



## ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЕ НАПЫЛЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ FeV–V<sub>4</sub>C

А. П. МУРАШОВ, канд. техн. наук, Ю. С. БОРИСОВ, д-р техн. наук, Л. И. АДЕЕВА, канд. техн. наук, В. Г. БОБРИК, В. Л. РУПЧЕВ, инженеры (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Исследован процесс плазменного напыления, структура и свойства покрытий из композиционных порошков «феррованадий—карбид бора». Анализ фазового состава покрытий и частиц порошка, прошедших через плазменную струю, показал, что в процессе напыления протекает реакция экзотермического взаимодействия компонентов с образованием боридов и карбидов ванадия и железа. Микротвердость покрытий достигает 16930...18920 МПа.

*Ключевые слова:* плазменно-дуговое напыление, композиционные порошки, феррованадий, карбид бора, синтез, фазы, экзотермическая реакция, дисперсноупрочненная структура

Повышение стойкости узлов машин или изделий, работающих в условиях абразивного воздействия рабочей среды, может быть достигнуто путем применения износостойких газотермических покрытий. На воздуховодах, деталях вентиляторов, насосах, пресс-формах, штампах для изготовления изделий из металлических, керамических, полимерных материалов, стекла применяют износостойкие покрытия из порошков, содержащих в качестве упрочняющей фазы карбиды вольфрама, титана, хрома (Амперит-502, Метко-439, Метко-31С и др.), или оплавленные никельхромборкремниевые покрытия, содержащие упрочняющие фазы в виде боридных и карбидных соединений [1].

В настоящей работе изучены процессы получения покрытий плазменно-дуговым напылением с использованием композиционных порошков, состоящих из феррованадия и технического карбида бора. Выбор такого материала наряду с доступностью его компонентов обусловлен возможностью образования при его нагреве карбидов, боридов железа и особенно карбидов, боридов ванадия, по своим эксплуатационным свойствам не уступающих карбиду вольфрама [2]. Применение выбранной композиции для напыления покрытий представляет интерес и в связи с выделением тепла экзотермических реакций при образовании новых фаз, что является благоприятным при формировании износостойких плазменных покрытий.

Для напыления использовали конгломерированный порошок, полученный с применением в качестве связующего компонента поливинилового спирта. Кроме того, использовали порошок, полученный путем частичного спекания брикетов, спрессованных из механической смеси порошков феррованадия и технического карбида бора с последующим дроблением, размолом и отбором фракций менее 100 мкм. В обоих случаях

соотношение феррованадия и карбида бора составляло по массе 5:1.

Плазменно-дуговое напыление покрытий осуществляли на универсальной плазменной установке УПУ-8М с плазмотроном, работающим на аргон-азотной плазмообразующей газовой смеси. С целью ограничения доступа кислорода к напыляемому материалу в процессе напыления применяли специальный насадок. Напыление проводили по двум вариантам: с использованием и без использования насадка. Покрытия наносили на образцы из стали Ст3 размерами 15×20×3 мм, толщина покрытия составляла не менее 0,35 мм. Одновременно проводили распыление материала в воду с последующим отбором распыленных частиц. Параметры напыления определены после их оптимизации при получении покрытий из композиционного терморрагирующего порошка 80 % Ni–20 % Al, фракцией 60...100 мкм, выбранного в качестве модельного материала. Выбраны следующие параметры:  $I_{св} = 450$  А;  $U_{св} = 55$  В; расход плазмообразующего газа, л/мин: аргона — 34, азота — 12; дистанция напыления — 140 мм. При использовании насадка последняя составляла 200 мм. Исследование структуры и фазового состава порошков и покрытий проводили с помощью металлографического и рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА).

