



ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ДЕТОНАЦИОННОМ НАПЫЛЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ FeTi–B₄C

Е. А. АСТАХОВ, канд. техн. наук (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Приведены результаты исследований зависимости структуры и фазового состава покрытий, полученных при детонационном напылении порошков системы FeTi–B₄C, от способа подготовки порошков. Установлены существенные различия в морфологии и составе покрытий, напыленных из конгломерированных и предварительно спеченных порошков. Показано, что при напылении конгломерированных порошков процесс образования новых фаз проходит более интенсивно.

Ключевые слова: детонационное напыление, фазовый состав, структура, конгломерированный порошок, спеченный порошок

Одним из направлений газотермического нанесения покрытий с повышенным сопротивлением износу и коррозии является получение покрытий, состоящих из металлической матрицы, упрочненной включениями частиц твердых тугоплавких соединений, таких как карбиды, бориды, нитриды. При этом необходимо, чтобы они были мелкодисперсными и равномерно распределены в матрице [1–3].

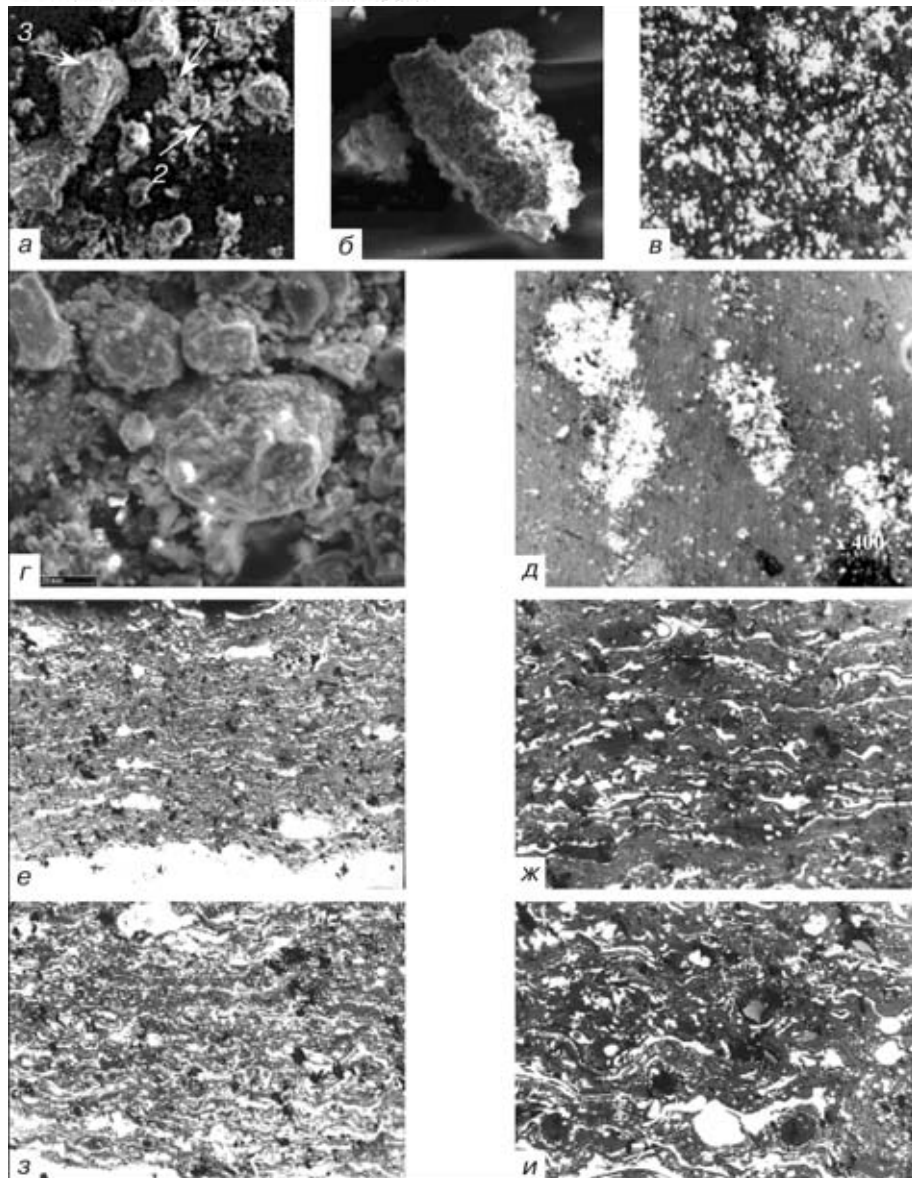
В этом аспекте определенный интерес представляет совмещение процесса напыления с синтезом напыляемого материала, сопровождающегося экзотермическим эффектом. Наличие внутреннего источника тепла при формировании покрытий должно повысить термическую активность напыляемых частиц, обеспечить образование мелкодисперсной составляющей новых фаз и увеличить прочность сцепления покрытия с основой.

