

УДК 621.793.6:621.785.5

Д-р техн. наук Б. П. Серета<sup>1</sup>, И. В. Палехова<sup>2</sup><sup>1</sup>Запорожская государственная инженерная академия, <sup>2</sup>ООО НПФ «Днепростар»; г. Запорожье

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТИТАНА ПРИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЯХ

*Рассмотрена газотранспортная СВС-технология получения многокомпонентных титановых покрытий. Исследованы механизмы их формирования. Установлена роль активаторов в процессе диффузионного насыщения, а также зависимость толщины покрытий от технологических параметров процесса. Показаны результаты исследований структуры и свойств комплексных титановых покрытий, полученных в условиях СВС в различных составах реакционных смесей. Приведен сравнительный анализ эксплуатационных характеристик СВС-покрытий и диффузионных покрытий.*

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, газотранспортная технология, газотранспортные химические реакции, тепловое самовоспламенение, комплексные титановые покрытия, диффузионное насыщение.

### Введение

Для деталей машин, оборудования, инструмента, работающих в сложных условиях эксплуатации, большое значение имеют свойства поверхностного слоя. В большинстве случаев для поверхностного упрочнения применяют различные методы химико-термической обработки (ХТО).

Одним из эффективных методов ХТО, позволяющим улучшить коррозионную, износостойкость, жаростойкость стальных изделий, является совместное насыщение титаном и алюминием из порошковых сред. При этом содержание основных насыщающих элементов в порошковой смеси достигает 80 %, а продолжительность процесса варьируется от 4 до 12 часов [1–5]. Такая длительная высокотемпературная изотермическая выдержка может привести к перегреву стальных изделий, что значительно ухудшает структуру и механические свойства деталей, недостатками процессов традиционной химико-термической обработки является также их высокая энергоемкость, что приводит к повышению себестоимости изделий.

В связи с этим, актуально применение технологий, позволяющих получать покрытия при ограниченном или минимальном времени их формирования, а также снизить процентное содержание насыщающих элементов в смесях при сохранении эксплуатационных свойств покрытий

Одной из таких технологий является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), совмещенный с химическими газотранспортными реакциями [6–10].

СВС представляет собой высокоинтенсивное экзотермическое взаимодействие химических элементов в конденсированной фазе, способное к самопроизволь-

ному распространению в виде волны горения. Процесс может осуществляться в режиме горения или теплового воспламенения и характеризуется интенсивным нанесением покрытий благодаря наличию градиента температур в системе изделие – порошковая среда.

Эффективность обработки определяется временными параметрами процесса и теплофизическими характеристиками СВС-смесей. Поэтому представляет интерес поиск механизма воздействия на протекание процессов теплового воспламенения.

Целью настоящей работы является разработка оптимальных составов порошковых СВС-смесей для нанесения титаноалитированных покрытий в режиме теплового самовоспламенения, изучение влияния добавок катализаторов на теплофизические свойства СВС-смесей и протекание процесса диффузионного насыщения в нестационарных температурных условиях. Сравнительный анализ технологических параметров СВС-процесса, структуры, фазового, химического состава и свойств покрытий, полученных в СВС-смесях без добавок металлов-активаторов и с ними, а также оценка качества формирующихся покрытий.

### Материалы и методика исследования

Для нанесения покрытий использовали образцы из железа технической чистоты и сталей массового назначения (сталь 20, сталь 45, У8).

Химико-термическую обработку осуществляли в реакторе открытого типа ( $P = 10^5$  Па) в рабочем интервале температур 950–1200 °С и продолжительности изотермической выдержки 30ч60 минут. Для приготовления реакционных СВС-смесей использовали порошки оксидов хрома и алюминия, титана, алюминия, меди технической чистоты, металлического йода дисперсностью 200–350 мкм.

Нанесение покрытий проводили в режиме теплового самовоспламенения СВС-процесса.

Подготовка поверхности образцов включала последовательные стадии шлифовки, полировки и обезжиривания в ацетоне.

Инициирование процесса насыщения осуществляли путем предварительного нагрева в печи сопротивления до температуры начала самовоспламенения (скорость нагрева –  $0,5^\circ\text{C}/\text{c}$ ).

Температуры СВС-смеси контролировали хромель-алюмелевой термопарой в защитном чехле, введенной непосредственно в объем шихты, и подключенной к потенциометру серии КСП.

