

**Б.П. СЕРЕДА**, д.т.н., профессор  
**И.В. ПАЛЕХОВА**, инженер  
**И.В. КРУГЛЯК**, к.т.н., доцент

Днепропетровский государственный технический университет, г. Каменское

## Оптимизация технологии получения многокомпонентных покрытий на основе титана в условиях СВС

Рассмотрена газотранспортная СВС-технология получения многокомпонентных титановых покрытий в режиме теплового самовоспламенения на техническом железе и углеродистых сталях. Исследованы закономерности и механизмы их формирования. Экспериментально установлена роль активаторов в процессе диффузионного насыщения, а также зависимость толщины покрытий от технологических параметров процесса (температуры и продолжительности изотермической выдержки). С помощью методов математического моделирования разработаны оптимальные составы СВС-смесей для нанесения комплексных покрытий. Изучено влияние составов реакционных смесей на свойства полученных покрытий. Показаны результаты исследований структуры и свойств комплексных титановых покрытий, полученных в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в различных составах реакционных смесей. Приведен сравнительный анализ эксплуатационных характеристик СВС-покрытий и диффузионных покрытий, полученных методом химико-термической обработки.

Gas-transport SHS- technology of receipt of multicomponent titanic coverings is considered in the mode of thermal spontaneous combustion on technical iron and carbon steels. Conformities to law and mechanisms of their forming are investigational. The role of activators in the process of diffusive saturation, and also dependence of thickness of coverings is experimentally set from the technological parameters of process (temperatures and durations of isothermal self-control). Influence of compositions of reactionary mixtures is studied on properties of the got coverings. The results of researches of structure and properties of the complex titanic coverings got in in the conditions of self-propagating high temperature synthesis in different compositions of reactionary mixtures are shown. A comparative analysis over of operating descriptions of the SHS-coverings and diffusive coverings, got the method of chemical-thermal treatment, is brought.

### Постановка проблемы

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 энергоёмкость, 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 самопроизвольному 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.

### Цель работы

Целью данной 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 исследований.

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 30–60 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°C/с).

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  $\mu\text{м}^2$ , глубина анализа ~ 1  $\mu\text{м}$ .

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

Для расчета равновесного состава продуктов

системы был использованы прикладные пакеты программ "АСТРА.4" и Recalc [12]. При разработке составов порошковых реакционных СВС-смесей, обеспечивающих высокую износостойкость, использовали методы математического планирования эксперимента с реализацией полного факторного анализа по плану  $2^3$  и дробного факторного эксперимента  $2^{4-1}$ .

Выбор оптимального состава смеси для проведения СВС — процессов в условиях теплового самовоспламенения проводили на основании результатов исследований тепловой картины СВС процесса и физико-механических свойств защитных покрытий (в качестве функций отклика была выбрана коррозионная стойкость покрытий).

Параметры оптимизации:

$Y_1$  — показатели коррозионной стойкости,  $\tau_{\text{исп.}}$  - 75ч, для системы Ti-Al;

$Y_2$  — показатели коррозионной стойкости,  $\tau_{\text{исп.}}$  - 75ч, для системы Ti-Al-Cu;

В качестве независимых переменных были выбраны: содержание в СВС-смеси хромистой составляющей, титана, алюминия, меди. В качестве исходного материала была выбрана сталь 45. Активатором процесса является  $\text{J}_2$  для всех систем.

Расчетные уровни интервалов варьирования, характер их изменений и схемы кодирования представлены в таблицах 1 и 2. Введение в смесь больше 5% газотранспортного агента приводит к сильному растравливанню поверхности образца, менее 1% не активизирует протекание всех газотранспортных реакций.