В работах [1–3] исследованы различные композиции, в которых взаимодействие компонентов может происходить в режиме самораспределяющегося высокотемпературного синтеза. Установлено, что при взаимодействии переходных металлов IV–VI групп (например титана, циркония, хрома и др.) с тугоплавкими неметаллическими соединениями, которые содержат кремний, бор, углерод и азот (например SiC, B₄C, Si₃N₄ и др.), экзотермический эффект реакции обеспечивает повышение температуры порошка системы на 1500...2000 °С и более. Продуктами взаимодействия являются силициды, бориды, нитриды, карбиды металлов, а также сложные тройные фазы. Возможно также формирование композиционных структур, которые состоят, например, из силицидной матрицы с включениями карбидов или нитридов. Полученные результаты исследований свидетельствуют о перспективности такого варианта технологии газотермического напыления для нанесения покрытий с повышенной коррозионно-жаро- и износостойкостью.

В настоящей работе проведено исследование покрытий, полученных детонационным напылением композиционных порошков системы FeTi–B₄C. При выборе этой системы руководствовались следующим соображением. Карбид и борид титана относятся к числу соединений, образование которых в режиме самораспределяющегося высокотемпературного синтеза сопровождается высоким экзотермическим эффектом и адиабатическим повышением температуры как при прямом синтезе из элементов [4, 5], так и в результате реакции титана с карбидом бора [1, 2]. При образовании TiB₂ в процессе взаимодействия титана с B₄C адиабатический подъем температуры достигает 2869 °С.

Результаты проведенных экспериментов по изучению указанного взаимодействия методом дифференциального термического анализа [6] позволили установить, что максимальный экзотермический эффект достигается при использовании смеси 85FeTi + 15B₄C с образованием в качестве продуктов взаимодействия TiB₂, TiC, Fe₂B, Fe₃B, Fe₃C, которые могут быть упрочняющими фазами в ферротитане. Такой состав смеси был выбран при подготовке порошков для напыления.

Напыление осуществляли двумя видами порошка: конгломерированным из исходных компонентов с помощью связующего вещества [3] и спеченным при температуре 800 °С в течение 30 мин в водороде с последующим дроблением до получения частиц требуемого размера. При указанных температуре и времени спекания в соответствии с дифференциальными термическими кривыми нагрева химическое взаимодействие в системе FeTi–B₄C при экзотермических реакциях отсутствует [3], но вследствие течения диффузионных процессов происходит лишь припекание частиц B₄C к поверхности частиц FeTi. При конгломерировании в качестве связующего применяли поливиниловый спирт (4 об. % по отношению к массе шихты). В качестве исходных материалов использовали порошки ферротитана (Ti 44,8 мас. %) и карбида бора с размером частиц соответственно 40...100 и 5...40 мкм (содержание частиц размером около 5 мкм составляло около 70 об. %).



Внешний вид (*a, б, г*), микроструктура (*в, д*) композиционных порошков системы FeTi–B₄C, а также микроструктура детонационных покрытий из них (*e–и*): *a* (×400), *б* (×1000), *в* (×100), *е* (×250), *ж* (×625) — конгломерированный порошок; *г, д* (×400), *з* (×250), *и* (×625) — спеченный

Внешний вид и микроструктура напыляемых порошков представлена на рисунке, *a–д*. В структуре конгломерированного порошка видны композиционные частицы FeTi–B₄C (*з*), а также отдельные частицы FeTi (*1*) и карбида бора (*2*) (рисунок, *a–в*). Частицы спеченного порошка компактные, отличаются более высокой когезионной прочностью, чем конгломерированные, однако они пористые и растрескиваются, поэтому невозможно измерить их микротвердость.