Толщину упрочненных слоев исследовали на световом микроскопе «Neophot-21» при увеличении  $\times 150$ . Микроструктуру выявляли методом травления в 3 % спиртовом растворе пикриновой кислоты (ТУ 6-09-08-317-80). Для выявления границ зерен феррита использовали 4 % спиртовый раствор азотной кислоты [11].

Анализ фазового состава покрытий осуществлялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М.

Исследование элементного состава проводили методом микрорентгеноспектрального анализа с применением микроанализатора JEOL «Superprob-733». Локальность анализа  $1\text{ мкм}^2$ , глубина анализа  $\sim 1\text{ мкм}$ .

Микротвердость покрытий определяли на приборе ПМТ-3. Коррозионную стойкость образцов с покрытиями оценивали в 10 %-ном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре  $20^\circ\text{C}$ .

Для расчета равновесного состава продуктов системы был использованы прикладные пакеты программ «АСТРА.4» и REcalc [12].

### Теория и анализ полученных результатов

Анализ реакций, происходящих при воспламенении СВС- смеси, а также результатов экспериментов и металлографических исследований позволили определить механизм образования комплексных покрытий на основе титана.

Теплофизически процесс образования покрытий в режиме теплового самовоспламенения можно разделить на пять последовательных стадий:

- 1 – инертный прогрев реакционной смеси до температуры воспламенения;
- 2 – тепловое самовоспламенение;
- 3 – прогрев изделий;
- 4 – изотермическая выдержка;
- 5 – охлаждение.

Продолжительность первой стадии в значительной степени зависит от состава смеси и ее тепловых характеристик. Поэтому введение в состав реакционных смесей веществ, обладающих высокими показателями теплопроводности позволяет интенсифицировать процесс самовоспламенения, а именно снизить температуру начала воспламенения  $t_*$  на  $50\text{--}100^\circ\text{C}$  (при введении дополнительно  $5\text{--}8\%$  Cu) и значительно увеличить скорость прогрева шихты с  $0,86^\circ\text{C}/\text{c}$  до  $4,16^\circ\text{C}/\text{c}$  по сравне-

нию с СВС-смесями без добавок медного катализатора (рис. 1). Аналогичным образом влияет на основные характеристики процесса теплового самовоспламенения ( $t_*$  и  $t_m$ ) увеличение в шихте концентрации активной экзотермической составляющей  $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$  и газотранспортного агента  $\text{I}_2$ .

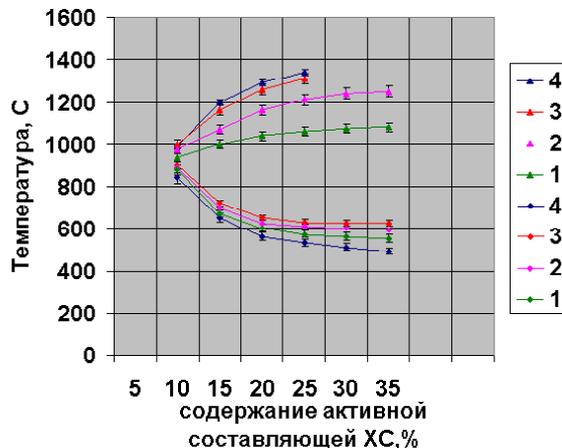


Рис. 1. Зависимость температур воспламенения  $T_*$  и максимальной температуры  $T_m$  от содержания в реакционной смеси активной составляющей, алюминия и меди в системе  $b(\text{Cr}_2\text{O}_3+2\text{Al})+n\text{Ti}+k\text{Al}+l\text{Cu}+m\text{Al}_2\text{O}_3+f\text{I}_2$ . 1-1' -  $k=5\%$ ; 2-2' -  $k=10\%$ ; 3-3' -  $k=15\%$ ; 4-4' -  $k=10\%$ ,  $l=8\%$ .  $\Delta$  -  $T_m$ ;  $\diamond$  -  $T_*$

На стадии инертного прогрева происходит испарение и распад используемых газотранспортных носителей по реакции:



На данной стадии диффузионный слой еще не формируется.

