УДК 621.762.222 DOI: https://doi.org/10.37434/as2021.11.08

КОМПОЗИЦІЙНІ ПОРОШКИ НА ОСНОВІ АМОРФІЗУЮЧОГО СПЛАВУ FeMoNiCrB З ДОБАВКАМИ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК ДЛЯ ГАЗОТЕРМІЧНОГО НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ

Ю.С. Борисов[1], А.Л. Борисова[1], О.М. Бурлаченко[1], Т.В. Цимбалиста[1], М.А. Васильківська[2], Є.Г. Биба[3]

[1]ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua
[2]Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. 03142, м. Київ, вул. Кржижановського 3
[3]Інститут матеріалознавства і зварювання ім. Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». 03056, просп. Перемоги, 37

Досліджено процес отримання методом механічного легування композиційних порошків на основі аморфізуючого сплаву FeMoNiCrB з добавками тугоплавких сполук (ZrB_2, (Ti,Cr)C і $FeTiO_3$) шляхом обробки суміші порошків компонентів в планетарному млині «Активатор 2SL». Встановлено, що після 1,5 год обробки її продукти являють собою однорідні конгломерати із середнім розміром частинок, що залежить від складу композиційних порошків, який у випадку FeMoNiCrB+ZrB_2 складав 23 мкм, FeMoNiCrB+(Ti,Cr)C – 15 мкм, а FeMoNiCrB+$FeTiO_3$ – 25 мкм. Результати РСФА свідчать про формування в отриманих композиційних порошках аморфно-нанокристалічної структури, що складається з твердого розчину Fe(Ni,Cr), Mo_2FeB_2 і дисперсної фази добавок тугоплавких сполук (ZrB_2, (Ti,Cr)C і $FeTiO_3$) з ознаками деякої міжфазної взаємодії FeMoNiCrB і (Ti,Cr)C, при цьому аморфна фаза з'являється в результаті процесу механічного легування. Величини виміряної мікротвердості склали у композиційних порошків FeMoNiCrB+ZrB_2 – 6,2±1,6 МПа, FeMoNiCrB+(Ti,Cr)C – 5,5±1,1 МПа, FeMoNiCrB-$FeTiO_3$ – 5,1±0,7 МПа. Для використання в газотермічному напиленні покриттів з аморфною структурою з отриманих композиційних порошків продуктів механічного легування формують конгломератні порошки з розміром частинок і ступенем плинності, які задовольняють вимогам технології газотермічного напилення. Бібліогр. 14, табл. 3, рис. 12.

Ключові слова: аморфізуючий сплав, тугоплавкі сполуки, композиційний порошок, механічне легування, структура, фазовий склад, гранулометричний склад

Прогрес у створенні газотермічних покриттів (ГТН) з підвищеними функціональними характеристиками багато в чому визначається розробкою нових типів матеріалів для їх нанесення, в тому числі композиційних порошків (КП).

До перспективних матеріалів для ГТН відносяться сплави з аморфною структурою, які характеризуються поєднанням комплексів таких властивостей, як висока міцність, зносостійкість, корозійна стійкість, висока межа плинності, висока магнітна проникність і мала коерцитивна сила, високий електроопір, надпровідність [1, 2].

Формування аморфної структури матеріалів відбувається в результаті придушення процесів зародкоутворення та кристалізації, що досягається при надшвидкому загартуванні або шляхом введення дефектів у кристалічну структуру металів [2]. Охолодження частинок при формуванні шару покриття в умовах процесу газотермічного напилення зі швидкістю ~ 10^6 К/с створює можливість для отримання на поверхні деталей покриттів з метастабільною аморфною структурою [3].

Серед аморфних газотермічних покриттів, які є перспективними для промислового застосування на деталях, що працюють в умовах зношування, слід виділити сплави на основі заліза, які характеризуються високими значеннями механічної міцності та корозійної стійкості, низькою вартістю [4]. Проте їх низькі значення зносостійкості при сухому терті та погана стійкість до ударних навантажень обмежують діапазон можливих областей застосування таких покриттів [5].

Поліпшення механічних властивостей аморфних покриттів на основі заліза може бути досягнуто шляхом введення в аморфну матрицю дисперсних частинок. Так, використання в якості включень WC/12Co дозволило підвищити адгезійну міцність і збільшити в чотири рази стійкість до тертя/зношування в порівнянні з покриттям на основі заліза, що має чисто аморфну структуру [5]. Збільшення зносостійкості аморфних покриттів спостерігається також при використанні дисперсних включень TiN і B_4C [6, 7].

Важливим фактором, який впливає на властивості ГТН-покриттів, є однорідність їх структури. В роботі [8] показано, що ГТН-покриття, отримані з механічної суміші порошків, не мають однорідність складу по товщині покриття, що позначається на міцності зв'язку зміцнюючої фази з матеріалом матриці. У той же час покриття з КП мають

Борисов Ю.С. – https://orcid.org/0000-0002-6019-8464, Борисова А.Л. – https://orcid.org/0000-0002-7376-3370,
Бурлаченко О.М. – https://orcid.org/0000-0001-8576-2095, Цимбалиста Т.В. – https://orcid.org/0000-0001-9569-7776,
Васильківська М.А. – https://orcid.org/0000-0001-8311-6428, Биба Є.Г. – https://orcid.org/0000-0002-1696-300X
© Ю.С. Борисов, А.Л. Борисова, О.М. Бурлаченко, Т.В. Цимбалиста, М.А. Васильківська, Є.Г. Биба, 2021

шарувату тонколамелярну структуру та відрізняються більш високим ступенем щільності та однорідності [9].

До основних способів отримання КП відносяться плакування і конгломерування, а також комбінація цих методів [10]. Серед сучасних методів отримання КП слід виділити методи механічного легування (МЛ) та механохімічного синтезу (МХС).

Процес виробництва КП методом МЛ або МХС полягає в обробці його компонентів у вигляді порошку в високоенергетичних кульових млинах з високим вмістом подрібнюючих куль. У процесі механічної обробки відбувається зіткнення куль між собою, в результаті чого виділяється енергія. Зіткнення куль носить імпульсний характер протягом малого проміжку часу $10^{-12}...10^{-13}$ с і при попаданні в контактну область частинок порошків енергія частково витрачається на їх деформацію і подрібнення, а частково веде до зростання їх внутрішньої енергії. Релаксація внутрішньої енергії відбувається різними шляхами: виділенням тепла; розмноженням та міграцією дефектів кристалічної будови; утворенням внутрішніх поверхонь розділу; збудженням хімічних реакцій. Утворення ювенільних поверхонь, а також вихід на поверхню лінійних і точкових дефектів сприяють «холодному» зварюванню частинок між собою з формуванням композиційних частинок з шаруватою структурою. Зі збільшенням часу обробки частинки набувають однорідної структури та досягається баланс між процесами їх подрібнення і «холодного» зварювання, що призводить до стабілізації середнього розміру частинок [11, 12]. Слід зазначити також, що при проведенні процесу МЛ формуванню аморфної структури в частинках порошків сприяє генерування в них в процесі МЛ дефектів кристалічної структури.

Метою роботи було одержання для газотермічного напилення покриттів з аморфно-кристалічною структурою композиційних порошків шляхом механічного легування суміші, що складається з аморфізуючого сплаву FeMoNiCrB і добавки однієї з тугоплавких сполук (ZrB_2, (Ti,Cr)C і $FeTiO_3$).

Матеріали та методики досліджень. В якості аморфізуючого сплаву було обрано аналог ПГ-Н4 (FeCrMoB), який містить у своєму складі нікель в кількості близько 24 мас. %. В якості легуючих фаз КП були обрані найбільш широко поширені представники керамічних тугоплавких сполук: борид цирконію ZrB_2, подвійний карбід титану–хрому (Ti,Cr)C (твердий розчин 24 об. % Cr_3C_2 в TiC) і оксид $FeTiO_3$ (ільменіт). Характеристика вихідних матеріалів представлена в табл. 1.

Розподіл часток за розмірами як вихідних порошків, так і продуктів МЛ визначали як за допомогою аналізатора Mastersizer 2000 фірми «Malvern Panalytical» (Великобританія), так і ситовим аналізом згідно ДСТУ 2640-94.