Таблица 1. Исследуемые факторы для системы титан-алюминий

Характеристика	Факторы		
	В составе Al %, мас.	В составе Ti %, мас.	В составе XC %, мас.
Код	$X_1$	$X_4$	$X_3$
Основной уровень	10	20	20
Интервал варьирования	5	5	5
Нижний уровень	5	15	15
Верхний уровень	15	25	25

Таблица 2. Исследуемые факторы для системы титан-алюминий-медь

Характеристика	Факторы			
	В составе Al %, мас.	В составе Ti %, мас.	В составе Cu %, мас.	В составе XC %, мас.
Код	$X_1$	$X_2$	$X_4$	$X_3$
Основной уровень	10	20	8	20
Интервал варьирования	5	5	3	5
Нижний уровень	5	15	5	15
Верхний уровень	15	25	11	25

Для получения стопроцентного состава порошковых СВС-смесей в качестве конечного продукта использовался  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Результатом эксперимента должна стать математическая зависимость между исследуемыми характеристиками в виде функциональной связи:

$$y=f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_m). \tag{1}$$

В результате регрессивного анализа, были получены ряд уравнений, показывающие зависимость коррозионной стойкости защитных покрытий от режима теп-

лового самовоспламенения и содержания легирующих элементов.

Численные значения коэффициентов регрессии и их значимость, определенные с учетом различия дисперсий для каждой функции отклика, а также проверка значимости по критерию Стьюдента и оценка адекватности модели по критерию Фишера.

Для оценки адекватности уравнений был проведен расчет по полученным уравнениям регрессии для оптимального режима теплового самовоспламенения.

Результаты расчетов были сопоставлены с экспериментальными исследованиями.

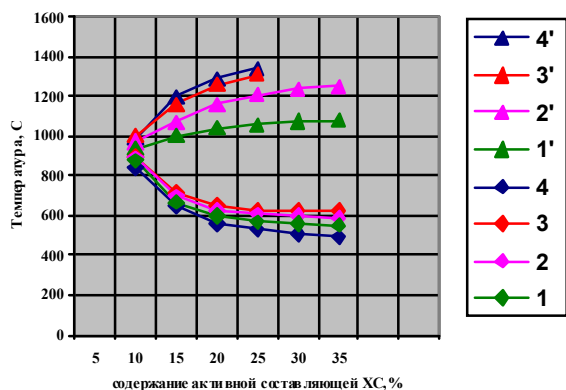
#### Результаты исследований и их обсуждение

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. теплое 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 50–100 °С (при введении дополнительно 5–8% Cu) и значительно увеличить скорость прогрева шихты с 0,86 °С/с до 4,16 °С/с по сравнению с СВС-смесью без добавок медного катализатора (рис.1).



1-1' -  $k=5\%$ ; 2-2' -  $k=10\%$ ; 3-3' -  $k=15\%$ ;  
4-4' -  $k=10\%$ ,  $l=8\%$   $\Delta$  -  $T_m$ ;  $\diamond$  -  $T_*$

Рис. 1. Зависимость температур воспламенения  $T_*$  и максимальной температуры  $T_m$  от содержания в реакционной смеси активной составляющей, алюминия и меди в системе  $b(Cr_2O_3+2Al)+n Ti+k Al+l Cu+m Al_2O_3+f I_2$ .

Аналогичным образом влияет на основные характеристики процесса теплового самовоспламенения ( $t_*$  и  $t_m$ ) увеличение в шихте концентрации активной экзотермической составляющей  $Cr_2O_3+Al$  и газотранспортного агента  $I_2$ .

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

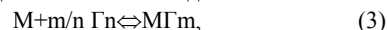


На данной стадии диффузионный слой еще не формируется.

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



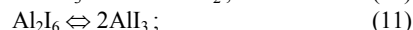
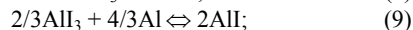
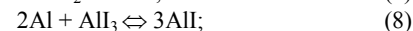
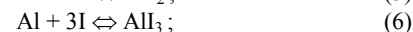
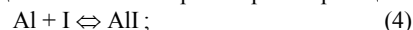
Температура в реакторе резко повышается до максимальной температуры процесса  $t_m$ . Происходит образование газообразных соединений и перенос основных насыщающих элементов к подложке:



где  $M$  — наносимый элемент,  $G_n$  — галоген,  $MG_m$  — летучий галогенид.

