

А.П. Уманский, В.В. Акопян, М.С. Стороженко, А.А. Бондаренко, К.Н. Гальцов
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДЕТОНАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ
ОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ TiB₂-(Fe-Mo)

Получены композиционные порошки для детонационно-газового напыления покрытий из материалов системы TiB₂-(Fe-Mo). Изучены состав, структура исходных порошков и получаемых из них детонационных покрытий. На основе данных о распределении элементов и микротвердости в поперечном сечении "покрытие – основа" установлены особенности формирования покрытий.

Ключевые слова: покрытие, детонационное напыление, микроструктура, композиционные порошки, диборид титана, сплавы железо-молибден.

Рис. 4. Табл. 5. Лит. 8.

О.П. Уманський, В.В. Акопян, М.С. Стороженко, О.А. Бондаренко, К.М. Гальцов
СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ДЕТОНАЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ З
КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОРОШКІВ СИСТЕМИ TiB₂-(Fe-Mo)

Отримані композиційні порошки для детонаційно-газового напилювання покриттів з матеріалів системи TiB₂-(Fe-Mo). Вивчені склад, структура вихідних порошків і отриманих з них детонаційних покриттів. На основі даних про розподіл елементів і микротвердості в поперечному перетині "покриття – основа" встановлені особливості формування покриттів.

Ключові слова: покриття, детонаційне напилювання, микроструктура, композиційні порошки, диборид титану, сплави залізо-молибден.

O. Umanskyi, V. Akopyan, M. Storozhenko, A. Bondarenko, K. Haltsov
STRUCTURE AND PROPERTIES OF DETONATION-SPRAY COATINGS FROM
COMPOSITION POWDERS OF TiB₂-(Fe-Mo) SYSTEM

Composite powders of TiB₂-(Fe-Mo) system have been developed for deposition protective coatings by detonation gun spraying technique. The structure of composite powders and obtained detonation-gas coatings has been investigated using the scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray detector. The mechanism of coatings structure formation has been determined taking into account the distribution of elements and microhardness in cross-section "coating-steel substrate".

Keywords: coating, detonation-gun spraying, microstructure, composite powders, titanium diboride, iron-molybdenum alloys.

Вступлення. Свойства рабочих поверхностей деталей и конструктивных элементов машин являются определяющими факторами их эксплуатационной надежности и долговечности. Увеличение срока службы деталей машин можно обеспечить путем создания на их поверхности защитных покрытий, которые обладают высоким уровнем износостойкости.

Настоящая работа является развитием исследований, посвященных созданию новых композиционных материалов системы TiB₂-(Fe-Mo) [1]. Целью работы является исследование особенностей формирования структуры покрытий при детонационно-газовом напылении (ДГН) композиционных порошков системы TiB₂-(Fe-Mo).

Сущность детонационного напыления покрытий заключается в ускорении и одновременном нагреве напыляемых частиц с помощью взрыва и последующим контактом частиц порошка и упрочняемой детали. В результате происходит устойчивое механическое сцепление подложки и наносимого материала. К существенным преимуществам детонационного метода напыления относится высокая плотность и адгезия покрытий (до 160 МПа) [2], незначительный нагрев подложки по сравнению с другими методами (обычно ≤250°C).

В случае ДГН композиционных порошков с добавками тугоплавкой составляющей, важным является выбор металлической связки. Она должна обеспечивать когезионную связь в системе «тугоплавкая составляющая – металлическая связка», а также достаточный уровень механических свойств покрытия.

Ранее были исследованы закономерности смачивания и контактного взаимодействия в системах TiB₂-Fe/(Fe-Mo) и установлено, что в качестве металлической связки для новых композиционных материалов на основе диборида титана целесообразно использовать сплав Fe-13мас.% Мо. Система TiB₂-(Fe-13мас.% Мо) характеризуется нулевыми углами смачивания, при этом в зоне взаимодействия образуются сложные бориды титана, молибдена и железа, которые дополнительно упрочняют композиционный материал [3].

Методика эксперимента и объекты эксперимента.

Получение композиционных порошков и детонационных покрытий системы TiB₂-(Fe-Mo). В работе получали композиционные порошки системы TiB₂-(Fe-13мас.% Мо) с различным

содержанием металлической фазы: 20, 40, 60, 80 мас.% (Fe-13мас.% Mo) (Табл.1). Для этого исходные порошки диборида титана, железа и молибдена в нужной пропорции смешивали в планетарной мельнице в течение трех часов в среде ацетона. Полученную шихту прессовали, а затем спекали при 1450-1500 °С в вакуумной печи. Спеки дробили и просеивали через сито для получения порошков с размером частиц -63+40 мкм.