Изучение фазового состава исходных порошков показало, что конгломерированный порошок состоит из исходных компонентов с незначительным количеством V<sub>4</sub>C<sub>2,67</sub> и следами B<sub>13</sub>C<sub>2</sub>, B<sub>8</sub>C, V<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (таблица). Предварительно спеченный порошок, кроме исходных составляющих, содержит V<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, σ-FeV, FeV<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>6</sub>C<sub>7</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, что свидетельствует об образовании новых фаз в процессе спекания.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов, спрессованных из конгломерированного порошка, позволил установить, что при температуре 940...1180 °С инициируется экзотермическая реакция образования новых фаз со значительным повышением температуры. РСФА позволил идентифицировать эти фазы как бориды ванадия типа V<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>B<sub>3</sub>. Кроме

### Результаты РСФА покрытий и порошков системы FeV–V<sub>4</sub>C

Анализируемый материал	Конгломерированный порошок	Спеченный порошок	Спеченный порошок + NiAl порошок	После ДТА
Исходный порошок	FeV, B <sub>4</sub> C, σ-FeV, V <sub>4</sub> C <sub>2,67</sub> , B <sub>13</sub> C <sub>2</sub> , B <sub>8</sub> C (следы), V <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeV, V <sub>3</sub> B <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> B <sub>3</sub> , σ-VFe, FeV <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , B <sub>4</sub> C, V <sub>6</sub> C <sub>7</sub> , V <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeV, V <sub>3</sub> B <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> B <sub>3</sub> , σ-FeV, FeV <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , B <sub>4</sub> C, V <sub>6</sub> C <sub>7</sub> , V <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Ni, Al, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (следы)	V <sub>3</sub> B <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> B <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> C, VB, V <sub>5</sub> B <sub>6</sub> , Fe <sub>2</sub> B, Fe <sub>3</sub> C, следы FeV, B <sub>4</sub> C
Уловленный порошок	FeV, VB, B <sub>4</sub> C, VC, V <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , V <sub>5</sub> B <sub>6</sub> , V <sub>2</sub> C, σ-FeV, V <sub>8</sub> C	Fe <sub>2</sub> B, V <sub>5</sub> B <sub>6</sub> , FeC, σ-VFe, FeV, B <sub>4</sub> C (следы), V <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	—
Покрытие:				
без насадка	FeV, VB, VC, V <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , V <sub>8</sub> O <sub>5</sub> , V <sub>2</sub> C, σ-FeV, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (следы), Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> B, V <sub>5</sub> B <sub>6</sub> , FeC, σ-FeV, FeV, B <sub>4</sub> C (следы), V <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>5</sub> B <sub>6</sub> , Fe <sub>23</sub> (C, B) <sub>6</sub> , σ-FeV, Fe <sub>3</sub> C, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni <sub>3</sub> Al	—
с насадком	FeV, V <sub>5</sub> B <sub>6</sub> , VB, σ-FeV, V <sub>2</sub> C, V <sub>3</sub> B <sub>2</sub> , V <sub>8</sub> O <sub>5</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (следы)	Fe <sub>2</sub> B, V <sub>5</sub> B <sub>6</sub> , FeC, σ-FeV, FeV, B <sub>4</sub> C (следы), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>5</sub> B <sub>6</sub> , Fe <sub>23</sub> (C, B) <sub>6</sub> , Fe <sub>2</sub> C, σ-VFe, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>3</sub> B <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> Al	—

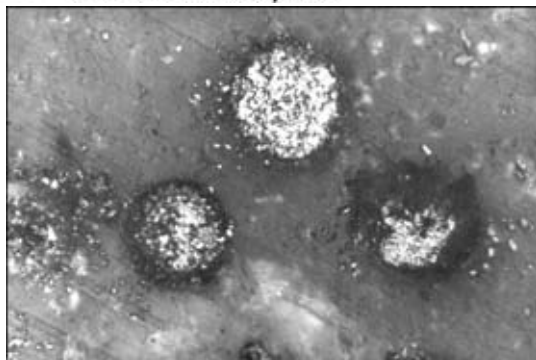


Рис. 1. Микроструктура частиц, пропущенных через плазменную струю и уловленных в воде,  $\times 500$