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

Присутствие в газовой фазе как  $I$ , так и  $I_2$  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 порошковую 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.

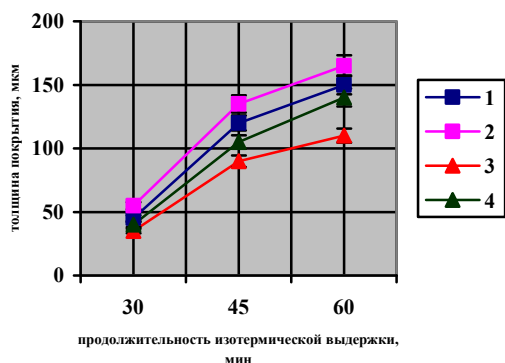
На стадии охлаждения формирование диффузионных слоев происходит менее интенсивно, что объяс-

няется 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.



1,3 – насыщение в составе  $b (Cr_2O_3+2Al)+n Ti+k Al+m Al_2O_3+f I_2$

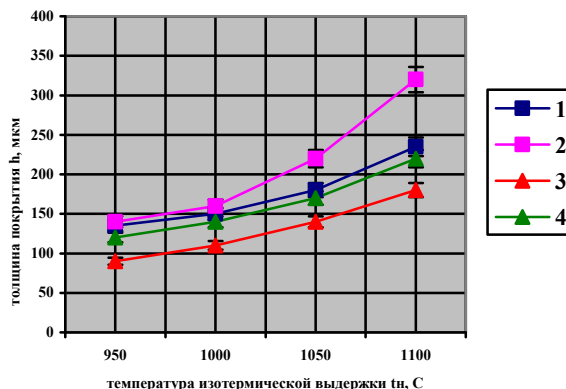
2,4 – насыщение в составе  $b (Cr_2O_3+2Al)+n Ti+k Al+l Cu+m Al_2O_3+f I_2$

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  $t_n=1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

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.

По результатам рентгеноструктурного и металлографического анализов установлено, что полученные покрытия имеют многофазное строение: на поверхности технического чистого железа и углеродистых сталей образуется слой алюминидов  $Fe_2Al_5$ , твердых растворов  $FeAl$ ,  $Fe_3Al$ , легированных титаном и зона твердого раствора Ti и Al в  $\alpha$ -Fe.

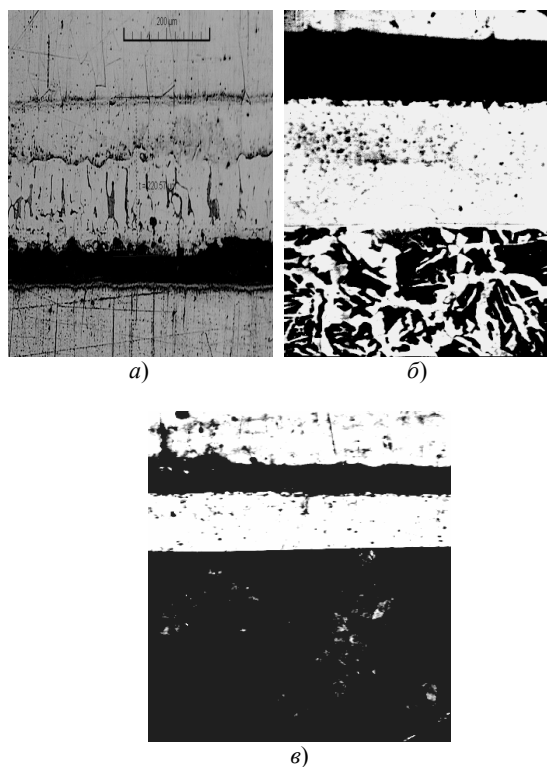
При насыщении в СВС-смесях, содержащих дополнительно порошок меди, также возможно образование алюминидов меди  $Cu_3Al_4$  (рис.4).