Напыление полученных композиционных порошков производили на автоматическом детонационном комплексе «Перун-С» с использованием кислород-пропан-бутановой смеси; расход рабочих газов приведен в табл. 1.

Таблица 1. Технологические режимы напыления порошков системы FeTi-15 % B₄C

Расход газа, м ³ /ч	Конгломерированный	Спеченный
Пропан-бутан	0,50	0,55
Кислород	1,30	1,30
Воздух	0,55	0,65

Изучение микроструктуры покрытий проводили на металлографическом микроскопе «Неофот-32» при различных увеличениях, измерение микротвердости — на приборе М-400 фирмы «Леко».

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) покрытий, а также порошка, уловленного при вылете из ствола установки, осуществляли на рентгеновском дифрактометре «Дрон-3» в излучении K_αCo. Это позволило проследить процесс фазообразования на стадии взаимодействия порошка с продуктами детонации (внутри ствола установки) и в момент формирования слоя покрытия на основе. Микроструктуры напыленных покрытий представлены на рисунке, *e–и*.

Покрытие из конгломерированного порошка (рисунок, *е, ж*) отличается высокой плотностью и хорошим сцеплением с основой. Основная составляющая его структуры — серого цвета, местами с желто-коричневым оттенком. Она представляет собой набор различных оксидных фаз (табл. 2). Микротвердость этой составляющей изменяется от 5300 до 7700 МПа, что хорошо согласуется с данными, полученными для оксидов титана и железа



Таблица 2. Результаты РСФА исходных порошков системы FeTi-15 % В₄С и покрытий из них

Исследуемый объект	Конгломерированный	Спеченный
Исходный порошок	FeTi, В ₄ С, γ-Fe-Ti-O, Fe ₂ Ti, В ₁₃ С ₂ , TiO ₂ (следы), TiC (следы)	Fe ₂ Ti, Fe ₂ B, TiB ₂ , Fe ₂ TiO ₄ , TiC, В ₄ С, β-TiO ₂
Уловленный порошок	FeTi, γ-Fe-Ti-O, Fe ₂ TiO ₅ , TiB ₂ , В ₄ С, В ₁₃ С ₂ , TiO ₂ , Ti ₂ O ₃ (следы), TiC (следы)	Fe ₂ Ti, FeTiO ₃ , TiB ₂ , TiO ₂ , Fe ₂ TiO ₄ , Fe ₂ B, TiC, В ₄ С
Покрытие	Fe ₂ Ti, FeTi, Ti ₃ B, TiB ₂ , Fe ₂ TiO ₄ , Fe ₃ O ₄ , TiO ₂ , Ti ₃ O ₅ , В ₄ С (следы)	Fe ₂ Ti, TiO, TiO ₂ , TiB ₂ , TiB

в работе [7]. Встречаются отдельные включения непрореагировавших частиц В₄С, отличающиеся гладкой блестящей поверхностью. Светлая металлическая составляющая микроструктуры (не более 15 %) имеет микротвердость 3000...5150 МПа и соответствует FeTi и Fe₂Ti. Она представлена в трех видах: мелкодисперсные включения в основной фазе серого цвета, ламели и отдельные крупные, почти равноосные включения. Структуры покрытий из спеченного и конгломерированного порошков качественно отличаются мало, однако имеют несколько разные количественные соотношения фазовых составляющих. Серая фаза, наблюдаемая в структуре покрытий (около 60 об. %), — плотная с мелкими вкраплениями частиц белой фазы (рисунки, з, и). Размер светло-серых включений, имеющих четко очерченные границы и гладкую поверхность, составляет 4×4, 4×8, редко 4×16 мкм. Они отличаются высокой микротвердостью (H_μ составляет 20000 МПа). Фаза Fe₂Ti присутствует в виде как ламелей толщиной 2...4 мкм (иногда 1...10 мкм), так и отдельных частиц размером от ≤ 1 до 45 мкм. Внутри светлых частиц встречаются серо-бурые включения оксидного типа и розовые — боридного.