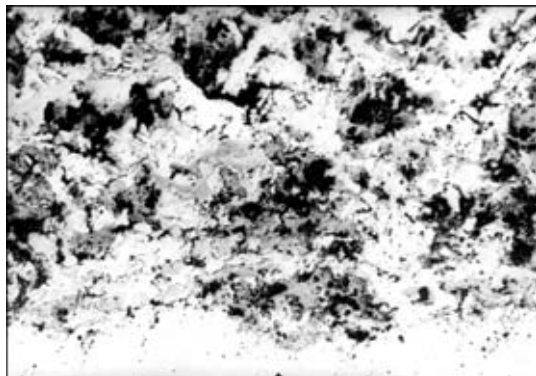


Рис. 2. Микроструктура покрытий, полученных из конгломерированного порошка FeV-20%  $B_4C$  с использованием насадка,  $\times 500$

этих фаз, обнаружены VB,  $Fe_2B$ , а также карбиды  $V_2C$ ,  $Fe_3C$ . Данные ДТА подтвердили возможность образования новых фаз при плазменном напылении покрытий из порошка системы FeV- $B_4C$  с экзотермическим эффектом.

При напылении покрытий наблюдали значительное увеличение светимости плазменной струи, характерное для процесса напыления покрытий с использованием термореагирующих порошков, причем более значительное увеличение светимости струи имело место при использовании конгломерированного порошка.

После распыления частиц порошка в воду определили, что они имеют овальную форму, близкую к сферической. Структура таких частиц дисперсноупрочненного типа. Кроме того, наблюдаются частицы осколочной формы, характерной для  $B_4C$  (рис. 1). Изучение фазового состава показало наличие в этом порошке FeV,  $V_3B_6$ , VB,  $\sigma$ -FeV,  $B_4C$ ,  $V_2C$ ,  $V_3B_2$ ,  $V_8O_5$ , следов  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  (см. таблицу).

Приведенные результаты свидетельствуют о полном расплавлении в этих условиях частиц композиционного порошка в плазменной струе и прохождении экзотермических реакций образования карбидных и боридных соединений. Присутствие в составе уловленного порошка частиц FeV и  $B_4C$  объясняется наличием в композиционном порошке отдельных несвязанных частиц феррованадия и карбида бора.

Изучение структуры покрытий, полученных из конгломерированного порошка, показало, что они формируются из расплавленных частиц в виде ламелей. В покрытии присутствуют светлые и темно-серые зоны, при травлении которых в смеси водных растворов азотной и фтористой кислот обнаруживается многофазность структуры. Светлые зоны в виде ламелей соответствуют FeV, темно-серые представляют собой мелкодисперсную структуру (рис. 2). Оксиды присутствуют в незначительном количестве в виде тонких серых пленок по границам частиц.

В покрытиях по сравнению с фазовым составом порошка появились такие новые фазы, как VB, VC,  $V_3O_4$ ,  $V_8O_5$ ,  $V_3B_6$ , а также небольшое количество  $V_2C$ ,  $\sigma$ -FeV. Частицы, имеющие гетерогенную структуру, состоят из феррованадиевой матрицы, в которой равномерно распределены упрочняющие карбидные и боридные включения.

Покрытия, напыленные из порошков, полученных с применением предварительного спекания, содержат малое коли-