Отримання КП проводили в планетарному млині «Активатор 2SL» при швидкості обертання центральної осі 1000 об/хв, барабанів 1500 об/хв. Корпуси барабанів і кулі виготовлені зі сталі ШХ15. З метою усунення приварювання в процесі обробки матеріалів суміші до стінок барабанів і розмельних тіл в суміш додавали поверхнево-активну речовину (ПАР) – олеїнову кислоту ($CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH$) в кількості 0,5 мас. %. Процес проводили на повітрі з відбором проміжних проб через кожні 0,5 год обробки.

Мікродюрометрічний аналіз вихідних частинок і отриманих продуктів проводили на мікротвердомірі ПМТ-3 при навантаженні на індентор 25 г з наступною побудовою варіаційних кривих значень мікротвердості за результатами 30 вимірювань [13].

Хімічний аналіз отриманих КП досліджували на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390LV (JEOL, Японія) з приставкою енергодисперсійного (ЕДС) аналізу INCA ENERGY (Oxford Instruments, Великобританія), в режимі вторинних електронів в низькому (10^{-4} Па) вакуумі, з прискорюючою напругою 20 кВ.

Рентгеноструктурний фазовий аналіз (РСФА) проводили на установці «ДРОН-УМ-1», випромінювання CuK_α, монохроматизоване.

Термодинамічна оцінка реакцій при взаємодії аморфізуючого сплаву з тугоплавкими сполуками та вибір складу композиційних порошків. З метою визначення ймовірності проходження реакцій при нагріванні до 1500 К між елементами металевої матриці (Fe, Mo, Ni, Cr та B) і включеннями тугоплавких сполук (ZrB_2, (Ti,Cr)C і $FeTiO_3$) проводили термодинамічні розрахунки. У зв'яз-

Таблиця 1. Характеристика вихідних порошків

Матеріал	Хімічний склад, мас. %	Спосіб отримання	$T_{пл.}$, К	γ, г/см^3	*HV*, ГПа
FeMoNiCrB	Fe – 36,2; Mo – 29,9; Ni – 23,6; Cr – 7,6; B – 2,7	Розпилення розплаву азотом	1523	7,84	6,2±1,2
ZrB_2	Zr – 79,5; B – 19,0	Вуглетермічний метод відновлення оксиду цирконію ТУ 6-09-03-46-75	3323	6,1	15,0±2,5
(Ti,Cr)C (ПСТУХ)	Ti – 54; Cr – 25,5; $C_{общ.}$ – 18,6; $C_{св.}$ – 0,7	Самопоширюваний високотемпературний синтез ТУ № 88 УССР147.040-87	~3023	5,35	14,1±2,5
$FeTiO_3$	Fe – 36,8; O – 31,6; Ti – 31,6	Дроблення і подрібнювання руди ільменіту	1638	4,72	6,1±0,98

ку з відсутністю літературних даних по теплоті утворення та ентропії подвійного карбіду титану–хрому (Ti,Cr)C для розрахунків використовували термодинамічні дані для карбідів Cr_3C_2 і TiC. Результати термодинамічних розрахунків представлені на рис. 1–3.

Аналіз отриманих даних дозволяє зробити наступні висновки.

1. Взаємодія Fe, Cr і Ni з ZrB_2 до 1500 °С термодинамічно неможлива, лише в результаті взаємодії ZrB_2 з Mo утворюється Mo_2B при температурі понад 1000 °С.

2. Термодинамічні розрахунки для TiC і Cr_3C_2 показують, що в результаті взаємодії з бором утворюються бориди титану TiB_2 і хрому CrB_2, відповідно. Крім того, в системі Mo+Cr_3C_2 можлива реакція з утворенням карбіду молібдену Mo_2C, а в системі Ni+Cr_3C_2 – карбіду нікелю (Ni_3C).

3. Термодинамічні розрахунки для системи Me+$FeTiO_3$ показують, що в даній системі можливе утворення оксидів – TiO_2, Cr_2O_3 і B_2O_3.

Результати експериментальних досліджень. При виборі складу суміші порошків для отримання композиційних частинок в даній роботі керувалися рекомендаціями по виробництву зносостійких композиційних матеріалів методами порошкової металургії, згідно з якими вміст дисперсних включень становить 20...30 об. % [14].

На рис. 4 представлено зовнішній вигляд і мікроструктура частинок вихідних порошків, а на рис. 5 їх розподіл за розміром. Як видно, частинки порошку FeMoNiCrB мають сферичну форму, що характерно для порошків, отриманих методом розпилення розплаву азотом. Порошки керамічних сполук мають характерну для твердих і крихких матеріалів кутову форму. Середній розмір частинок сплаву FeMoNiCrB становить ~110 мкм, тугоплавких сполук ZrB_2 і (Ti, Cr) C складає 65 і 55 мкм, відповідно. Розмір 96 %-ів частинок $FeTiO_3$ відноситься до діапазону 40...100 мкм.

Методом РСФА вихідних порошків було встановлено, що порошок FeMoNiCrB-сплаву має багатофазну кристалічну структуру з незначним ступенем аморфізації в області твердого розчину на

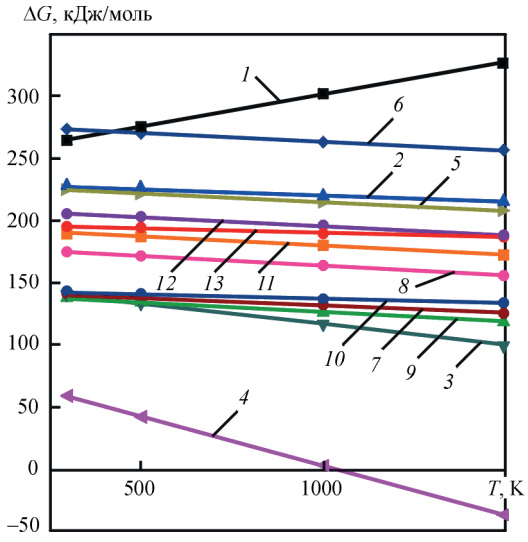

Рис. 1. Температурна залежність зміни енергії Гіббса реакції Me+ZrB_2, де Me – Fe, Mo, Ni, Cr, B: *1* – 2Fe+ZrB_2=2FeB+Zr; *2* – Mo+ZrB_2=MoB_2+Zr; *3* – 2Mo+ZrB_2=2MoB+Zr; *4* – 4Mo+ZrB_2=$2Mo_2B$+Zr; *5* – Ni+ZrB_2=NiZr+2B; *6* – 1/2Ni+ZrB_2=1/2$NiZr_2$+2B; *7* – 7/2Ni+ZrB_2=1/2Ni_7Zr_2+2B; *8* – 5Ni+ZrB_2=Ni_5Zr+2B; *9* – 3Ni+ZrB_2=1Ni_3Zr+2B; 10 – 23/8Ni+ZrB_2=1/8$Ni_{23}Zr_8$+2B; *11* – 10/7Ni+ZrB_2=1/7$Ni_{10}Zr_7$+2B; *12* – 11/9Ni+ZrB_2=1/9$Ni_{11}Zr_9$+2B; *13* – Cr+ZrB_2=CrB_2+Zr