На второй стадии (теплового самовоспламенения) протекает основная экзотермическая реакция восстановления оксида хрома:



Температура в реакторе резко повышается до максимальной температуры процесса  $t_m$ . Происходит образование газообразных соединений и перенос основных насыщающих элементов к подложке:

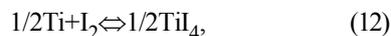
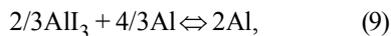


где М – наносимый элемент, Гn – галоген, МГm – летучий галогенид.

При этом необходимо, чтобы транспортируемый элемент и подложка находились в разных температурных зонах.

Присутствие в газовой фазе как I, так и  $\text{I}_2$  свидетельствует о протекании в исследуемом диапазоне температур следующих химических транспортных реакций:





Термодинамически более вероятны реакции взаимодействия элементов системы с йодом в атомарном состоянии.

Также на стадии теплового самовоспламенения для СВС- составов, содержащих добавки порошка меди, при достижении максимальных температур, возможен жидкостный механизм транспорта насыщающих элементов в диффузионную зону (титан и алюминий растворяются в меди и переносятся к подложке).

Экспериментально установлено, что максимальная концентрация порошка меди в СВС-шихте не должна превышать 7–8 %, так как ее рост приводит к резкому увеличению максимальной температуры воспламенения  $t_m$ , что приведет к перегреву металла основы и снижению ее физико-механических свойств, а также к спеканию шихты и, следовательно, уменьшению ее газопроницаемости для составляющих газовой фазы.

На поверхности внесенных в порошок систему стальных изделий на этой стадии возможно протекание гетерогенных реакций обмена с железом подложки.

На третьей стадии (прогрева изделий) происходит выравнивание температуры по объему реактора. Температура процесса снижается до расчетной температуры насыщения. Начинается формирование покрытия.

На стадии изотермической выдержки происходит диффузионный рост покрытия. Протекают процессы, аналогичные диффузионному насыщению в стационарных условиях.

На стадии охлаждения формирование диффузионных слоев происходит менее интенсивно, что объясняется уменьшением коэффициентов диффузии насыщающих элементов.

Размер зерен покрытия зависит от скорости охлаждения. Исследования показывают, что максимальная скорость роста покрытий наблюдается на начальных этапах СВС-процесса. Это может объясняться тем, что аустенит, образующийся при резком повышении температуры на стадии теплового самовоспламенения характеризуется высокой плотностью дислокаций. В связи с чем его диффузионная восприимчивость увеличивается.

Регулируя температурные условия процесса, можно управлять как скоростью роста слоев, так и их структурой.

На толщину формирующихся покрытий влияют состав шихты, продолжительность и температура изотермической выдержки, а также химический состав подложки.

На рисунках 2, 3 представлены зависимости толщин комплексных титановых покрытий, полученных на технически чистом железе и углеродистых сталях 20, 45, У8 в системах Ti-Al и Ti-Al-Cu от температуры насыщения ( $t_n$ ) и продолжительности изотермической выдержки ( $\tau$ ). Увеличение этих параметров приводит к росту толщины диффузионного слоя. С увеличением концентрации углерода в подложке, толщина покрытия уменьшается.

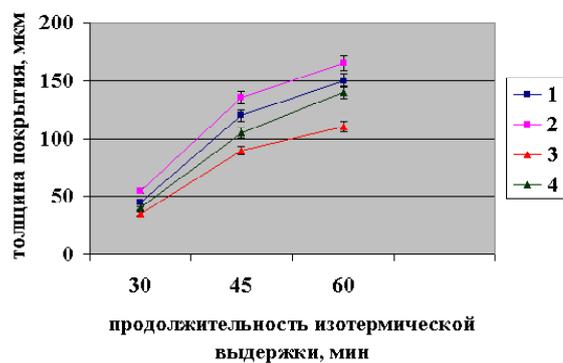


Рис. 2. Влияние продолжительности изотермической выдержки на толщину титаноалитированных слоев, полученных на технически чистом железе (графики 1, 2) и стали 20 (графики 3, 4) в режиме теплового самовоспламенения при температуре насыщения  $t_n = 1000$  °C.