Таблица 1. Соотношение компонентов в шихте для получения композиционного порошка ТБФМ

Материал	Соотношение компонентов в шихте мас.%		
	Fe	Mo	TiB ₂
ТБФМ-80	80		20
	69,6	10,4	
ТБФМ-60	60		40
	52,2	7,8	
ТБФМ-40	40		60
	34,8	5,2	
ТБФМ-20	20		80
	17,4	2,6	

Напыление покрытий осуществляли с помощью детонационно-газовой установки «Днепр – 5 МА». В качестве рабочих газов использовали ацетилен, кислород и воздух. Покрытия наносили на стальные пластинки из Ст.3 толщиной 4 мм, предварительно подвергнув поверхность образца дробеструйной обработке.

Структуру порошков и покрытия исследовали на микроскопе МИМ-8, электронном микроскопе РЕМ-106. Микротвердость покрытий определяли на приборе ПМТ-3 путем вдавливания алмазной пирамиды в полированную поверхность шлифа при нагрузке 0,5 Н.

Методика определения основных технологических характеристик порошков и режимов напыления. Условия формирования покрытий при ДГН показывает их существенную зависимость от скорости и температуры частиц порошка в момент столкновения с основой. Основными параметрами, которые позволяют получить оптимальные значения скорости и температуры частиц, являются:

1. Состав горючей смеси и параметры ее детонации;
2. Технологические характеристики порошков;
3. Расходы газов-компонентов детонирующей смеси и транспортирующего газа;
4. Дистанция напыления (расстояние от среза ствола до напыляемой детали).

1) *Влияние состава горючей смеси и параметров ее детонации.* Качество детонационных покрытий в значительной мере зависит от состава рабочей смеси газов. При недостаточном количестве кислорода в газовой смеси, горение будет неэффективным, вследствие чего разогрев и скорость напыляемых частиц будут низкими, низкой будет и кинетическая энергия частиц, необходимая для формирования качественного покрытия. При избытке кислорода в газовой смеси напыляемый материал будет окисляться, а также будут сгорать его мелкие фракции. Повышенное количество окислов приведет к повышенной хрупкости покрытия. Поэтому нужно использовать сбалансированный состав газовой смеси — ацетилена и кислорода. Как транспортирующий газ, который

2) *Влияние технологических свойств порошка.* Для обеспечения оптимальных условий напыления допустимые колебания составляют $\pm 5-20\%$ от расчетной скорости напыляемых частиц, и зависит от свойств материала основы и напыляемых частиц: чем выше плотность материала частиц и их средний диаметр, тем меньший разброс допускается в их размерах. Принято считать, что величина относительного разброса скорости частиц составляет 20—40 % от величины относительного разброса диаметра частиц. Поэтому нужно применять порошки с диаметрами частиц, отличными не больше, как в 2 раза.

К основным технологическим характеристикам порошков для напыления относятся: гранулометрический состав, насыпная плотность и текучесть, так как эти параметры оказывают влияние и на свойства получаемых покрытий [4].

Гранулометрический состав. Гранулометрический состав частиц согласно ГОСТу 18318-94 [6], определяется процентным соотношением части частиц (фракций) определенного размера в общем объеме порошка. Определение проводится сухим ситовым анализом. Для этого навеска 100 г порошка рассеивается на фракции через стандартные сита с квадратными ячейками в течение 30-45 минут. Время рассева выбирается таким образом, чтобы полностью отделить фракции и предотвратить истирание и разрушение частиц порошка. Отобранные фракции взвешиваются с точностью до 0,01 г и определяется их процентное соотношение.

Насыпная плотность. Отношение массы к объему представляет собой насыпную плотность. Насыпная плотность позволяет определить объемное дозирование порошка в дозаторе при газотермическом напылении. Насыпную плотность измеряли согласно ГОСТу 19440-94[7]. Масса определенного количества порошка, в свободно насыпанном состоянии должна полностью заполнить емкость известного объема. Определение насыпной плотности производится с помощью специальной стандартной воронки с калиброванным отверстием диаметром 5 мм. Воронка расположена на расстоянии 25 мм от емкости с объемом 25 см³. После заполнения стакана порошком избыток удаляется стеклянной пластинкой. Заполненная емкость взвешивается на лабораторных весах. Насыпная плотность (г/см³) рассчитывается по формуле:

$$d = m/25, \quad (1.1)$$

где m - масса порошка в граммах.