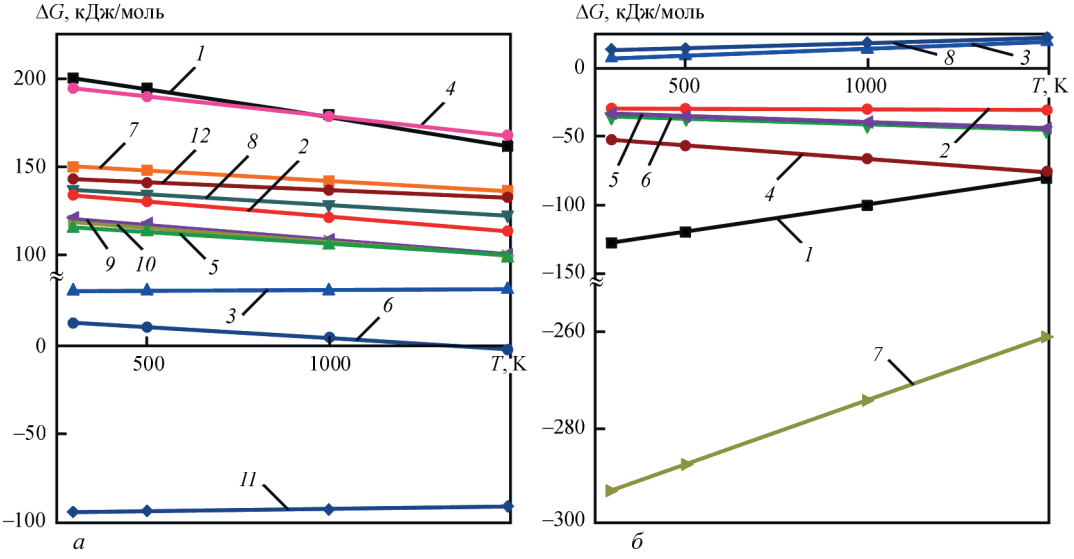

Рис. 2. Температурна залежність зміни енергії Гіббса реакції: *а* – Me+TiC; *б* – Me+Cr_3C_2, де Me – Fe, Mo, Ni, Cr, B; для *а*: *1* – 3Fe+TiC=Fe_3C+Ti; *2* – 2Mo+TiC=Mo_2C+Ti; *3* – 3/2Mo+TiC=1/2Mo_3C_2+Ti; *4* – 3Ni+TiC=Ni_3C+Ti; *5* – Ni+TiC=NiTi+C; *6* – 3Ni+TiC=Ni_3Ti+C; *7* – 1/2Ni+TiC=1/2$NiTi_2$+C; *8* – 3/2Cr+TiC=1/2Cr_3C_2+Ti; *9* – 7/3Cr+TiC=1/3Cr_7C_3+Ti; *10* – 23/6Cr+TiC=1/6$Cr_{23}C_6$+Ti; *11* – 2B+TiC=TiB_2+C; 12 – 4B+TiC=B_4C+Ti; для *б*: *1* – 6Fe+Cr_3C_2 = $2Fe_3C$+3Cr; *2* – 3Mo+Cr_3C_2=Mo_3C_2+3Cr; *3* – 4Mo+Cr_3C_2=$2Mo_2C$+3Cr; *4* – 6Ni+Cr_3C_2=$2Ni_3C$+3Cr; *5* – 14/3Cr+Cr_3C_2 = 1/3$Cr_{23}C_6$; *6* – 5/3Cr+Cr_3C_2=2/3Cr_7C_3; *7* – 6B+Cr_3C_2 = 3CrB_2+2C; *8* – 8B+Cr_3C_2=$2B_4C$+3Cr

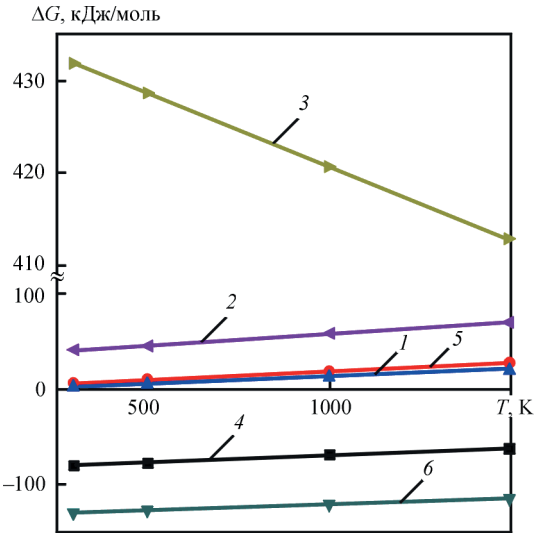

Рис. 3. Температурна залежність зміни енергії Гіббса реакції Me+$FeTiO_3$, де Me – Fe, Mo, Ni, Cr, B: *1* – 1/2Mo+$FeTiO_3$ = Fe+1/2MoO_2+TiO_2; *2* – Ni+$FeTiO_3$ = $NiTiO_3$+Fe; *3* – 3/4Ni+$FeTiO_3$ = 3/4$NiFe_2O_4$+1/2Fe+Ti; *4* – 2/3Cr+$FeTiO_3$ = = Fe+1/3Cr_2O_3+TiO_2; *5* – 1/2Cr+$FeTiO_3$=Fe+1/2CrO_2+TiO_2; *6* – 2/3B+$FeTiO_3$=Fe+1/3B_2O_3+TiO_2

основі заліза (рис. 6, *а*). Порошок ZrB_2 домішок не містить (рис. 6, *б*), в порошку (Ti,Cr)C в незначній кількості виявлено TiO (рис. 6, *в*), а в $FeTiO_3$ можлива наявність Fe_2O_3 (рис. 6, *г*).

Дослідження структури та розміру частинок порошків в процесі формування КП показало (рис. 7), що на початкових етапах обробки процеси подрібнення превалюють над процесами холодного зварювання, в результаті чого через 0,5 год обробки розмір основної маси частинок зменшується в порівнянні з вихідним до <40 мкм, а середній розмір частинок складає 16...17 мкм. Подальша обробка сумішей порошків веде до збільшення маси частинок з розміром <40 мкм (рис. 7, *г*, *з*, *м*). При цьому середній розмір частинок збільшується до 20...22 мкм (рис. 7, *в*, *ж*), що свідчить про холодне зварювання частинок вихідних порошків між собою з утворенням агломератів.

Дослідження розподілу за розмірами частинок композиційних порошків з включеннями тугоплавких сполук в залежності від часу їх обробки (рис. 8) показало, що на початкових етапах в результаті подрібнення частинок порошкові суміші набувають бімодального розподілу з двома найбільш ймовірними модами – 4...5 і 23...26 мкм (рис. 8, *а*). Такий розкид може бути пов'язаний з інтенсивним подрібненням частинок з більш високим показником