1, 3 – насыщение в составе  $b(\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}) + n \text{Ti} + k \text{Al} + m \text{Al}_2\text{O}_3 + f \text{I}_2$ ; 2, 4 – насыщение в составе  $b(\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}) + n \text{Ti} + k \text{Al} + l \text{Cu} + m \text{Al}_2\text{O}_3 + f \text{I}_2$

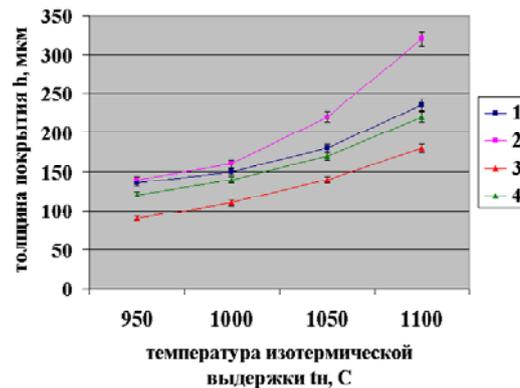


Рис. 3. Влияние температуры изотермической выдержки на толщину титаноалитированных слоев, полученных на технически чистом железе (графики 1, 2) и стали 20 (графики 3, 4) в режиме теплового самовоспламенения. Продолжительность изотермической выдержки  $t_b = 60$  мин.

1, 3 – насыщение в составе  $b(\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}) + n \text{Ti} + k \text{Al} + m \text{Al}_2\text{O}_3 + f \text{I}_2$ ; 2, 4 – насыщение в составе  $b(\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}) + n \text{Ti} + k \text{Al} + l \text{Cu} + m \text{Al}_2\text{O}_3 + f \text{I}_2$

По результатам рентгеноструктурного и металлографического анализов установлено, что полученные покрытия имеют многофазное строение (рис. 4): на поверхности технически чистого железа и углеродистых сталей образуется слой алюминида  $Fe_2Al_3$ , твердых растворов  $FeAl$ ,  $Fe_3Al$ , легированных титаном и зона твердого раствора  $Ti$  и  $Al$  в  $\alpha$ - $Fe$ . При насыщении в СВС-смесях, содержащих дополнительно порошок меди, также возможно образование алюминида меди  $Cu_3Al_4$ .

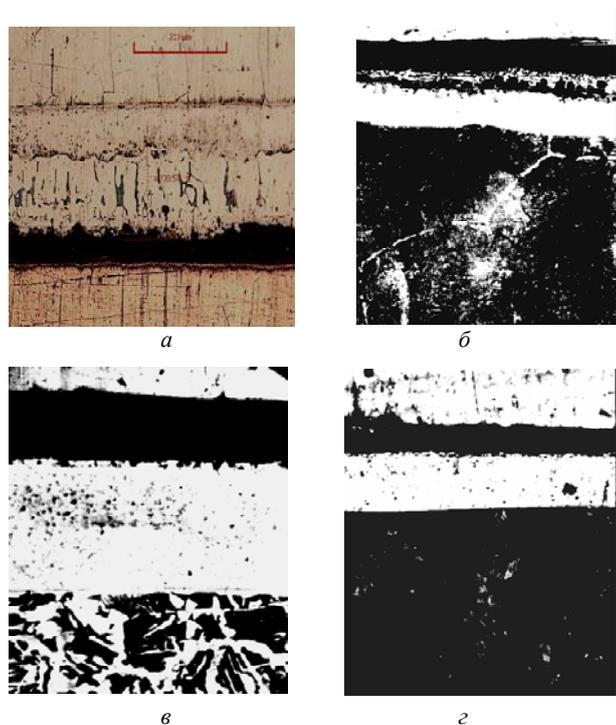


Рис. 4. Микроструктуры титаноалитированных покрытий: а – технически чистое железо ( $\times 145$ ); б – сталь 20 ( $\times 125$ ); в – сталь 45 ( $\times 125$ ); з – У8 ( $\times 100$ )

Такой фазовый состав объясняется тем, что алюминий и медь при температуре химико-термической обработки находятся в жидком состоянии и диффундируют в подложку активнее, чем титан.

При диффузии некарбидообразующего элемента в  $\gamma$ -железе после достижения предела растворимости происходит превращение  $\gamma \rightarrow \alpha$ . В  $\alpha$ -железе растворимость углерода незначительна, что вызывает его отгеснение вглубь подложки. Это приводит к формированию зоны с повышенным содержанием углерода под покрытием на образцах углеродистых сталей [13].

От содержания основных насыщающих элементов в шихте зависит как общая толщина покрытия, так и толщина зон отдельных фаз. С увеличением концентрации титана и алюминия общая толщина покрытия растет.