Текучесть. Текучесть характеризует способность порошка ссыпаться под действием сил тяжести и позволяет оценить возможность стабильной поставки его по пневмотранспорту из порошкового дозатора в устройство для распыления. Текучесть согласно ГОСТу 20899-98 [8] это время вытекания определенной массы порошка (навеска 50 г) через лейку с калиброванным диаметром 5 мм.

3) *Влияние расхода газов-компонентов детонирующей смеси и транспортирующего газа.* Одним из основных технологических условий есть поддержание постоянного соотношения газов – компонентов детонирующей смеси. Максимально допустимая температура нагрева частиц должна быть ниже температуры плавления. Допустимые колебания в соотношении компонентов связаны не только с колебаниями скорости детонации и теплового эффекта реакции сгорания смеси, но и характеру химического взаимодействия газов с частями порошка и колебаниями массы продуктов детонации. Поэтому точность дозирования газов при напылении должен быть достаточно высокой и составлять 3—4 %. Для доставки порошка в зону действия детонирующей смеси, использовали сжатый воздух

4) *Влияние дистанции напыления.* Расстояние от среза ствола детонационной пушки к напыляемой поверхности влияет на прочность сцепления частиц порошка с этой поверхностью. От расстояния напыления зависит, с какой скоростью частицы порошка будут встречаться с напыляемой поверхностью основы, и какой импульс они будут ей передавать.

При напылении покрытий на детонационной установке «Днепр-5 МА» на расстоянии 75 мм от среза сопла скорость частиц порошка может достигать 820—1000 м/с, а температура напыляемого порошка — выше 2000 °К. Если расстояние напыления будет слишком малым, то скорость частиц окажется большой, и они при встрече с напыляемой поверхностью под действием обратной ударной волны будут тормозиться и распыляться, что приведет к снижению адгезии и коэффициенту использования материала. Если же расстояние напыления будет слишком большим, то частицы материала потеряют свою скорость и температуру, еще не долетев к поверхности, и через недостаточное сцепление покрытия будет плохо держаться на поверхности образца.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Композиционные порошки ТБФМ с разным соотношением металлической и тугоплавкой составляющей представляют собой конгломераты (рис.1). По данным микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) каждая частица порошка ТБФМ содержит зерна диборида титана и сложного борида молибдена-титана-железа, а также металлическую фазу на основе железа.

Основные технологические характеристики порошков ТБФМ с 20, 40, 60, 80 мас.%(Fe-Mo) для напыления детонационных покрытий (гранулометрический состав, насыпная плотность, и текучесть) приведены в табл. 2.

В результате комплексных исследований ДГН порошков ТБФМ были выбраны оптимальные режимы напыления (табл. 3) состав рабочей смеси, дистанция напыления, частота выстрелов. Визуально оценивали качество поверхности покрытия на наличие трещин, отслоений и др. дефектов. При отсутствии дефектов изучали микроструктуру и фазовый состав покрытий.