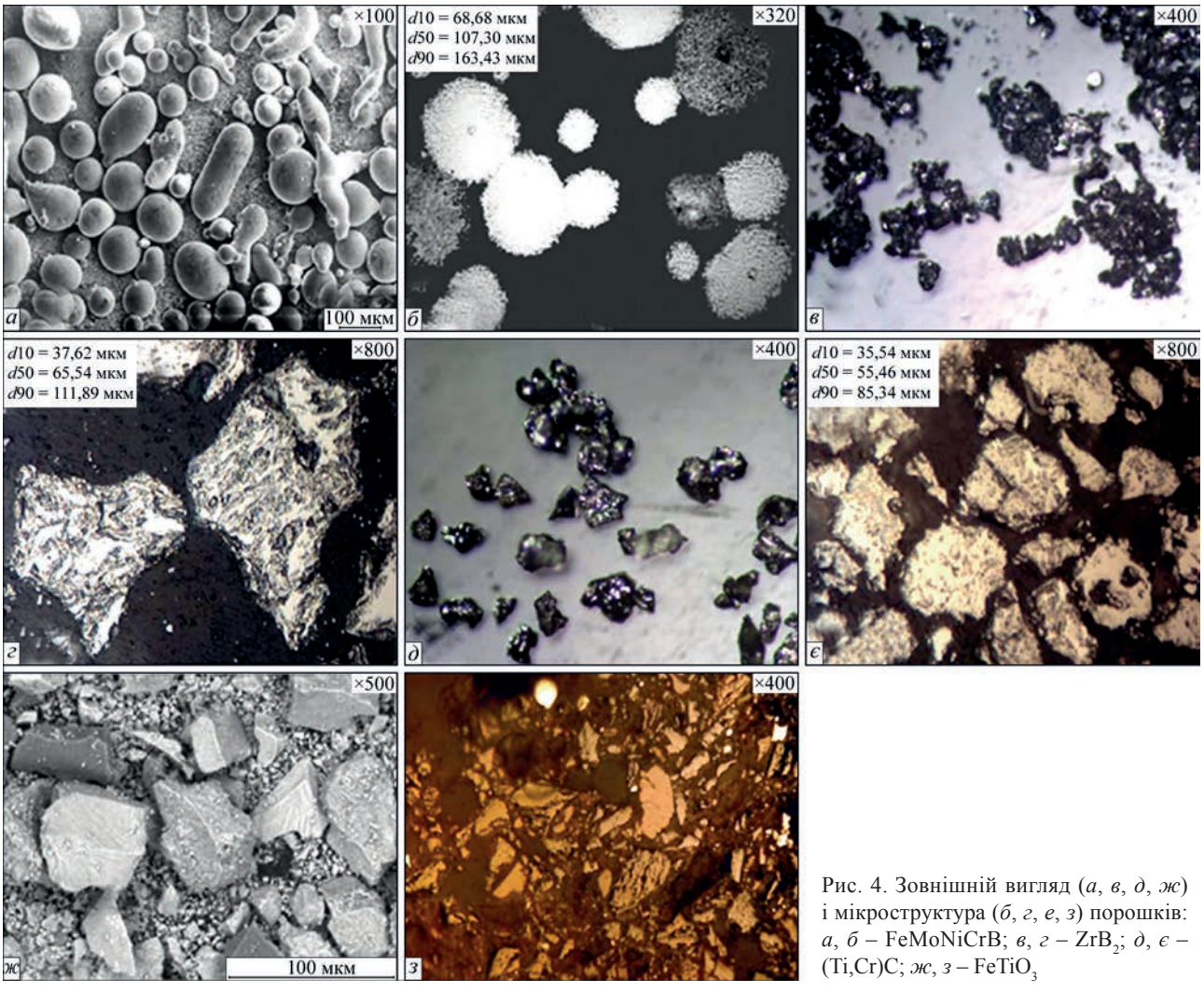

Рис. 4. Зовнішній вигляд (*а*, *в*, *д*, *ж*) і мікроструктура (*б*, *г*, *е*, *з*) порошків: *а*, *б* – FeMoNiCrB; *в*, *г* – ZrB_2; *д*, *є* – (Ti,Cr)C; *ж*, *з* – $FeTiO_3$

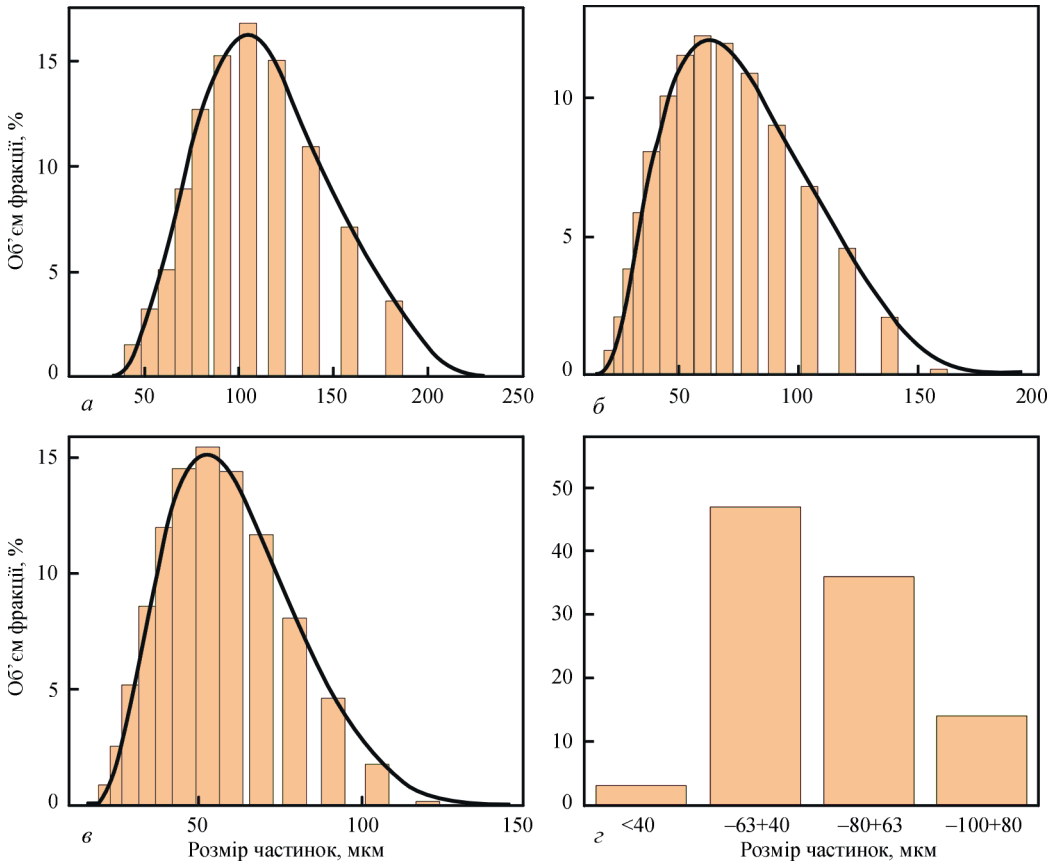

Рис. 5. Розподіл часток вихідних порошків за розміром: *а* – FeMoNiCrB; *б* – ZrB_2; *в* – (Ti,Cr)C; *г* – $FeTiO_3$ (*а*, *б*, *в* – аналізатор Mastersizer 2000; *г* – ситовий аналіз)

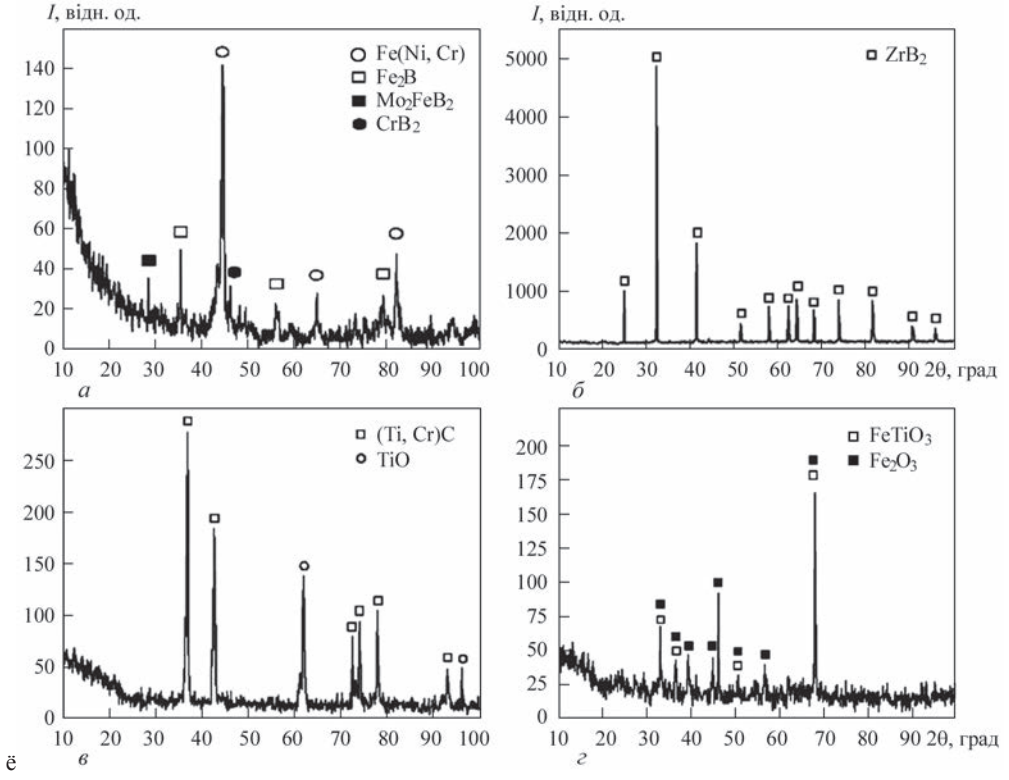

Рис. 6. Рентгенограми вихідних порошків: *а* – FeMoNiCrB; *б* – ZrB_2; *в* – (Ti,Cr)C; *г* – $FeTiO_3$

крихкості. З початком утворення агломератів (через 1,0 год обробки) розподіл частинок за розміром набуває мономодального характеру.