Результаты РСФА (табл. 2) исходных порошков, а также уловленных после вылета из ствола установки и собственно покрытий позволил высказать следующие предположения о фазообразовании при напылении покрытий. Диборид титана TiB₂ обнаружен в составе уловленного конгломерированного порошка, что свидетельствует о прохождении реакции уже в стволе установки. В покрытии, кроме TiB₂, обнаружен также борид Ti₃B. Это свидетельствует о том, что фазообразование имело место и в момент формирования слоя. Кроме боридов, в составе уловленных конгломерированных порошков и в слое покрытия из них присутствуют и оксиды титана, железа, а также сложные оксиды типа Ti-Fe-O. Наличие боридов и карбидов железа зафиксировано не было, что свя-

зано с невысоким экзотермическим эффектом реакций их образования.

При напылении спеченного порошка в уловленном порошке обнаружены только оксидные фазы, а в покрытии присутствует лишь одна новая боридная фаза TiB. Образование других наиболее термодинамически стабильных фаз (табл. 2) произошло еще в процессе спекания порошка.

Выводы

1. Полученные результаты подтверждают, что структура покрытий при детонационном нанесении композиционных порошков системы FeTi-В₄С содержит такие продукты синтеза, как бориды TiB₂, Ti₃B, TiB.

2. Установлено, что фазообразование при детонационном напылении происходит как в процессе взаимодействия исходного порошка с продуктами детонации, так и в момент формирования самого слоя покрытия. Количественное соотношение сформировавшихся фаз зависит от способа получения композиционного порошка.

3. Кроме продуктов синтеза, в покрытии содержится ряд оксидных фаз титана и железа, образование которых является неизбежным из-за наличия кислорода в рабочей детонационной смеси.

4. Высокие значения микротвердости продуктов синтеза и оксидных фаз, их мелкодисперсное распределение в слое покрытия дают основания рекомендовать композиционный порошок системы FeTi-В₄С для практического применения в качестве износостойкого компонента при газотермическом напылении в составе механических смесей с никелевыми или железными сплавами.

1. *Взаимодействие* карбида бора с титаном в условиях термического и плазменного нагрева / А. Л. Борисова, Ю. С. Борисов, Л. К. Шведова и др. // Порошк. металлургия. — 1980. — № 9. — С. 47-53.
2. *Аюян А. Г., Долуханян С. К., Боровицкая И. П.* Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения // Физика горения и взрыва. — 1978. — № 3. — С. 70-76.
3. *Борисов Ю. С., Борисова А. Л.* Плазменные и порошковые покрытия. — Киев: Техніка, 1986. — 223 с.
4. *Маслов В. М., Боровицкая И. П., Мержанов А. Г.* Экспериментальное определение максимальных температур процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. — 1978. — № 5. — С. 79-85.
5. *Кардашкин А. И., Максимов Ю. М., Некрасов Е. А.* О механизме взаимодействия титана с углеродом в волне горения // Там же. — 1981. — № 4. — С. 33-36.
6. *Исследование* межфазного взаимодействия ферротитана с карбидом бора в порошковых смесях для нанесения газотермического напыления покрытий / Г. М. Григоренко, А. Л. Борисова, Ю. С. Борисов и др. // Современ. электротехнология. — 2003. — № 1. — С. 20-25.
7. *Физико-химические свойства окислов: Справочник* / Под ред. Г. В. Самсонова. — М.: Металлургия, 1978. — 472 с.

The paper gives the results of investigation of the dependence of the structure and phase composition of coatings, produced in detonation spraying of powders of FeTi- В₄С system, on the method of powder preparation. Significant differences were established in the morphology and composition of coatings, produced by spraying of conglomerated and pre-sintered powders. It is shown, that the process of new phase formation proceeds more intensively in spraying of conglomerated powders.

Поступила в редакцию 16.12.2002