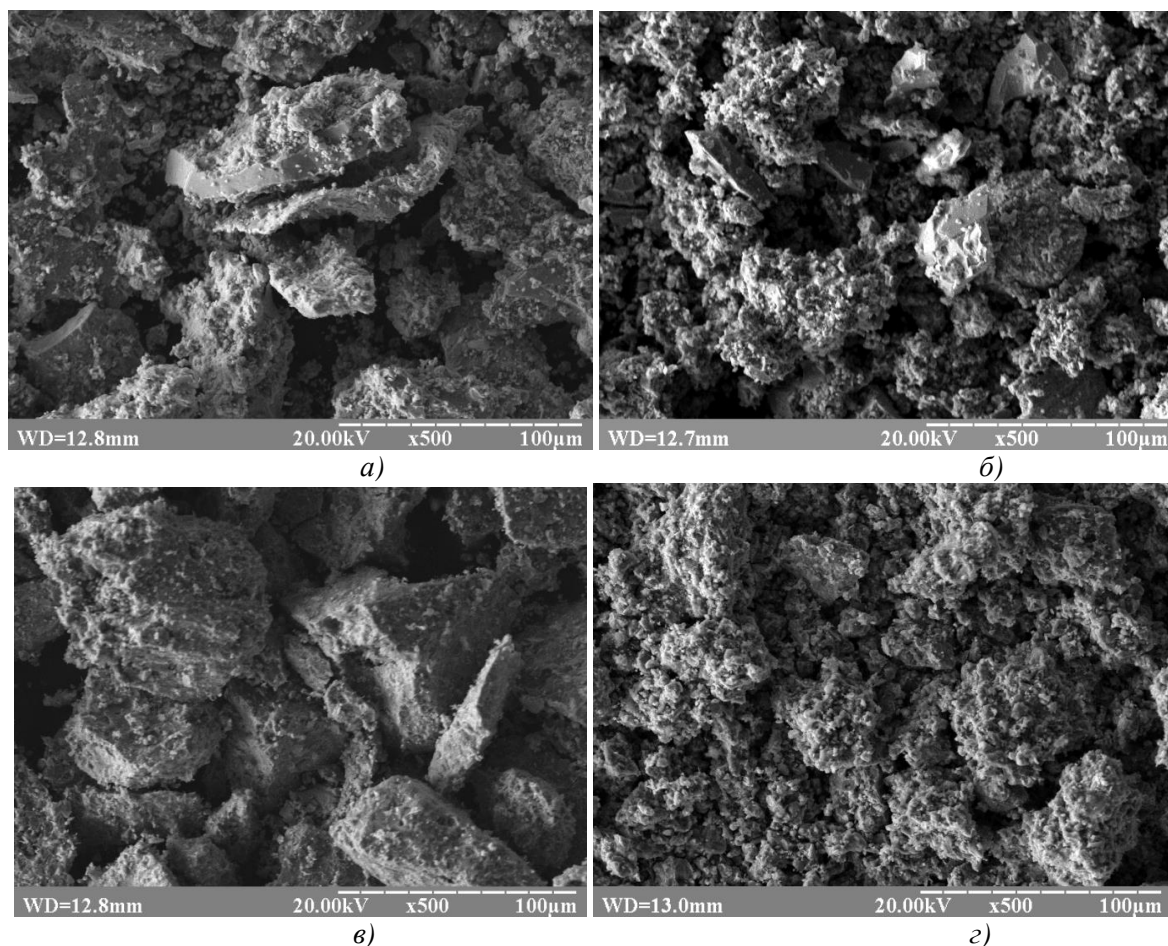


Рис. 1. Микроструктури частиц порошков: (а) ТБФМ-80, (б) ТБФМ-60, (в) ТБФМ-40, (г) ТБФМ-20

Таблица 2. Технологические характеристики композиционных порошков ТБФМ

Материал	Средний размер частиц порошка, мкм	Насыпная плотность, г/см ³	Текучесть, с
ТБФМ-80	55	2,475	25,7
ТБФМ-60	50	2,218	20,4
ТБФМ-40	47	1,958	15,4
ТБФМ-20	43	1,786	30,8

Таблица 3. Технологические параметры напыления композиционных порошков ТБФМ

Параметры напыления порошок	ТБФМ-80	ТБФМ-60	ТБФМ-40	ТБФМ-20
Расстояние напыления, (мм)	160	160	160	100
-воздух (продувка) (атм)	1,7	2,0	2,2	2,7
Расход газов, показания ротаметров	-	-	-	-
-ацетилен	20	30	30	40
-кислорода	40	70	70	75
-воздух (подача порошка)	30	25	15	25
Время напыления, сек.	20	25	25	30
Цикличность, Гц	4	4	4	4

По ранее приведенным режимам (табл.3) были получены детонационные покрытия ТБФМ толщиной от 350 до 600 мкм. Все полученные покрытия ТБФМ имеют высокую плотность – количество пор до 3%. Граница покрытие - основа ровная, без видимых дефектов (рис. 2, 4).

При нанесении композиционных порошков ТБФМ детонационным способом в покрытиях реализуется структурно-фазовый состав композиционных материалов ТБФМ. Это связано с тем, что при напылении конгломерированных порошков ТБФМ не происходит разделения компонентов из-за разного удельного веса и скорости, что способствует получению равномерной гетерофазной структуры детонационных покрытий. По данным химического и микрорентгеноспектрального анализа структура детонационных покрытий ТБФМ состоит из зерен диборида титана (черные зерна), сложных боридов титана, молибдена и железа (включения белого цвета) и металлической фазы, которая представляет собой твердый раствор молибдена в железе.

