллургия*, № 4: 14 (2015).
17. Г. М. Григоренко, В. Н. Коржик, Л. И. Адеева, А. Ю. Туник, С. Н. Степанюк, М. В. Карпец, Л. К. Дорошенко, Н. П. Лютик, А. А. Чайка, *Вісник Приазовського державного технічного університету*, № 32: 125 (2016).
18. Г. М. Григоренко, Л. И. Адеева, А. Ю. Туник, Н. В. Коржик, Л. М. Капитанчук, *Автомат. сварка*, № 9: 23 (2017).
19. Б. Вилаге, К. Руппрехт, А. Похмурская, *Автомат. сварка*, № 10: 26 (2011).
20. А. Д. Панасенко, В. С. Фоменко, Г. Г. Глебова, *Стойкость неметаллических материалов в расплавах (Справочник)* (Киев: Наукова думка: 1986).
21. Ю. С. Борисов, И. А. Козьяков, В. Н. Коржик, А. Л. Борисова, *Газотермические покрытия из порошковых проволок и гибких шнуров* (Киев: 1992) (Препринт ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины).
22. G. M. Grigorenko, L. I. Adeeva, A. Yu. Tunik, V. N. Korzhik, L. K. Doroshenko, E. P.Titkov, and A. A.Chaika, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **58**: 312 (2019).
23. В. Н. Коржик, Н. П. Лютик, А. А. Чайка, В. И. Ткачук, И. Д. Гос, Ю. А. Никитюк, *Автомат. сварка*, № 9: 20 (2016).

REFERENCES

1. T. S. Cherepova, H. P. Dmytrieva, O. I. Dukhota, and M. V. Kindrachuk, *Mater. Sci.*, **52**, No. 2: 173 (2016).
2. M. V. Kindrachuk, Yu. Ya. Dushek, M. V. Luchka, and A. N. Gladchenko,

Powder Metallurgy, **34**, Nos. 5–6: 321 (1995).
3. T. Cherepova, G. Dmitrieva, O. Tisov, O. Dukhota, and M. Kindrachuk, *Acta Mechanica et Automatica*, **13**, No. 1: 57 (2019).
4. T. S. Cherepova and G. P. Dmitrieva, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 11: 1497 (2016) (in Ukrainian).
5. Yu. S. Korobov, *Avtomat. Svarka*, No. 7: 23 (2004) (in Russian).
6. V. I. Pohmurskiy, M. M. Student, V. M. Gvozdetskiy, and A. V. Pohmurskaya, *Avtomat. Svarka*, No. 9: 52 (2011) (in Russian).
7. Yu. S. Borisov, I. A. Kozyakov, and V. N. Korzhik, *Avtomat. Svarka*, No. 5: 21 (1996) (in Russian).
8. S. V. Petrov and V. N. Korzhik, *Svarschik*, No. 1: 117 (2011) (in Russian).
9. V. I. Pohmurskiy, M. M. Student, V. M. Dovgunik, and I. Y. Sidorak, *Mashynoznavstvo*, No. 1: 13 (1999) (in Ukrainian).
10. G. G. Gorokh, M. I. Pashechko, J. T. Borc, I. A. Kashko, and A. I. Latos, *Appl. Surf. Sci.*, No. 433: 829 (2018).
11. M. I. Pashechko, K. Dziedzic, E. Mendyk, and J. Jozwik, *J. Tribol.*, **140**, No. 2: 021302 (2018).
12. M. Pashechko, K. Dziedzic, and M. Barszcz, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **52**, Nos. 7–8: 469 (2013).
13. M. Yu. Harlamov, I. V. Krivtsun, V. N. Korzhik, and S. V. Petrov, *Avtomat. Svarka*, No. 5: 5 (2011) (in Russian).
14. V. N. Korzhik and M. F. Korob, *Svarschik*, No. 4 (86): 13 (2012) (in Russian).
15. V. N. Korzhik, M. Yu. Harlamov, and S. V. Petrov, *Vestnik Vostochno-Ukrainskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. Dalya*, No. 14: 76 (2001) (in Russian).
16. G. M. Grigorenko, L. I. Adeeva, A. Yu. Tunik, V. N. Korzhik, S. N. Stepanyuk, L. K. Doroshenko, A. A. Chayka, N. P Lyutik, and L. T. Eremeeva, *Sovremennaya Elektrometallurgiya*, No. 4: 14 (2015) (in Russian).
17. H. M. Hryhorenko, V. N. Korzhyk, L. Y. Adeeva, A. Iu. Tunyk, S. N. Stepaniuk, M. V. Karpets, L. K. Doroshenko, N. P. Liutyk, and A. A. Chaika, *Visnyk Pryazovskoho Derzhavnoho Tekhnichnoho Universytetu*, No. 32: 125 (2016) (in Russian).
18. H. M. Hryhorenko, L. Y. Adeeva, A. Iu. Tunyk, N. V. Korzhyk, L. M. Kapytanchuk, *Avtomat. Svarka*, No. 9: 23 (2017) (in Russian).
19. B. Vilage, K. Ruppreht, and A. Pohmurskaya, *Avtomat. Svarka*, No. 10: 26 (2011) (in Russian).
20. A. D. Panasenko, V. S. Fomenko, and G. G. Glebova, *Stoykost Nemetallicheskikh Materialov v Rasplavakh* [Stability of Metallic Materials in Fused State: Reference Book] (Kyiv: Naukova Dumka: 1986). (in Russian).
21. Yu. S. Borisov, I. A. Kozyakov, V. N. Korzhik, and A. L. Borisova, *Gazo-Termicheskie Pokrytiya iz Poroshkovykh Provolok i Gibkikh Shnurov* [Gas-Thermal Coatings Deposited by Powder Wires and Flexible Wires] (Kyiv: 1992) (Preprint, IEW im. E. O. Patona, N.A.S. of Ukraine) (in Russian).
22. G. M. Grigorenko, L. I. Adeeva, A. Yu. Tunik, V. N. Korzhik, L. K. Doroshenko, E. P.Titkov, and A. A.Chaika, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **58**: 312 (2019).
23. V. N. Korzhik, N. P. Lyutik, A. A. Chayka, V. I. Tkachuk, I. D. Gos, Yu. A. Nikityuk, *Avtomat. Svarka*, No. 9: 20 (2016) (in Russian).