ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ ВИСОКО-ШВИДКІСНИМ ГАЗОПОЛУМЕНЕВИМ НАПИЛЕННЯМ КЕРМЕТНОГО ПОРОШКУ НА ОСНОВІ СПЛАВУ FeMoNiCrB, ЩО АМОРФІЗУЄТЬСЯ

Ю.С. Борисов, Н.В. Вігілянська, І.А. Дем'янов, А.П. Мурашов, О.П. Грищенко

IEЗ ім. €.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Досліджено процес отримання методом високошвидкісного газополуменевого напилення композиційних порошків на основі Fe-сплаву, що аморфізується, з добавками тугоплавких сполук. Для напилення використовували композиційні порошки FeMoNiCrB-(Ti, Cr)C, FeMoNiCrB-ZrB₂, отримані з суміші порошків композицій методом механічного легування в планетарному млині. В результаті напилення отримані щільні покриття (пористість менше 3 %), які сформовані з частково деформованих частинок, з багатофазною структурою та рівномірним розподілом структурних складових. Результати рентгеноструктурного фазового аналізу свідчать про формування аморфно-кристалічної структури в отриманих композиційних покриттях. На рентгенограмах максимальний за амплітудою пік від кристалічної фази на тлі аморфного гало відповідає фазі ТіCN у покритті FeMoNiCrB-(Ti, Cr)C та фазі ZrB₂ у покритті FeMoNiCrB-ZrB₂. Розмір виміряної мікротвердості становить для композиційного покриття FeMoNiCrB-(Ti, Cr)C – 5,5±0,25 ГПа, для покриття FeMoNiCrB-ZrB₂ – 5,9±0,29 ГПа. Бібліогр. 15, табл. 2, рис. 3.

Ключові слова: високошвидкісне газополуменеве напилення, аморфна фаза, аморфний сплав на основі заліза, композиційний порошок, композиційне покриття, мікроструктура, мікротвердість

Вступ. Аморфні металеві матеріали на основі заліза знаходять широке застосування в промисловості завдяки своїм перевагам, таким як висока міцність та твердість, чудова корозійна та зносостійкість, хороші магнітні властивості, а також відносно низька вартість матеріалу [1-3]. Однак недоліком аморфних компактних матеріалів є їх низька пластичність та надмірна крихкість при кімнатній температурі, а також невисока продуктивність обладнання та високі витрати на виробництво, що суттево обмежує їхнє практичне застосування в якості конструкційних матеріалів [4]. Для усунення цих недоліків матеріали на основі аморфних сплавів використовуються на поверхні виробів у вигляді захисних покриттів, які отримують методами газотермічного напилення. Підставою для науково-практичного інтересу використання аморфних покриттів на основі заліза та аморфних композиційних покриттів для підвищення стійкості поверхні виробів є швидкість охолодження при газотермічному напиленні частинок розплаву порошку, що напилюється, яка становить 10⁵...10⁶ К/с і є достатньою для аморфізації матеріалу покриття. Крім того, аморфні металеві покриття можуть наноситися на великогабаритні та складні деталі, що дозволяє розширювати сфери їх практичного застосування.

Для нанесення покриттів зі сплавів на основі заліза, що аморфізуються, використовують методи плазмового, детонаційного, електродугового, високошвидкісного газополуменевого (HVOF, HVAF) напилення. Покриття, що одержуються, застосовуються для підвищення корозійної стійкості контейнерів для зберігання та транспортування відпрацьованого ядерного палива в якості альтернативної заміни дорогих нікелевих і титанових сплавів [5]; на деталях, що працюють в умовах корозії, корозії-ерозії та абразивного зношування для заміни гальванічного хромування [6, 7]; на деталях пересувних складів [8]; для зміцнення та відновлення труб промислових котлів, що працюють в умовах високотемпературного ерозійного зношування [9]. Процес високошвидкісного газополуменевого напилення (ВШГПН) найбільш широко використовується для отримання покриттів з аморфною структурою через використання при цьому методі відносно невисокої температури та високої швидкості струменя, внаслідок чого формуються покриття з високою щільністю та міцністю зчеплення з основою.