Толщина детонационного покрытия из композиционного порошка ТБФМ80 на стали составляет 500-600 мкм. Покрытие ТБФМ-80 (рис.2, а) имеет ярко-выраженную ламельную структуру. Это связано с тем, что частицы порошка ТБФМ80 из-за высокого содержания металлической фазы (80 мас.%) склонны к пластическому деформированию, ответственному за образование ламелей в процессе напыления покрытий. Гетерофазная структура покрытия ТБФМ80 представляет собой металлическую матрицу на основе железа (рис.2 б, табл. 4 – спектр 3), в которой равномерно распределены зерна диборида титана (рис.2 б, табл. 4 – спектр 4) и сложных боридов молибдена – железа – титана (рис.2 б, табл. 4 – спектр 2). Бориды молибдена – железа – титана (рис.2 б, табл. 4 – спектр 2), образовавшиеся во время спекания композиционного материала, имеют микротвердость $H_{\mu}=20-22$ ГПа и дополнительно упрочняют покрытие. Зерна TiB_2 имеют размер 3-5 мкм, что соответствует размеру частиц исходного порошка диборида титана. Микротвердость (H_{μ}) фазы на основе диборида титана составляет $H_{\mu}=30-33$ ГПа, металлической фазы – $H_{\mu}=5-6$ ГПа, стальной подложки – $H_{\mu}=2,5$ ГПа.

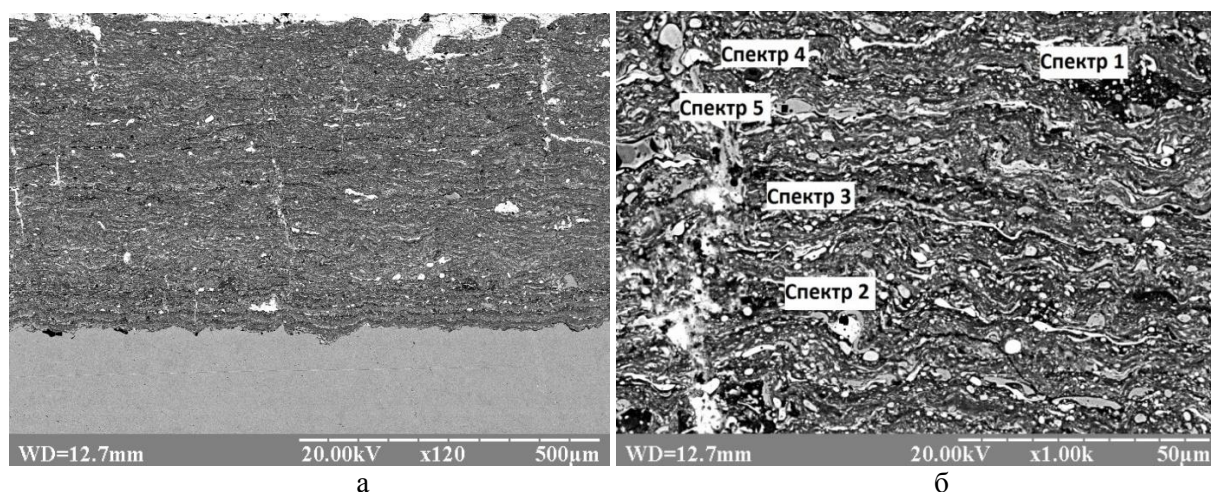


Рис. 2. Микроструктура покрытия из порошка ТБФМ-80

Таблица 4. Распределения компонентов в покрытии из композиционного порошка ТБФМ - 80

Спектр №	Форма	Микро- твердость H_{μ} , ГПа	Металлический состав фазы, мас. %		
			Ti	Fe	Mo
1	Темная фаза	-	23,1	71,5	5,4
2	Белые включения	20-22	6,8	33,2	60
3	Серая фаза	5-6	10,3	81,1	8,6
4	Темные включения	30-32	94,3	3,7	2
5	Серые включения	-	2,7	79,7	17,6

С уменьшением содержания в композиционном порошке ТБФМ металлической фазы с 80 до 20% структура детонационных покрытий переходит от дисперсно-упрочненного материала до металлокерамики, уменьшается количество ламелей (Рис. 2-4).