1,3 – насыщение в составе  $b (Cr_2O_3+2Al)+n Ti+k Al+m Al_2O_3+f I_2$

2,4 – насыщение в составе  $b (Cr_2O_3+2Al)+n Ti+k Al+l Cu+m Al_2O_3+f I_2$

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  $\tau_b=60$  мин



а – технически чистое железо ( $\times 145$ );  
 б – сталь 45 ( $\times 125$ );  
 в – У8 ( $\times 100$ ).

Рис. 4. Микроструктуры титаноалитированных покрытий

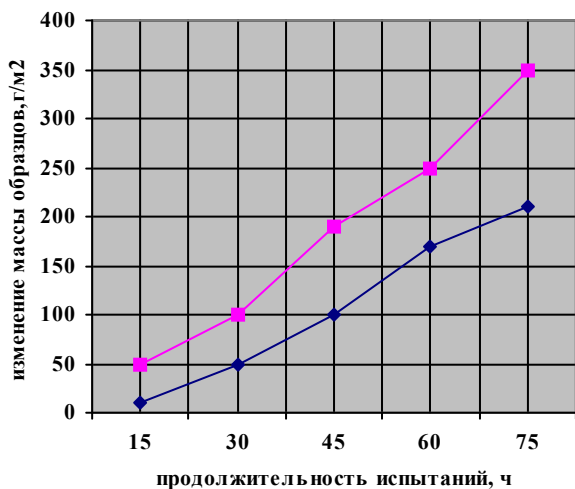
Такой фазовый состав объясняется тем, что алюминий и медь при температуре химико-термической обработки находятся в жидком состоянии и диффундируют в подложку активнее, чем титан.

При диффузии некарбидо-образующего 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 растёт.

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.

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.



◇ — образцы с титано-алитированным СВС-покрытием  
 □ — образцы с титано-алитированным покрытием, полученным методом диффузионного насыщения

Рис.5. Изменение массы образцов стали 20 с титано-алитированным покрытием в зависимости от времени испытаний в 10% растворе  $\text{HNO}_3$ .

Испытания показали (рис.5), 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 инертного 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.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Земсков Г.В., Коган Р.Л., Милюхина Л.В., Степаненко Л.Б., Шестаков А.И., Косс Е.В. Диффузионные карбидные покрытия на стали//Защитные покрытия на металлах. Вып.6, 1972
2. Ворошнин Л.Г. Антикоррозионные диффузионные покрытия — Минск: Наука и техника, 1981 — 296 с.
3. Полевой С.Н., Евдокимов В.Д. Упрочнение машиностроительных материалов:Справочник-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.: Металлургия, 1981.— 424 с.
6. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов.— Черноголовка: ИСМАН, 1998.— 512 с.
7. Grigor'ev Y.M., Merzhanov A.G. SHS coatings / Int. J. of SHS, 1992, v.1, №4.— p. 600—639
8. Коган Я.Д., Серeda Б.П., Штессель Э.А. Высокоинтенсивный способ получения покрытий в условиях СВС / Металловедение и термическая обработка металлов, 1991, №6.— с.39—40
9. Серeda Б.П. Получение защитных покрытий в условиях СВС // Новые материалы и технологии.— Бельфор: НИИФ, 1991.—278 с.
10. Шефер Г. Химические транспортные реакции.— М.: Мир, 1964.— 189 с
11. Беккерт М., Клемм Х. Справочник по металлографическому травлению.— М.: Металлургия, 1979.— 336 с.
12. Снярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Р.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов.— М.: Наука, 1982.— 263с.
13. Шатинский В.Ф., Нестеренко А.И. Защитные диффузионные покрытия.— Киев: Наук. думка, 1988.— 272 с.