Однією з характеристик порошкових матеріалів є питома поверхня частинок. Оцінка зміни питомої поверхні частинок на різних етапах обробки порошку

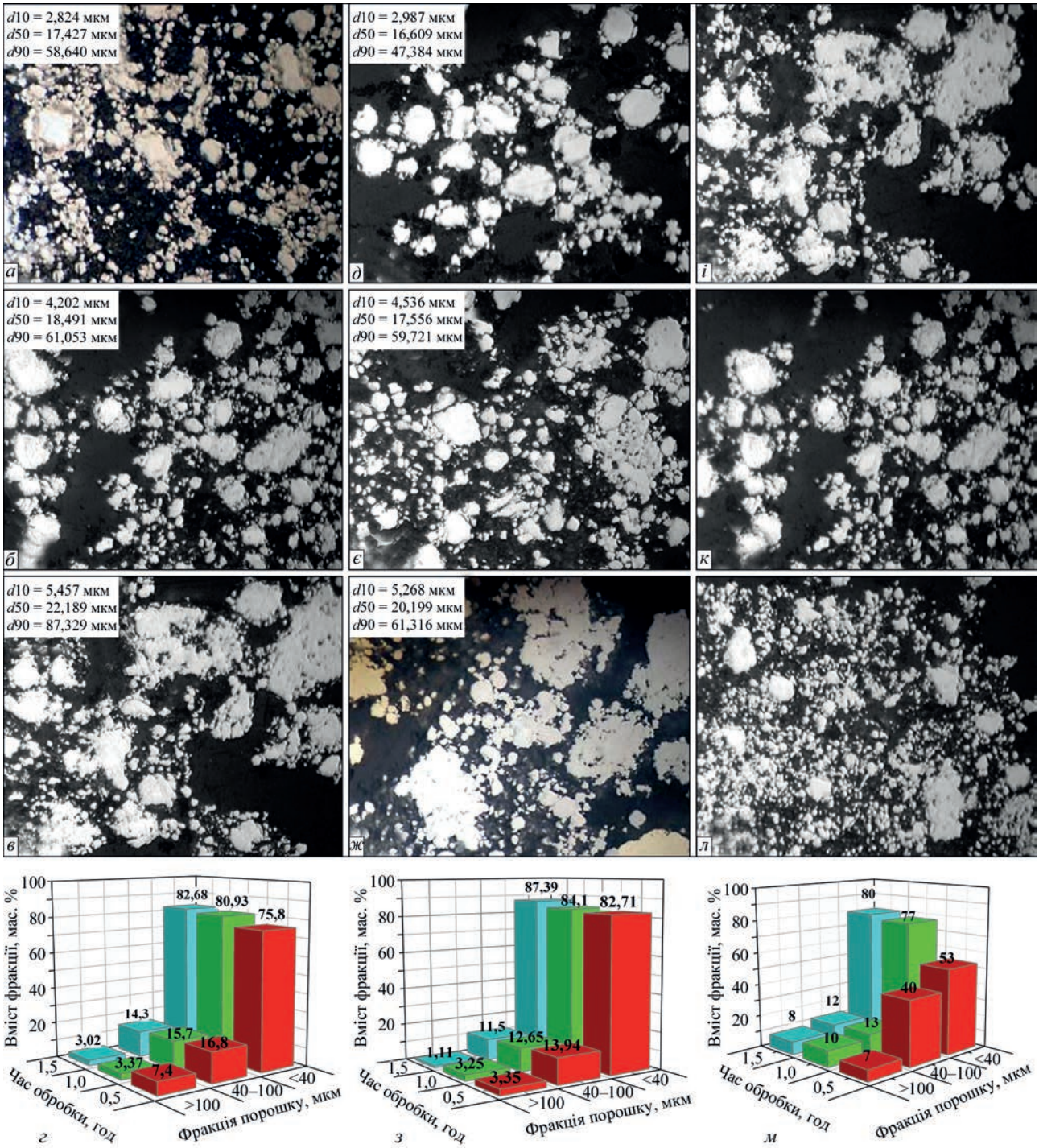

Рис. 7. Мікроструктура (×800) (*а*, *б*, *в*, *д*, *є*, *ж*, *і*, *к*, *л*) та гістограми розподілу за розмірами частинок порошків (*г*, *з*, *м*) при різній тривалості процесу МЛ сумішей: *а*, *б*, *в*, *г* – FeMoNiCrB+ZrB_2; *д*, *є*, *ж*, *з* – FeMoNiCrB+ (Ti,Cr)C; *і*, *к*, *л*, *м* – FeMoNiCrB+$FeTiO_3$

(рис. 9) показала, що на початкових стадіях обробки, коли переважають процеси подрібнення, відбувається збільшення питомої поверхні частинок з досягненням максимального значення через 0,5 год. З початком утворення агломератів спостерігається зниження питомої поверхні частинок, яке відбувається до тих пір, поки не настає рівновага між процесами подрібнення та холодного зварювання частинок між собою, про що свідчить практично відсутність зміни питомої поверхні продуктів обробки.

Після обробки порошкових сумішей у планетарному млині протягом 1,5 год частинки всіх складів набувають округлої форми (рис. 10), при цьому, як показує ЕДС-аналіз, кожна з них містить всі елементи вихідних компонентів: металу (Fe, Mo, Ni, Cr) та тугоплавких сполук (Ti, Zr), тобто є частинкою КП (табл. 2). Наявність кисню в сумішах з ZrB_2 і (Ti,Cr)C свідчить про окислення при МЛ, оскільки процес проводили на повітрі.

Таким чином, обробка суміші порошків протягом 1,5 год є цілком достатньою для отримання компози-

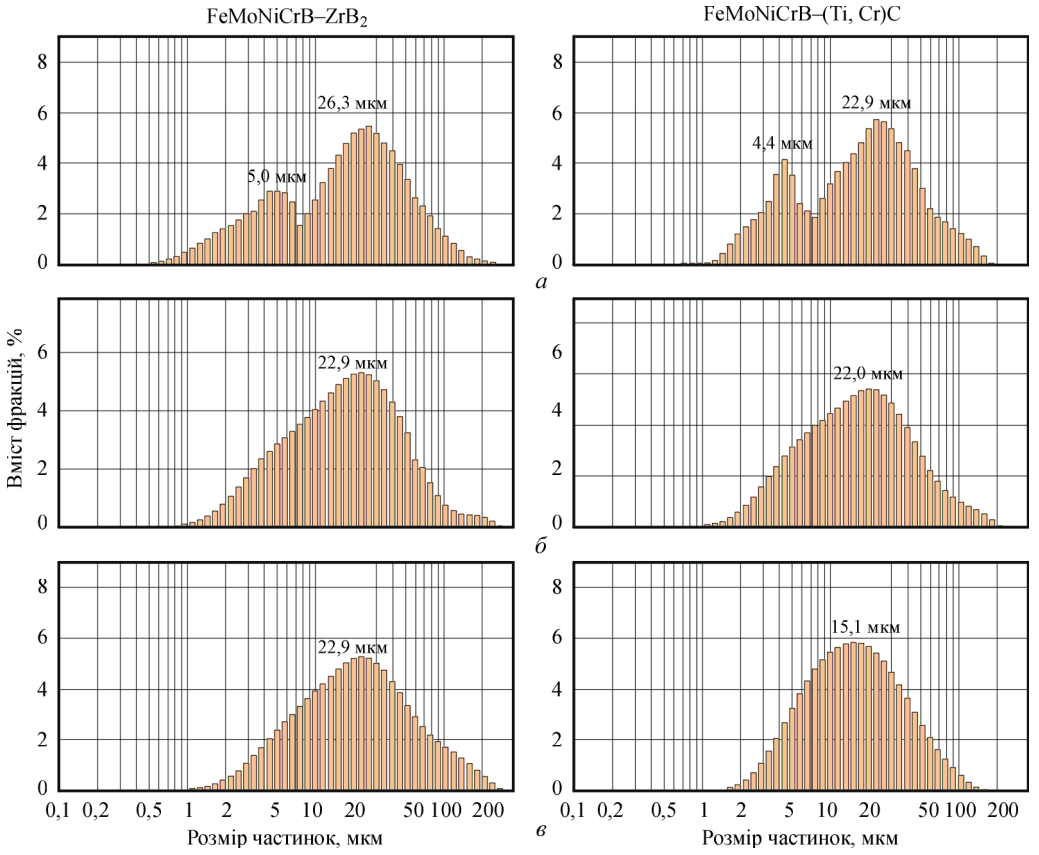

Рис. 8. Розподіл частинок за розмірами в залежності від часу обробки суміші: *а* – 0,5; *б* – 1,0; *в* – 1,5 год