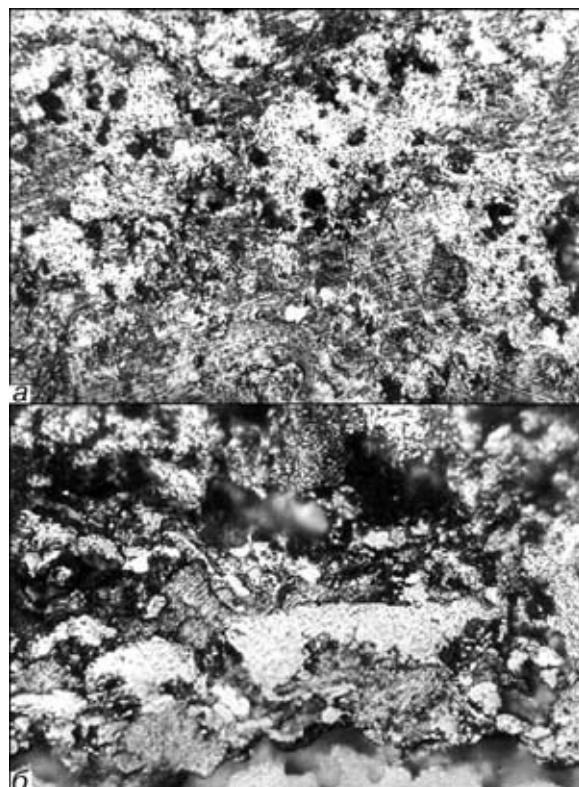


Рис. 3. Микроструктура покрытий из порошков FeV-20%  $B_4C$  + 50% NiAl: а — без использования насадка,  $\times 800$ ; б — с насадком,  $\times 500$

чество пор, имеют равномерно распределенные светлые и темные зоны. В их структуре (как и у покрытий, полученных из конгломерированных порошков) присутствуют следы оксидов в виде тонких серых пленок по границам ряда частиц. При травлении в светлых зонах проявилась мелкозернистая гетерогенная структура, содержащая темные мелкие частицы. Темные зоны при обработке подвержены значительному выкрашиванию. Предположительно они представляют собой частицы карбида бора, которые не участвовали в синтезе новых фаз.

Обнаружено отличие фазовых составов покрытий и порошка, состав которого содержит бориды и карбиды ванадия, синтезированные в процессе получения порошка с применением спекания. В отличие от порошка в покрытии появились новые фазы  $F_2B$ ,  $V_3B_6$ , FeC, кроме того, в нем значительно меньше оксидов (см. таблицу).

Максимальная микротвердость покрытий, полученных из конгломерированного порошка и порошка, полученного с применением предварительного спекания, составила 13710...16930 МПа. Микротвердость светлых зон, соответствующих FeV, составила 2710...3200 МПа. Применение насадка позволило получить покрытия с меньшим количеством оксидов.

Для получения покрытий с увеличенным содержанием металлической связки был подготовлен порошок, представляющий собой механическую смесь (1:1 по массе) термореагирующего порошка Ni-20% Al и порошка FeV-20%  $B_4C$ , полученного с применением спекания. Покрытия, напыленные из такой смеси, имеют низкую пористость, плотно прилегают к подложке. Они имеют гетерогенную структуру с наличием большой светлой зоны (рис. 3). При травлении в этих зонах проявляется дисперсноупрочненная структура. Микротвердость таких зон составляет 12970...18920 МПа. При использовании насадка равномерность распределения светлых и темных зон ниже. В покрытиях наблюдаются светло-серые участки, характерные для интерметаллидов NiAl. Преобладающими фазами в покрытиях являются  $V_3B_6$ ,  $Fe_{23}(C,B)_6$ .

## Выводы

1. Исследованы процессы плазменного напыления покрытий с использованием композиционных порошков FeV- $B_4C$ . Установлено, что при плазменно-дуговом напылении образование новых фаз с выделением тепла экзотермических реакций происходит уже в самой струе. При таких условиях формируются покры-



тия, состоящие из карбидных, боридных и незначительного количества оксидных соединений железа и ванадия. Наличие оксидов в составе покрытий объясняется процессами окисления, а также их присутствием в исходном порошке.

2. Использование дополнительного насадка снижает количество оксидов в покрытиях, позволяет получать фазовый состав более широкого спектра по содержанию боридов ванадия. Нанесенные покрытия имеют гетерогенную структуру, состоящую из феррованадиевой матрицы и включений боридов ванадия с микротвердостью около 19000 МПа. Наличие вязкой

основы и прочной, отличающейся высокой твердостью упрочняющей фазы благоприятное сочетание, способствующее повышению стойкости покрытий к абразивному воздействию.

1. *Газотермические* покрытия из порошковых материалов / Ю. С. Борисов, Б. А. Харламов, С. А. Сидоренко и др. — Киев: Наук. думка, 1987. — 544 с.
2. *Свойства* элементов: Справочник. — Ч. 1. Физические свойства / Под ред. Г. В. Самсонова. — М.: Металлургия, 1976. — 598 с.