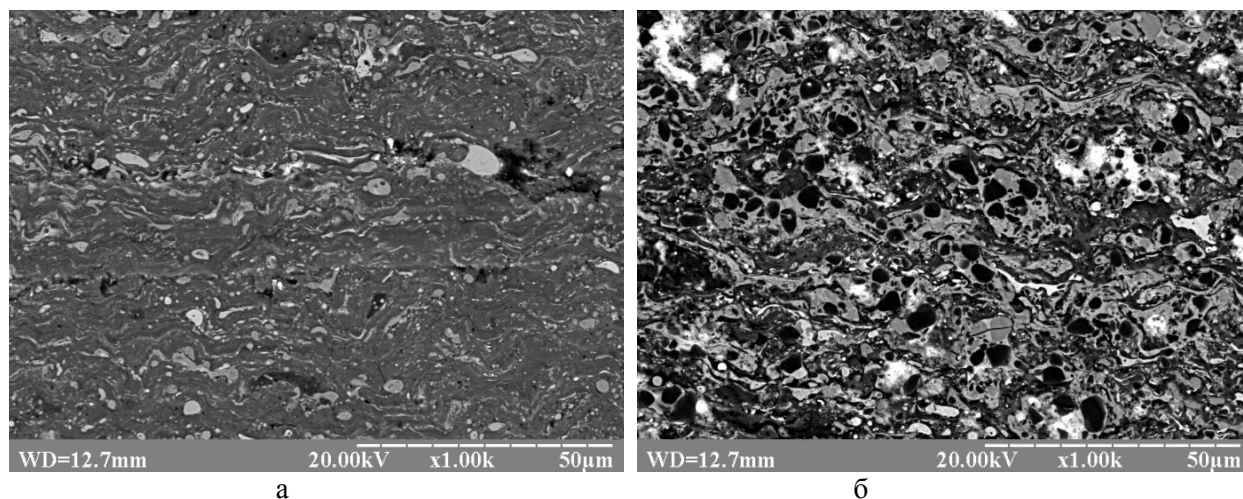


Рис. 3. Микроструктури покриттів із порошків ТБФМ; (а) ТБФМ-60, (б) ТБФМ-40

Толщина покриття ТБФМ-20 на сталі становить 350-370 мкм. В відповідності з даними МРСА основними фазами в структурі покриття ТБФМ-20 передположително являються диборид титана (рис.4 б, табл. 5 – спектр 2) $H_c = 30-32$ ГПа, складний розв'язок титана-железа- молибдена (рис.4 б, табл. 5 – спектр 3) $H_c = 4-7$ ГПа, а також комплексний борид молибдена-железа (рис.4 б, табл. 5 – спектр 1) $H_c = 12-16$ ГПа. Слідуеть отметить, что покритие ТБФМ20 характеризуется низкой когезией, что, вероятно, обусловлено недостаточным количеством металлической связи.

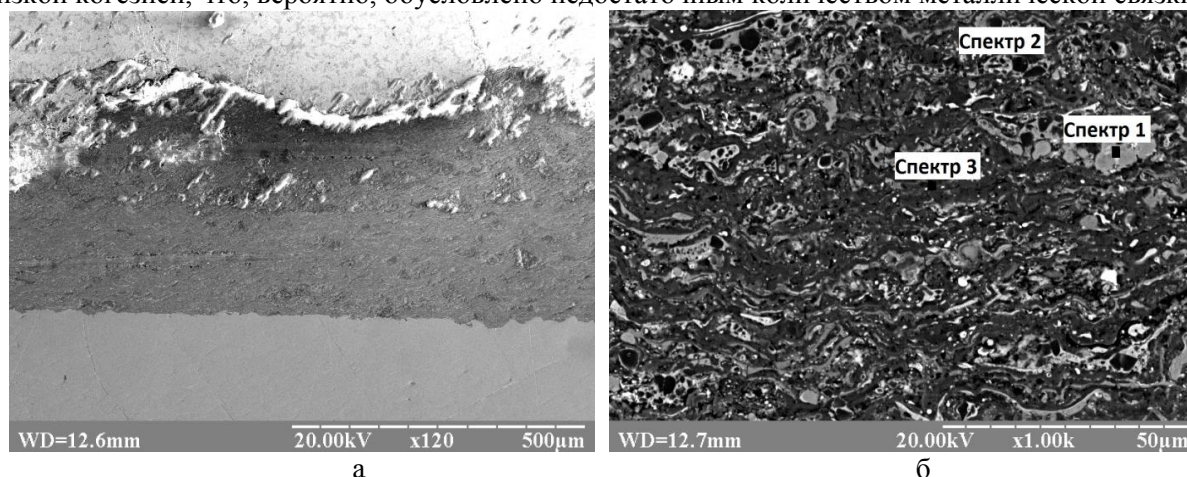


Рис. 4. Микроструктура покриттів із порошка ТБФМ-20 (а, б)