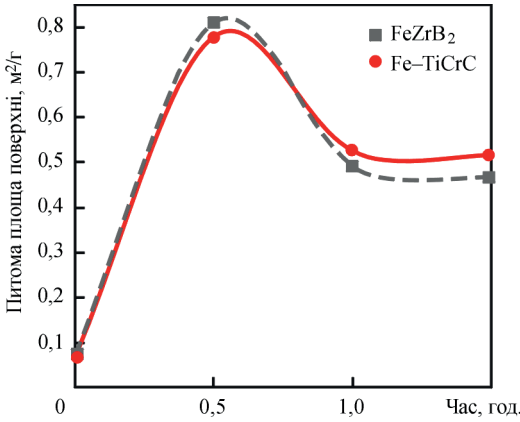

Рис. 9. Зміна питомої площі поверхні частинок КП в залежності від часу їх обробки

Таблиця 2. Усереднені значення хімічного складу частинок після обробки суміші порошків протягом 1,5 год

FeMoNiCrB-ZrB_2					
Fe	Mo	Ni	Cr	Zr	O
24,18± ±0,13	22,82± ±0,26	22,95± ±0,11	5,55± ±0,19	17,47± ±0,19	7,03± ±0,09
FeMoNiCrB-(Ti,Cr)C					
Fe	Mo	Ni	Cr	Ti	O
23,02± ±0,10	23,23± ±0,31	23,79± ±0,12	11,52± ±0,93	10,66± ±0,2	7,78± ±0,13
FeMoNiCrB-$FeTiO_3$					
Fe	Mo	Ni	Cr	Ti	O
30,98± ±0,52	23,85± ±0,24	21,23± ±0,16	7,05± ±0,51	4,18± ±0,37	12,71± ±0,78

ційних частинок з рівномірним розподілом компонентів. Подальше збільшення часу обробки не має сенсу, тим більше, що воно призведе лише до додаткового окислення порошку та забруднення його продуктами руйнування стінок барабанів і розмельних тіл.

За характером варіаційних кривих мікротвердості частинок порошків на різних етапах ме-

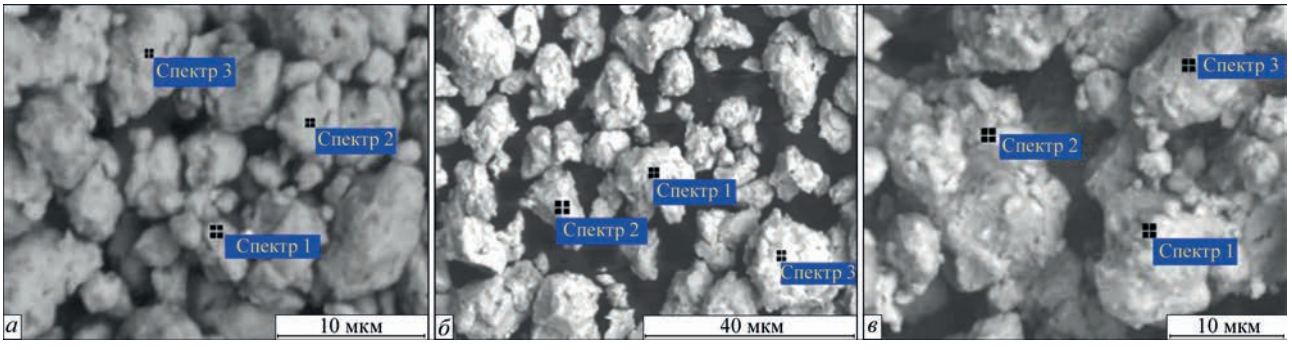

Рис. 10. Зовнішній вигляд частинок після обробки сумішей порошків у планетарному млині протягом 1,5 год: *а* – FeMoNiCrB+ZrB_2; *б* – FeMoNiCrB+(Ti,Cr)C; *в* – FeMoNiCrB+$FeTiO_3$

ханічного легування (рис. 11) можна відзначити присутність на графіках через 30 хв обробки двох піків значень мікротвердості (рис. 11, *а*).

Збільшення тривалості процесу до 1,0 год, в результаті якого відбувається формування агломератів, що складаються з вихідних керамічних і металевих частинок, веде до того, що на варіаційних кривих відзначається присутність тільки одного найбільш ймовірного значення мікротвердості (рис. 11, *б*, *в*). Через 1,5 год обробки середня мікротвердість становить *HV*=6,2±1,6 ГПа для складу FeMoNiCrB-ZrB_2, *HV*=5,5±1,1 ГПа для складу FeMoNiCrB-(Ti,Cr)C та 5,1±0,7 ГПа для FeMoNiCrB–$FeTiO_3$.

Методом РСФА частинок композиційних порошків, отриманих після 1,5 год МЛ (рис. 12), було встановлено, що всі вони придбали аморфно-кристалічну структуру. Розширення ліній рентгенівських відображень свідчить про подрібнення частинок до нанорозмірів. Оцінки областей когерентного розсіювання показали, що розмір ОКР для ZrB_2 зменшився з 128 до 23 нм, для (TiCr)C – з 56 до 17 нм, а для сплаву FeMoNiCrB з 48 до 12 нм. Що стосується аморфізації FeMoNiCrB-сплаву в процесі МЛ, то про це свідчить утворення на рентгенограмах «гало» в діапазонах кутів 2Θ = 33,9…52,8° і 68,2…84,3°.

Утворення нових фаз в процесі МЛ в результаті взаємодії між елементами FeMoNiCrB-сплаву