Поряд із використанням сплавів на основі заліза ведуться розробки композиційних покриттів з аморфною матрицею, яка зміцнена другою фазою. В якості зміцнюючих добавок використову-

Борисов Ю.С. - https://orcid.org/0000-0002-6019-8464, Вігілянська Н.В. - https://orcid.org/0000-0001-8576-2095,

Дем'янов I.A. - https://orcid.org/0000-0003-4536-9971, Мурашов А.П. - https://orcid.org/0000-0002-0357-9068,

Грищенко О.П. – https://orcid.org/0000-0003-2640-8656

[©] Ю.С. Борисов, Н.В. Вігілянська, І.А. Дем'янов, А.П. Мурашов, О.П. Грищенко, 2022

ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ

Таблиця 1. Характеристика порошків для газополуменевого напилення покриттів

Склад, мас. %	Розмір частинок, мкм	Метод отримання
FeMoNiCrB (36,2Fe–29,9Mo–23, 6Ni–7,6Cr–2,7B)	<40	Розпилення розплаву азотом
77 FeMoNiCrB – – 23 (Ti, Cr)C	<40	МЛ в ПМ 1,5 год
75 FeMoNiCrB – – 25 ZrB ₂	<80	МЛ в ПМ 1,5 год

ють нітриди TiN, карбіди B_4C , WC, бориди CrB_2 , оксиди Al_2O_3 , а також нержавіючі сталі, NiCr та ін. [10–14]. Ці композиційні покриття показують значне підвищення твердості, зносостійкості та корозійної стійкості порівняно з базовим аналогом.

У цій роботі проведено дослідження формування структури та фазового складу композиційних покриттів, отриманих методом ВШГПН, на основі Fe-сплаву, що аморфізується, зі зміцнюючими добавками тугоплавких сполук (Ti, Cr)C, ZrB₂.

Матеріали та методики досліджень. Для ВШГПН покриттів з аморфною структурою використовували порошки на базі аморфного сплаву FeMoNiCrB, отриманих методом механічного легування (МЛ) в планетарному млині (ПМ) [15]. Характеристику порошків наведено у табл. 1.

Напилення проводили на установці (ВШГПН) УВШГПН-М1 при наступних технологічних параметрах процесу: тиск пропан-бутану – 4 атм, тиск кисню – 7 атм, тиск повітря – 6 атм, тиск азоту – 5 атм, дистанція напилення 120 мм. Покриття FeMoNiCrB-(Ti, Cr)C та FeMoNiCrB-ZrB₂ наносили на підшар NiCr (товщина 50...100 мкм), який був напилений електродуговим методом (діаметром дроту 2 мм).

При проведенні металографічних досліджень застосовували оптичний мікроскоп Neophot-32 із пристроєм для цифрового фотографуван-



Рис. 1. Мікроструктура ВШГПН-покриттів: a – FeMoNiCrB; б – FeMoNiCrB-(Ti, Cr)C; в – FeMoNiCrB-ZrB,

ня; вимірювання мікротвердості проводили на приладі ПМТ-3. Рентгеноструктурний фазовий аналіз (РСФА) покриттів проводили на установці ДРОН-УМ-1, випромінювання СиК_а, монохроматизоване.

Результати досліджень. Металографічним аналізом встановлено, що одержані покриття з усіх досліджуваних матеріалів мають щільну, дрібнозернисту, однорідну по всій площі структуру, яка сформована з частково деформованих сферичних частинок (рис. 1). Пористість покриттів не перевищує 3 об. %; покриття FeMoNiCrB-(Ti, Cr)C та FeMoNiCrB-ZrB₂ щільно прилягають до підшару ніхрому, покриття FeMoNiCrB – до сталевої основи.

Вимірювання мікротвердості ВШГПН-покриттів (рис. 2) показало, що застосування зміцнюючих добавок (Ті, Cr)С та ZrB₂ призводить до підвищення на 1120 і 1490 МПа мікротвердості композиційних покриттів порівняно з покриттям вихідного порошку FeMoNiCrB.

Рентгеноструктурним аналізом встановлено (рис. 3), що у досліджуваних ВШГПН-покриттях присутня аморфна фаза (АФ).

Дані РСФА свідчать, що внаслідок ВШГПН порошків на основі сплаву FeMoNiCrB отримані багатофазні покриття, що мають аморфно-кристалічну структуру. Усі покриття мають додаткові кристалічні піки на тлі гало від аморфної фази. На рентгенограмах максимальний пік по амплітуді від кристалічної фази на тлі аморфного гало відповідає фазам Fe₂B і FeCr у покритті FeMoNiCrB; TiC_{0.3}N_{0.7} у покритті FeMoNiCrB-(Ti, Cr)C та фазі ZrB₂ у покритті FeMoNiCrB-ZrB₂. У всіх покрит-



FeNiCrMoB FeNiCrMoB-(Ti, Cr)C FeNiCrMoB-ZrB₂ Рис. 2. Мікротвердість покриттів з аморфізованою структурою, отриманих методом ВШГПН

тях зафіксована інтерметалідна фаза Cr_7Ni_3 , яка має тетрагональну кристалічну структуру. Залізо як основний елемент вихідного сплаву, присутній в покриттях у вигляді оксидів (Fe₃O₄, FeO, FeMoO₄, Ni_{0.4}Fe_{2.6}O₄), боридів (Mo₂FeB₂, Fe₂B), інтерметалідів (FeCr, Fe₂Ti, Ni₃Fe), карбідів (Fe_{15,1}C, FeC₈) та (Fe, Ni)-твердому розчині. У покритті FeMoNiCrB-ZrB₂ виявлено також залізо в чистому вигляді.