Таблиця 5. Розподілення компонентів в покритті із композиційного порошка ТБФМ-20

Спектр №	Форма	Микротвердість H_c , ГПа	Металічний склад фази, мас.%		
			Ti	Fe	Mo
1	Світло-сіра фаза	12-16	5,9	59,7	34,4
2	Темні включення	30-32	98,2	1,7	0,1
3	Темно-сіра фаза	4-7	73,9	14,5	11,6

В роботі дослідвали вплив кількості металічної зв'язки на износоустойчивість отриманих покриттів в умовах абразивного изнашивания. В качестве абразивной среды использовали порошок карбида кремния размером 0,5-1 мм. Виявлено, что найбільшими значеннями износа (26 мг) характеризуються детонаційні покриття із композиційного матеріала ТБФМ20. Вероятно, это связано с тем, что в структурі покриттів недостаточна металічна зв'язка, что приводит к хрупкости покриття и интенсивному выкрашиванию

отдельных зерен боридов при соударении с абразивными частицами. Детонационное покрытие ТБФМ40 имеет наименьшие значения износа (4 мг). С одной стороны, покрытие ТБФМ40 содержат значительное количество твердых зерен боридов, а с другой стороны - количества металлической фазы достаточно для того чтобы удерживать зерна тугоплавкой фазы в структуре покрытия. С дальнейшим увеличением количества металлической фазы в структуре детонационных покрытий ТБФМ возрастает их износ.

Выводы. В работе получены композиционные порошки ТБФМ системы $TiB_2-(Fe-13\text{мас.}\%Mo)$ для детонационно-газового напыления покрытий. Выявлено, что при детонационном напылении полученных композиционных порошков не происходит разделения компонентов, что способствует образованию равномерной мелкодисперсной структуры покрытий, подобной структуре композиционных материалов ТБФМ. Структура композиционных порошков и покрытий системы $TiB_2-(Fe-Mo)$ состоит из зерен диборида титана, сложных боридов титана, молибдена и железа и металлической фазы, которая представляет собой твердый раствор молибдена в железе. Детонационное покрытие ТБФМ40 является перспективным для упрочнения деталей машин и механизмов, работающих в условиях абразивного изнашивания.

1. А. П. Уманский, В. В. Акоюн, М.С. Стороженко, И.С. Марценюк. Формирование структурно-фазового состава композиционных материалов на основе диборида титана с железом молибденовой связкой- III-Я международная Самсоновская конференция 23 – 25 мая 2012 г. Киев, Украина.
2. Ю.С. Борисов. Газотермическое покрытие из порошковых материалов. / Ю.С. Борисов, Ю.А. Харламов, С.Л. Сидоренко, Е.Н. Ардртовская. – Киев « Наукова думка » 1987. – 550 с.
3. О. П. Уманський, В. В. Акоюн, М. С. Стороженко. Дослідження закономірностей змочування та контактної взаємодії в системах $TiB_2-(Fe-Mo)$ – Адгезія расплавів і пайка матеріалів 2011, № 44.
4. Витязь П.А. Основы нанесения износостойких, коррозионно стойких и теплозащитных покрытий. / П.А. Витязь, А.Ф. Ильюшенко, А.И. Шевцов. – Мн.: Бел. Наука, 2006. – 363 с.
5. Уманский А.П., Акоюн В.В., Стороженко М.С., Марценюк И.С. Формирование износостойких ЭИЛ покрытий системы $TiB_2-(Fe-13\%Mo)$. Седьмая международная конференция «материалы и покрытия в экстремальных условиях» 24–28 сентября 2012 г. Кацивели, Крым, Украина.
6. ГОСТ 18318-94 - Порошки металлические. Определение размера частиц сухим просеиванием. - ИПК Издательство стандартов 1996.
7. ГОСТ 19440-94. - Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки - ИПК Издательство стандартов 1996.
8. ГОСТ 20899-98. - Порошки металлические. Определение текучести с помощью калиброванной воронки (прибора Холла) - ИПК Издательство стандартов 2001.

Стаття надійшла до редакції 27.04.2013.