The process of plasma spraying, structure and properties of coatings from composite powders «ferrovanadium – boron carbide» are considered. Analysis of phase composition of the coatings and powder particles that have passed through the plasma jet shows that reaction of exothermic interaction of components to form vanadium and iron borides and carbides takes place during the spraying process. Microhardness of the coatings amounts to 16,930...18,920 МПа.

Поступила в редакцию 21.02.2003

## ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

**Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины**

**Нестеренко Н. П.** защитил 18 июня докторскую диссертацию на тему «**Моделирование термомеханических процессов и разработка высокоэффективных технологий ультразвуковой сварки полимерных и композиционных материалов**».

В работе установлены общие закономерности кинетики термомеханических процессов, реализующихся в зоне сварки полимеров, слоистых и волокнистых композитов при нормальном и сдвиговом вводе ультразвуковых колебаний, а также разработана термомеханическая модель непрерывной ультразвуковой сварки (УЗС) листовых и пленочных полимерных материалов. Разработана модель и изучена кинетика формирования остаточных напряжений в сварных соединениях элементов из однородных и структурно-неоднородных полимерных материалов.

В диссертации дано теоретическое обоснование процесса УЗС полимеров в режиме тепловой неустойчивости (взрыва). Разработаны методы расчета активных и пассивных резонансных элементов акустических технологических систем, используемых при УЗС, а также методы и средства их частотно-модального контроля.

Проведенные исследования легли в основу разработанных новых эффективных технологий прессовой и непрерывной УЗС изделий из мягких и жестких полимеров, искусственных кож, синтетических тканей промышленного типа и тканей на основе полиамидных, полиэфирных и поливинилхлоридных волокон, а также технологии фрикционно-ультразвуковой, ИК-ультразвуковой и термоультразвуковой сварки однородных и дисперсионнонаполненных полимеров.

Разработано и создано опытно-промышленное ультразвуковое сварочное оборудование с адаптивным управлением, позволяющее повысить коэффициент использования материалов в 1,5...2,0 раза, а также надежность сварных соединений изделий и конструкций, применяемых в автомобильной, легкой, газовой и угольной промышленности, медицине и сельском хозяйстве.



**Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины**

**И. В. Шейко** защитил 2 июля докторскую диссертацию на тему «**Новые технологии и оборудование для индукционной плавки металлов и сплавов**».

Диссертантом исследован теплообмен в системе индуктор–кристаллизатор–загрузки. Установлено, что эффективный КПД системы возрастает с повышением коэффициента дополнения кристаллизатора. Определены составляющие теплового баланса индукционного переплава с формированием слитка в секционном кристаллизаторе (ИПСК) в зависимости от температуры металлической ванны и высоты наплавленного слитка. Показано, что наиболее теплонагруженным элементом плавильного модуля является секционный кристаллизатор. В зависимости от температуры металлической ванны и высоты наплавленного слитка тепловые потери в кристаллизаторе составляют от 60 до 80 %.

В работе установлена взаимосвязь технологических режимов процесса ИПСК (электрическая мощность и частота тока) с геометрическими и тепловыми параметрами металлической ванны. С повышением частоты электрического тока объем металлической ванны и ее температура возрастают. Предложены критерии оценки геометрических параметров отдаленной части ванны — коэффициент формы ванны и относительный объем ванны.

Изучены особенности и описан механизм плавления расходных заготовок при ИПСК. Установлена связь между температурой плавления металла, его теплопроводностью и характером плавления заготовок. Для расходных заготовок, имеющих высокую температуру плавления и сравнительно небольшую теплопроводность (титан, сталь), характерным является возникновение на части той заготовки, которая оплавляется, внешнего состава из нерасплавленных радиальных ребер. Установлены закономерности кинетики выпаривания легкоплавких примесей, например кальция с черновых РЗМ (неодима и иттрия), которые позволяют регулировать скорость этого процесса в зависимости от температуры металлической ванны.

На основе результатов исследований диссертантом предложены конструктивные решения и разработаны технологические процессы (на уровне изобретений) плавки, рафинирования редких металлов и сплавов и получения новых металлических материалов с высокими физическими свойствами.