Зведені результати дослідження ВШГПН-покриттів на основі сплаву FeMoNiCrB наведено у табл. 2.



Рис. 3. Рентгенограми ВШГПН-покриттів: a – FeMoNiCrB; δ – FeMoNiCrB-(Ti, Cr)C; s – FeMoNiCrB–ZrB₂

Таблиця 2. Результати досліджень ВШГПН-покриттів на основі сплаву FeMoNiCrB

Матеріал покриття	Товщина, мкм	Мікротвердість <i>HV</i> _{0.05} , МПа	Фазовий склад
FeMoNiCrB	200250	4390±290	$A\Phi$; Mo_2FeB_2 ; Fe_2B ; $FeCr$; Fe_3O_4 ; Cr_7Ni_3
FeMoNiCrB-(Ti, Cr)C	300350	5510±250	АФ; Fe ₂ Ti; Cr ₇ Ni ₃ ; TiC _{0,3} N _{0,7} ; TiC _{0,2} N _{0,8} ; Fe _{15,1} C; Ni ₃ Fe; фази в малій кількості: Ni ₃ C; MoC; FeMoO ₄ ; FeO; FeC ₈
FeMoNiCrB-ZrB ₂	900950	5880±290	АФ; ZrB ₂ ; Fe; (Fe, Ni) тв. р-н; Cr ₇ Ni ₃ ; MoNi ₄ ; Ni ₂ Zr; фази в малій кількості: ZrO ₂ ; Fe ₂ B; Ni ₂ B; MoB ₂ ; FeO; Ni _{0,4} Fe _{2,6} O ₄

ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ

Висновки

Методом високошвидкісного газополуменевого напилення з використанням композиційних порошків, отриманих методом механічного легування, на базі Fe-сплаву, що аморфізується, отримані покриття FeMoNiCrB-(Ti, Cr)C та FeMoNiCrB-ZrB₂ з аморфно-кристалічною структурою.

Отримані покриття характеризуються рівномірним розподілом структурних складових, мають однорідну по всій площі структуру, яка сформована з частково деформованих сферичних частинок. Пористість покриттів не перевищує 3 %.

Встановлено, що наявність зміцнюючих компонентів (Ті, Cr)C, ZrB_2 призводить до підвищення мікротвердості покриттів, порівняно з покриттям вихідного порошку FeMoNiCrB, на 1120 і 1490 МПа відповідно.

Список літератури/References

- Kim, S.W., Namkung, J., Kwon, O. (2012). Manufacture and Industrial Application of Fe-Based Metallic Glasses. *Materials Science Forum*, 706-709, 1324–1330. DOI: https:// doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.706-709.1324
- Yuting, D., Guofeng, M. (2020). Research Progress of Febased Amorphous/Nanocrystalline Alloys. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 565, 012048. DOI: https://doi.org/10.1088/1755-1315/565/1/012048
- Li, H.X., Lu, Z.C., Wang, S.L. et al. (2019) Fe-based bulk metallic glasses: glass formation, fabrication, properties and applications. *Progress in Materials Science*, 103, 235–318. DOI: https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.01.003
- Guo, S.F., Liu, L., Li, N., Li, Y. (2010) Fe-based bulk metallic glass matrix composite with large plasticity. *Scripta Materialia*, 62(6), 329–332. DOI: https://doi.org/10.1016/j. scriptamat.2009.10.024
- Blink, J., Farmer, J., Choi, J., Saw, C. (2009) Applications in the Nuclear Industry for Thermal Spray Amorphous Metal and Ceramic Coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40, 1344–1354. DOI: https://doi.org/10.1007/s11661-009-9830-4.
- Branagan, D.J., et al. (2006) Wear and Corrosion Resistant Amorphous/Nanostructured Steel Coatings for Replacement of Electrolytic Hard Chromium, ITSC. In: Marple B. (ed.) Proc. of the 2006 ITSC, ASM International, Materials Park, OH.