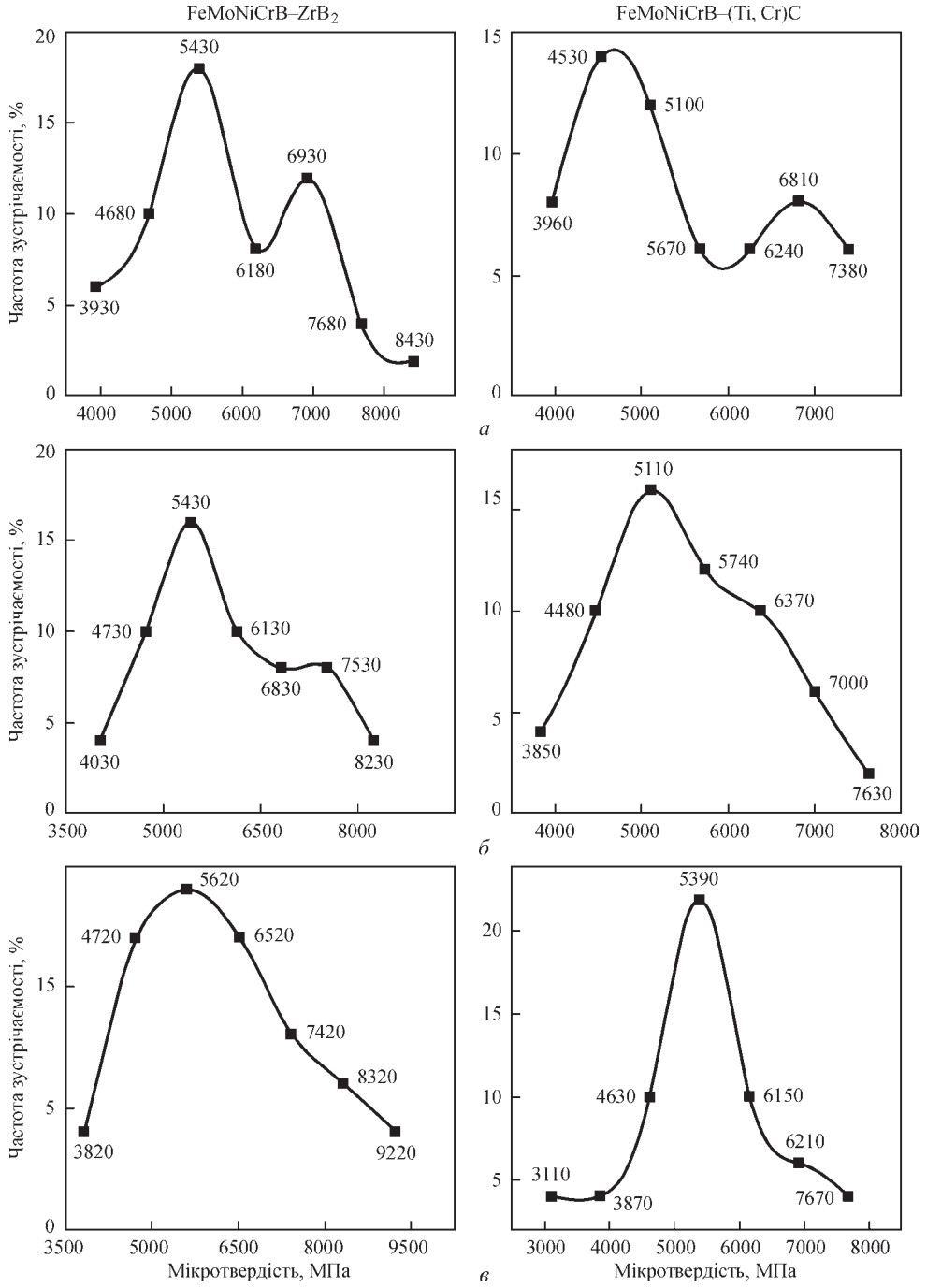

Рис. 11. Варіаційні криві мікротвердості частинок після обробки сумішей протягом: *а* – 0,5; *б* – 1,0; *в* – 1,5 год

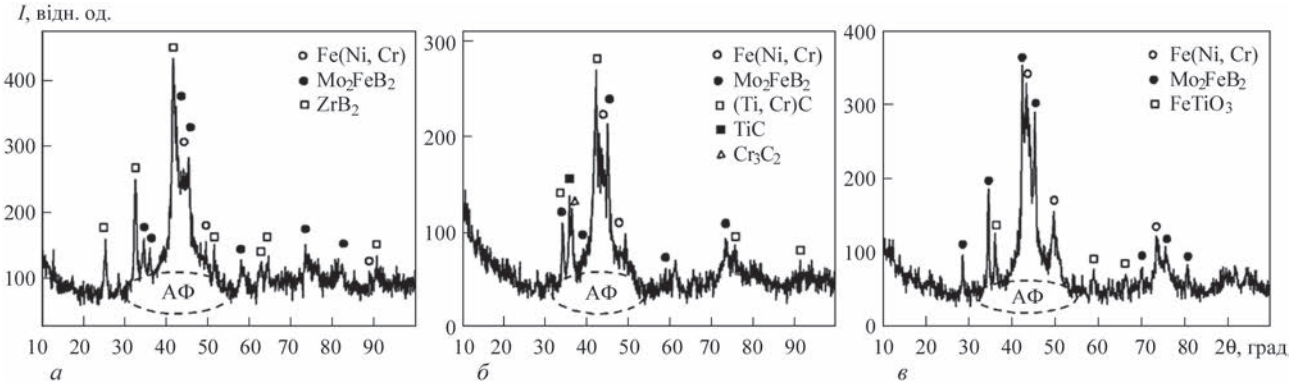

Рис. 12. Рентгенограми порошків: *а* – FeMoNiCrB-ZrB_2; *б* – FeMoNiCrB-(Ti, Cr)C; *в* – FeMoNiCrB-$FeTiO_3$

Таблиця 3. Характеристика продуктів МЛ, отриманих протягом 1,5 год

Склад	Фазовий склад	Розмір частинок, мкм	*HV*, ГПа
FeMoNiCrB-ZrB_2	Тв. р-р Fe(Ni,Cr), Mo_2FeB_2, ZrB_2, аморфна фаза	5…87	6,2±1,6
FeMoNiCrB-(Ti, Cr)C	Тв. р-р Fe(Ni,Cr), Mo_2FeB_2, (Ti,Cr)C, TiC, Cr_3C_2, аморфна фаза	5…61	5,5±1,1
FeMoNiCrB-$FeTiO_3$	Тв. р-р Fe(Ni,Cr), Mo_2FeB_2, $FeTiO_3$, аморфна фаза	<40	5,1±0,7

і тугоплавких сполук не виявлено. Можна лише відзначити злиття основних піків рентгенівських відображень для твердих розчинів Ni, Cr і Fe в один, що може свідчити про утворення пересиченого твердого розчину на основі заліза. Крім того, спостерігається розщеплення дифракційного піку під кутом 2Θ = 36,8°, який відповідає подвійному карбіду титану–хрому (Ti,Cr)C, на два, які відповідають фазам TiC і Cr_3C_2, що свідчить про розпад подвійного карбіду титану–хрому.

Результати по фазовому складу та мікротвердості продуктів МЛ через 1,5 год обробки представлені в табл. 3.

Отримані в процесі МЛ аморфно-нанокристалічні керметні порошки, що складаються з аморфізуючої матриці на Fe-основі з впровадженими в її об'єм тугоплавкими сполуками, можуть бути використані в технології газотермічного напилення композиційних покриттів з аморфною структурою. Однак малий розмір частинок (15...22 мкм) і високе значення питомої поверхні (~ 0,5 м^2/г), за рахунок чого в порошках відсутня плинність, ускладнює їх рівномірну подачу в струмінь при ГТН. З метою збільшення розміру частинок продуктів МЛ і збільшення їх плинності проводиться конгломерування продуктів МЛ 5%-им розчином полівінілового спирту у воді з наступним сушінням суміші при температурі 80 °С, подрібненням отриманих конгломератів і відсівом частинок з розміром 40...63 мкм.

Висновки

1. Досліджено фізико-хімічні процеси, що відбуваються при формуванні композиційних порошків на основі FeMoNiCrB в умовах механічного легування з введенням легуючих добавок ZrB_2, (Ti,Cr)C и $FeTiO_3$.

2. Встановлено, що в результаті механічного легування формуються аморфно-нанокристалічні керметні порошки, що складаються з пересиченого твердого розчину Fe(Ni,Cr) і добавок тугоплавких сполук (ZrB_2, (Ti,Cr)C або $FeTiO_3$) і величинами середнього значення мікротвердості керметів FeMoNiCrB-ZrB_2 – 6,2±1,6 ГПа, FeMoNiCrB-(Ti,Cr)C – 5,5±1,1 ГПа та FeMoNiCrB-$FeTiO_3$ – 5,1±0,7 ГПа.

3. Встановлено, що стабілізація розміру конгломератних частинок в процесі МЛ суміші порошків FeMoNiCrB+ZrB_2, FeMoNiCrB+(Ti,Cr)C і FeMoNiCrB+$FeTiO_3$ відбувається через 1,5 год обробки і середній розмір становить: для FeMoNiCrB-ZrB_2 – 23 мкм, для FeMoNiCrB-(Ti,Cr)C – 15 мкм, для FeMoNiCrB-$FeTiO_3$ – 25 мкм.

4. З метою використання отриманих продуктів МЛ для газотермічного напилення композиційних покриттів з аморфізованою структурою виготовлені порошки з конгломератною структурою і розміром частинок 40...63 мкм.