Диаграммы распределения микротвердостей по толщине покрытий, полученных при насыщении в составах  $Cr_2O_3$ - $Ti$ - $Al$ - $Al_2O_3$ - $I_2$  и  $Cr_2O_3$ - $Ti$ - $Al$ - $Cu$ - $Al_2O_3$ - $I_2$  на образцах из железа технической чистоты (рис. 5) пока-

зало увеличение микротвердости поверхностного слоя до 3200 и 4000 МПа по сравнению с микротвердостью основы 1100–1200 МПа.

Для оценки эффективности газотранспортных СВС-технологий для нанесения многокомпонентных титановых покрытий на железо-углеродистых сплавах, представляет интерес сравнительный анализ защитных свойств СВС-покрытий, полученных в различных составах насыщающих смесей и аналогичных покрытий, полученных методом традиционной химико-термической обработки.

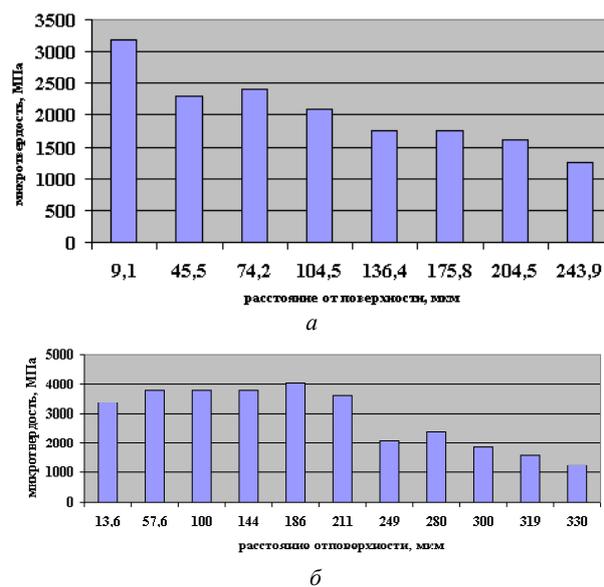


Рис. 5. Диаграммы распределения микротвердости по толщине покрытий, полученных в различных составах, на образцах из технически чистого железа: а – состав реакционной смеси б ( $Cr_2O_3+2Al$ )+n  $Ti+k Al+m Al_2O_3+f I_2$ ; б – состав реакционной смеси б ( $Cr_2O_3+2Al$ )+n  $Ti+k Al+l Cu+m Al_2O_3+f I_2$

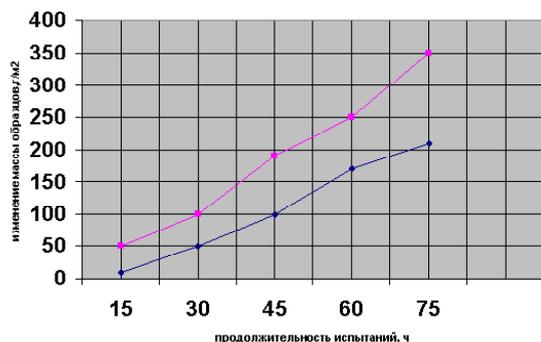
В работе исследовалась коррозионная стойкость титано-алитированных СВС-покрытий, наносимых при изотермической выдержке 60 минут и диффузионных аналогов (такой же толщины), формирующихся при продолжительности обработки 4 часа.

Испытания показали (рис. 6), что коррозионная стойкость СВС-покрытий в 1,6–1,7 раза выше, чем покрытий, полученных в результате диффузионного насыщения. Это может быть обусловлено микролегированием зерен покрытия (как границ, так и тела зерна) алюминием и хромом при СВС-процессе.

## Выводы

1. Газотранспортная СВС-технология является эффективным способом нанесения комплексных покрытий на основе титана, обеспечивает высокую стабильность результатов обработки при ограниченной продолжительности процесса.

2. Для интенсификации процессов диффузионного насыщения и снижения энергозатрат на стадии инерт-



**Рис. 6.** Изменение массы образцов стали 20 с титаноалитированным покрытием в зависимости от времени испытаний в 10 % -ном растворе  $\text{HNO}_3$ :

- ◇ – образцы с титаноалитированным СВС-покрытием
- – образцы с титаноалитированным покрытием, полученным методом диффузионного насыщения

ного прогрева, может быть рекомендовано введение в состав реакционных смесей металлов-катализаторов.