- Lu, W., Wu, Y., Zhang, J. et al. (2010) Microstructure and Corrosion Resistance of Plasma Sprayed Fe-Based Alloy Coating as an Alternative to Hard Chromium. *Journal of Thermal Spray Technology*, 20(5), 1063–1070. DOI: https:// doi.org/10.1007/s11666-010-9611-z
- Артемчук В.В., Астахов Є.А. (2012) Структура та властивості аморфних відновлювальних покриттів на основі заліза. Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення у сучасних технологіях, 26, 10–15. Artemchuk, V.V., Astakhov, Е.А. (2012) Structure and properties of amorphous renewable iron-based coatings. Visnyk NTU KhPI. Series: New Solutions in Modern Technologies, 26, 10–15 [in Ukrainian].
- Cheng, J.B., Liang, X.B., Chen, Y.X. et al. (2012) High-Temperature Erosion Resistance of FeBSiNb Amorphous Coatings Deposited by Arc Spraying for Boiler Applications. *Journal of Thermal Spray Technology*, 22(5), 820–827. DOI: https://doi.org/10.1007/s11666-012-9876-5
- Yugeswaran, S., Kobayashi, A., Suresh, K., Subramanian, B. (2013) Characterization of gas tunnel type plasma sprayed TiN reinforced Fe-based metallic glass coatings. *Journal* of Alloys and Compounds, 551, 168–175. DOI: https://doi. org/10.1016/j.jallcom.2012.09.111.
- Yoon, S., Kim, J., Kim, B.D., Lee, C. (2010) Tribological behavior of B4C reinforced Fe-base bulk metallic glass composite coating. *Surface and Coatings Technology*, 205(7), 1962–1968. DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.07
- Yasir, M., Zhang, C., Wang, W. et al. (2015) Wear behaviors of Fe-based amorphous composite coatings reinforced by Al₂O₃ particles in air and in NaCl solution. *Materials & Design*, 88, 207–213. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.142
- Lampke, T., Wielage, B., Pokhmurska, H. et al. (2011) Development of particle-reinforced nanostructured ironbased composite alloys for thermal spraying. *Surface and Coatings Technology*, 205(12), 3671–3676. DOI: https://doi. org/10.1016/j.surfcoat.2011.01.00
- Wang, S., Cheng, J., Yi, S.-H., Ke, L. (2014) Corrosion resistance of Fe-based amorphous metallic matrix coating fabricated by HVOF thermal spraying. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(1), 146–151. DOI: https://doi.org/10.1016/s1003-6326(14)63040-5
- 15. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Бурлаченко О.М. та ін. (2021) Композиційні порошки на основі аморфізуючого сплаву FeMoNiCrB з добавками тутоплавких сполук для газотермічного нанесення покриттів. *Автоматичне зварювання*, 11, 44–53. DOI: https://doi.org/10.37434/as2021.11.08 Borysov, Yu.S., Borysova, A.L., Burlachenko, O.M. et al. (2021) Composite powders based on FeMoNiCrB amorphizing alloy with additives of refractory compounds for thermal spraying of coatings. *The Paton Welding J.*, 11, 38-47. DOI: https://doi.org/10.37434/as2021.11.08

STUDIES OF COATINGS PRODUCED BY HIGH-VELOCITY OXYFUEL SPRAYING USING CERMET POWDER BASED ON FeMoNiCrB AMORPHIZING ALLOY

Yu.S. Borisov, N.V. Vihilianska, I.A. Demianov, A.P. Murashov, O.P. Grishchenko

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: oflice@paton.kiev.ua

The process of producing composite powders based on amorphizing Fe-alloy with the additives of refractory compounds by the method of high-velocity oxyfuel spraying was investigated. For spraying composite powders FeMoNiCrB-(Ti, Cr)C, FeMoNiCrB-ZrB₂ were used, produced from a mixture of powders of the compositions by mechanical alloying in a planetary mill. As a result of spraying, dense coatings (porosity is less than 3%) were produced, which were formed from partially deformed particles with a multiphase structure and a uniform distribution of structural components. The results of X-ray diffraction phase analysis indicate the formation of amorphous-crystalline structure in the produced composite coatings. On the radiographic patterns, the maximum peak amplitude from the crystalline phase against the background of the amorphous halo corresponds to the TiCN phase in the coating FeMoNiCrB-(Ti, Cr)C and the ZrB₂ phase in the FeMoNiCrB-ZrB₂ coating. The size of the measured microhardness for the composite coating FeMoNiCrB-(Ti, Cr)C amounts to -5.5 ± 0.25 GPa, and for the coating FeMoNiCrB-ZrB₂ it is 5.9 ± 0.29 GPa. 15 Ref., 2 Tabl., 3 Fig.

Keywords: high-velocity oxyfuel spraying, amorphous phase, amorphous iron-based alloy, composite powder, composite coating, microstructure, microhardness

Надійшла до редакції 22.11.2021