Список літератури

1. Судзуки К., Худзимори Х., Хасимото К. (1987) *Аморфные металлы.* Пер. с япон. Поляк Я.И., Кекало Б.И. (ред.). Москва, Металлургия.
2. Куницкий Ю.А., Коржик В.Н., Борисов Ю.С. (1998) *Некристаллические металлические материалы и покрытия в технике.* Киев, Техніка.
3. Калита В.И., Комлев Д.И. (2008) *Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой.* Москва, Лидер М.
4. Yongjiang, H., Yuanzhi, G., Hongbo, F., Jun, S. (2012) Synthesis of Fe–Cr–Mo–C–B amorphous coating with high corrosion resistance. *Materials Letters*, 89, 229–232. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.08.114.
5. Terajima, T., Takeuchi, F., Nakata, K. et al. (2010) Composite coating containing WC/12Co cermet and Fe-based metallic glass deposited by high-velocity oxygen fuel spraying. *Journal of Alloys and Compounds*, 504, **1**, 288–291. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.209

6. Yugeswaran, S., Kobayashi, A., Suresh, K., Subramanian, B. (2013) Characterization of gas tunnel type plasma sprayed TiN reinforced Fe-based metallic glass coatings. *Ibid*, 551, 168–175. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.111
7. Movahedi, B. (2018) Mechanical investigation approach to optimize the high-velocity oxygen fuel Fe-based amorphous coatings reinforced by B_4C nanoparticles. World Academy of Science, Engineering and Technology *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, 12, **9**, 460–465. DOI: https://doi.org/10.5281/zenodo.1474539
8. Коржик В.Н., Борисова А.Л., Попов В.В. и др. (2014) Керметные покрытия системы «карбид хрома–нихром», полученные методом сверхзвукового воздушно-газового плазменного напыления. *Автоматическая сварка*, **12**, 23–28. DOI: https://doi.org/10.15407/tpwj2014.12.05
9. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Астахов Е.А. и др. (2017) Детонационные покрытия из порошков интерметаллидов системы Fe–Al, полученных методом механохимического синтеза. *Там же*, **4**, 25–31. DOI: https://doi.org/10.15407/as2017.04.05
10. Борисов Ю.С., Борисова А.Л. (1986) *Плазменные порошковые покрытия*. Киев, Техніка.
11. Витязь П.А., Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. (1998) *Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди*. Минск, Беларусская наука.
12. Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. (2008) *Механохимический синтез в металлических системах.* Аввакумов Е.Г. (ред.). Новосибирск, Параллель.
13. Лебедева С.И. (1977) *Микротвердость минералов*. Юшко С.А. (ред.). Москва, Недра.
14. Surzhenkov, A., Antonov, M., Goljandin, D. et al. (2013) Sliding wear of TiC-NiMo and Cr3C2-Ni cermet particles reinforced FeCrSiB matrix HVOF sprayed coatings. *Estonian Journal of Engineering*, 19, **3**, 203–211. DOI: https://doi.org/10.3176/eng.2013.3.03.

References

1. Suzuki, K., Fujimori, H., Hasimoto, K. (1987) *Amosphous metals.* Ed. by Ya.I. Polyak, B.I. Kekalo. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
2. Kunitsky, Yu.A., Korzhik, Yu.S. (1988) *Noncrystalline metal materials and coatings in engineering*. Kiev, Tekhnika [in Russian].
3. Kalita, V.I., Komlev, D.I. (2008) *Plasma coatings with nanocrystalline and amorphous structure.* Moscow, Lider M [in Russian].
4. Yongjiang, H., Yuanzhi, G., Hongbo, F., Jun, S. (2012) Synthesis of Fe–Cr–Mo–C–B amorphous coating with high corrosion resistance. *Materials Letters*, 89, 229–232. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.08.114.
5. Terajima, T., Takeuchi, F., Nakata, K. et al. (2010) Composite coating containing WC/12Co cermet and Fe-based metallic glass deposited by high-velocity oxygen fuel spraying. J. *of Alloys and Compounds*, 504(**1**), 288–291. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.209
6. Yugeswaran, S., Kobayashi, A., Suresh, K., Subramanian, B. (2013) Characterization of gas tunnel type plasma sprayed TiN reinforced Fe-based metallic glass coatings. *Ibid*., 551, 168–175. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.111
7. Movahedi, B. (2018) Mechanical investigation approach to optimize the high-velocity oxygen fuel Fe-based amorphous coatings reinforced by B4C nanoparticles. World Academy of Sci., Engineering and Technology *Int. J. of Materials and Metallurgical Engineering*, 12(**9**), 460–465. DOI: https://doi.org/10.5281/zenodo.1474539
8. Korzhik, V.N., Borisova, A.L., Popov, V.V. et al. (2014) Cermet coatings of chromium carbide-nichrome system produced by supersonic plasma gas air spraying. *The Paton Welding J.*, **12**, 23–28. DOI: https://doi.org/10.15407/tpwj2014.12.05.
9. Borisov, Yu.S., Borisova, A.L., Astakhov, E.A. et al. (2017) Detonation coatings of intermerallic powders of Fe–Al system produced using mechanical alloying. *Ibid*., **4**, 25–31. DOI: https://doi.org/10.15407/as2017.04.05
10. Borisov, Yu.S., Borisova, A.L. (1986) *Plasma powder coatings*. Kiev, Tekhnika [in Russian].
11. Vityaz, P.A., Lovshenko, F.G., Lovshenko, G.F. (1998) *Mechanically-doped alloys based on aluminium and copper.* Minsk, Belarusskaya Nauka [in Russian].
12. Grigorieva, T.F., Barinova, A.P., Lyakhov, N.Z. (2008) *Mechanochemical synthesis in metallic systems*. Ed. by E.G. Avvakumov. Novosibirsk, Parallel [in Russian].
13. Lebedeva, S.I. (1977) *Microhardness of minerals*. Ed. by S.A.Yushko. Moscow, Nedra [in Russian].
14. Surzhenkov, A., Antonov, M., Goljandin, D. et al. (2013) Sliding wear of TiC-NiMo and Cr_3C_2-Ni cermet particles reinforced FeCrSiB matrix HVOF sprayed coatings. *Estonian J. of Engineering*, 19(**3**), 203–211. DOI: https://doi.org/10.3176/eng.2013.3.03.

COMPOSITE POWDERS BASED ON FeMoNiCrB AMORPHIZING ALLOY WITH ADDITIVES OF REFRACTORY COMPOUNDS FOR THERMAL SPRAYING OF COATINGS

Yu.S. Borisov[1], A.L. Borisova[1], O.M. Burlachenko[1], T.V. Tsymbalista[1], M.A. Vasylkivska[2], Ye.G. Byba[3]

[1]E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine.
E-mail: office@paton.kyiv.ua

[2]I.M. Frantsevich Institute for Materials Science Problems of NASU. 3 Krzhizhanovskiy Str., 03142, Kyiv

[3]E.O. Paton Institute of Materials Science and Welding of NTUU «Igor Sikorskii Kyiv Polytechnic Institute». 37 Peremohi Prosp., 03056, Kyiv

The process of producing by mechanical alloying method the composite powders, based on FeMoNiCrB amorphizing alloy with additives of refractory compounds (ZrB2, (Ti,Cr)C i $FeTiO_3$) by processing a mixture of component powders in planetary mill «Activator 2SL» was studied. It was found that after 1.5 h of processing its products are homogeneous conglomerates with average particle size, depending on the composition of composite powders, which was 23 ~m in the case of FeMoNiCrB+ZrB_2, 15 ~m in the case of FeMoNiCrB+(Ti,Cr)C, and 25 ~m in the case of FeMoNiCrB+$FeTiO_3$. XRFA results reveal formation of an amorphous-nanocrystalline structure in the produced powders, which consists of Fe(Ni,Cr), Mo_2FeB_2 solid solution and disperse phase of additives of refractory compounds (ZrB_2, (Ti,Cr)C i $FeTiO_3$) with indications of certain interphase interaction of FeMoNiCrB and (Ti,Cr)C. Here, the amorphous phase appears as a result of the process of mechanical alloying. The values of measured microhardness in composite powders were as follows: FeMoNiCrB+ZrB_2 – 6.2±1.6 MPa, FeMoNiCrB+(Ti,Cr)C – 5.5±1.1 MPa, FeMoNiCrB-$FeTiO_3$ – 5.1±0.7 MPa. For application in thermal spraying of coatings with an amorphous structure, the composite powders produced from mechanical alloying products are used to form conglomerate powders with particle size and degree of flowability, meeting the requirements of thermally-sprayed coating technology (plasma, detonation, high-speed gas-flame). 14 Ref., 3 Tabl., 12 Fig.

Keywords: amorphoizing alloy, refractory compounds, composite powder, mechanical alloying, structure, phase composition, granulometric composition

Надійшла до редакції 5.08.2021