3. Титаноалитированные стали с СВС-покрытиями по сравнению с диффузионными аналогами обладают улучшенными эксплуатационными свойствами при снижении продолжительности обработки в 4 раза.

#### Список литературы

1. Диффузионные карбидные покрытия на стали / [Земсков Г. В., Коган Р. Л., Миллюхина Л. В. и др.] // Защитные покрытия на металлах. – К. : Наукова думка. – Вып. 6. – 1972. – 58 с.
2. Ворошнин Л. Г. Антикоррозионные диффузионные покрытия / Ворошнин Л. Г. – Минск : Наука и техника, 1981 – 296 с.

3. Полевой С. Н. Упрочнение машиностроительных материалов : справочник / Полевой С. Н., Евдокимов В. Д. ; 2 изд., перераб. и доп. – М. : Машиностроение, 1994 – 496 с.
4. Многокомпонентные диффузионные покрытия / [Ляхович Л. С., Ворошнин Л. Г., Панич Г. Г., Щербаков Э. Д.] – Минск : Наука и техника, 1974 – 236 с.
5. Химико-термическая обработка металлов и сплавов : справочник / под ред. Ляховича Л.С. – М. : Metallurgiya, 1981. – 424 с.
6. Мержанов А. Г. Процессы горения и синтез материалов / Мержанов А. Г. Черногловка : ИСМАН, 1998. – 512 с.
7. Grigor'ev Y.M. SHS coatings / Grigor'ev Y.M., Merzhanov A.G. / Int. J. of SHS, 1992, Vol. 1, N 4. –P. 600–639.
8. Коган Я. Д. Высокоинтенсивный способ получения покрытий в условиях СВС / Коган Я.Д., Серeda Б.П., Штесель Э.А. // Металловедение и термическая обработка металлов, 1991. – № 6. – С. 39–40.
9. Серeda Б. П. Получение защитных покрытий в условиях СВС / Серeda Б. П. // Новые материалы и технологии. – Бельфорте : НИИФ, 1991. – 278 с.
10. Шефер Г. Химические транспортные реакции / Шефер Г. – М. : Мир, 1964. – 189 с.
11. Беккерт М. Справочник по металлографическому травлению / Беккерт М., Клемм Х. – М. : Металлургия, 1979. – 336 с.
12. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / [Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Р. К. и др.]. – М. : Наука, 1982. – 263 с.
13. Шатинский В. Ф. Защитные диффузионные покрытия / Шатинский В.Ф., Нестеренко А.И. – Киев : Наук. думка, 1988. – 272 с.

Одержано 15.09.2014

#### Серeda Б.П., Палехова І.В. Отримання композиційних захисних покриттів на основі титану при нестаціонарних температурних умовах

*Розглянуто газотранспортну СВС-технологію отримання багатоконпонентних титанових покриттів. Досліджені механізми їх формування. Встановлено роль активаторів у процесі дифузійного насичення, а також залежність товщини покриттів від технологічних параметрів процесу. Показані результати досліджень структури і властивостей комплексних титанових покриттів, отриманих в умовах СВС, у різних складах реакційних сумішей. Наведений порівняльний аналіз експлуатаційних характеристик СВС-покриттів і дифузійних покриттів.*

**Ключові слова:** самопоширений високотемпературний синтез, газотранспортна технологія, газотранспортні хімічні реакції, теплове самозапалення, комплексні титанові покриття, дифузійне насичення.

#### *Sereda B., Palekhova I. Preparation of composite coatings based on titanium under unsteady temperature conditions*

*Gas-transport SHS- technology of multicomponent titanic coatings is considered. The mechanisms of their formation are investigated. The role of activators in the process of diffusive saturation, and also dependence of coatings thickness on technological parameters of process are established. The results of researches of structure and properties of the complex titanic coatings got in the conditions of SHS in different compositions of reactionary mixtures are shown. A comparative analysis over of operating characteristics of the SHS-coatings and diffusive coatings is given.*

**Key words:** self-propagating high-temperature synthesis (SHS), gas-transport technology, gas-transport chemical reactions, thermal spontaneous ignition, complex titanic coatings, diffusive satiation.