

УДК 621.793.6

Д-р техн. наук Б. П. Середя¹, канд. техн. наук Ю. А. Белоконь¹,
И. В. Палехова², Д. Б. Середя¹¹Запорожская государственная инженерная академия,
²ООО НПФ «Днепростар»;
г. Запорожье

ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОКРЫТИЙ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЯХ

Рассмотрены требования к созданию интерметаллидных защитных покрытий на углеродных материалах, латуни и сталях общего назначения. Исследована диффузия компонентов покрытия в поверхность подложки в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Описаны результаты испытаний жаростойких интерметаллидных защитных покрытий.

Ключевые слова: интерметаллидные защитные покрытия, диффузия, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, активатор, йод, оксид.

Введение

Повышение параметров и надежности деталей авиационной и ракетно-космической техники вызывают необходимость разработки новых материалов и технологий. Работоспособность деталей и узлов авиационных двигателей зависит от способности противостоять действующим нагрузкам, выдерживать термическое и коррозионное воздействие высокотемпературного газового потока. Известно, что интерметаллиды сохраняют свою структуру и прочность при высоких температурах [2]. Жаростойкие интерметаллические соединения, такие как титан-алюминия (Ti_xAl_y) и железо-алюминий (Fe_xAl_y), широко используются в качестве защитных покрытий для лопаток ГТД. Однако применение чистых интерметаллидов в узлах трения ограничивается их пластичностью при высоких температурах.

Для деталей машин, работающих в условиях высоких температур и изнашивания, большое значение имеют свойства поверхностного слоя. Для упрочнения поверхностного слоя применяют различные методы химико-термической обработки (ХТО).

Одним из эффективных методов ХТО, позволяющим улучшить износостойкость и жаростойкость изделий, является насыщение 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 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 новой технологии, базирующейся на методе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), совмещенном с химическими газотранспортными реакциями [6–12].

Сущность метода СВС заключается в проведении экзотермических реакций в режиме распространения волны горения с образованием продуктов горения в виде соединений и материалов, представляющих практическую ценность и обладающих ценными характеристиками [6]. 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 интерметаллидных покрытий в режиме горения и теплового самовоспламенения, изучение влияния легирования хромоалитированных покрытий на эксплуатационные свойства деталей при протекании процесса диффузионного насыщения при нестационарных температурных условиях. Анализ технологических параметров СВС-процесса, структуры, фазового, химического состава и свойств покрытий, полученных в СВС-смесях, а также оценка качества формирующихся интерметаллидных покрытий.

Материалы и методика исследования

Многокомпонентные интерметаллидные покрытия наносились на образцы из латуни ЛЖМц55-3-1, углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ) и стали массового назначения (сталь 50, У8А).

Химико-термическую обработку осуществляли в реакторе открытого типа ($P = 10^5$ Па) в рабочем интервале температур 900–1050 °С (для латуни 750–850) и продолжительности изотермической выдержки 30–60 минут. При приготовлении СВС-смесей использовали Cr_2O_3 – оксид хрома (III), Al – алюминий марки АПВ, Si – кремний марки Кр1, Al_2O_3 – оксид алюминия (III), SiO_2 – оксид кремния, Ti – титан марки ПТХ5-1, J_2 – металлический йод 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 °С/с).

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

Структуру покрытия исследовали на металлографическом микроскопе Neophot-2 и подвергали рентгенографическому анализу. Микроструктуру выявляли методом травления в 3 % спиртовом растворе пикриновой кислоты (ТУ 6-09-08-317-80). Для выявления границ зерен феррита использовали 4 % спиртовой раствор азотной кислоты.

Рентгеноструктурным анализом изучался фазовый состав диффузионной зоны на образцах размером 25×10×5 мм. Для исследования фазового состава покрытий использовалась рентгеновская установка «ДРОН-3» и «ДРОН-2», работающих совместно с вычислительным комплексом по программе «АРФА». Излучение трубки с медным и кобальтовым анодами. Скорость вращения детектора 1 град/мин.

Жаростойкость защитных слоев исследовали согласно ГОСТ – 6130-71. Применяли образец К10 (диаметр: 10×0,2, высотой = 20×0,5 мм) изготовленный из стали, меди и титана. Температура испытаний составляла: 800 °С, 900 °С. Взвешивание испытуемых образцов осуществлялось через каждые 5 часов испытаний, на аналитических весах ВЛР – 200 с точностью до 10⁻⁴ г.

Теория и анализ полученных результатов

Разработанный нами метод дает возможность получать равномерное по толщине покрытие на деталях сложной конфигурации, отличается сравнительной простотой технологии. Суть метода заключается в том, что после прохождения волны горения, на образцах осаждается слой металла, на который затем осаждаются легирующие компоненты. Были исследованы условия нанесения

покрытий из титана, хрома, бора, молибдена и их силицидов. Также было установлено, что наличие в СВС-смеси добавки металлического J_2 способствует лучшему отделению отработанной шихты от деталей.

Особенностью реакций образования интерметаллических соединений из элементов является их сравнительно невысокий тепловой эффект и невысокие адиабатические температуры реакций (сравнительно с другими СВС-системами). Из-за этого системы для синтеза интерметаллидов оказываются неспособны гореть при комнатной начальной температуре исходной смеси порошков металлов. Для осуществления синтеза интерметаллидов необходимо повысить температуру синтеза за счет предварительного подогрева шихты для проведения синтеза в режиме теплового самовоспламенения. В результате начальная температура шихты становится одним из главных параметров для управления синтезом интерметаллидов в технологии СВС.

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

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

- инертный прогрев реакционной смеси до температуры воспламенения;
- тепловое самовоспламенение;
- прогрев изделий;
- изотермическая выдержка;
- охлаждение.

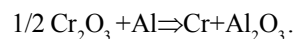
Продолжительность первой стадии в значительной степени зависит от состава смеси и ее тепловых характеристик.

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:



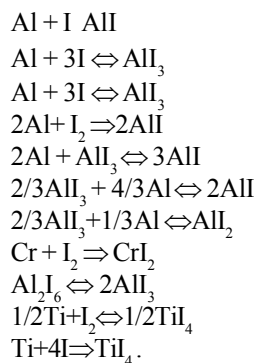
Температура в реакторе резко повышается до максимальной температуры процесса t_m . Происходит образование газообразных соединений и перенос основных насыщающих элементов к подложке:



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_1 , так и I_2 свидетельствует о протекании в исследуемом диапазоне температур следующих химических транспортных реакций:



На стадии теплового самовоспламенения для СВС-составов, содержащих избыток алюминия, при достижении максимальных температур возможен жидкостный механизм транспорта насыщающих элементов в диффузионную зону (хром и алюминий растворяются и переносятся к подложке).

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 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.

При хромоалюмосилицировании латуни ЛЖМц55-3-1 образуется сплошной хромированный слой, практически не имеющий игольчатого строения, ниже которого располагаются равноосные зерна Cu_3Al . При содержа-

нии в смеси до 12 % мас. алюминия, покрытия состоят из твердого раствора хрома на базе химического соединения $CuCr_2$ и эвтектики, с концентрацией хрома ~ 2%, легированных алюминием (рис. 1, а).

При нанесении хромоалюмосилицированных слоев на сталь 50 на поверхности образуется слой $(FeCrAl)_3C$ на материалах с высоким содержанием углерода образуются карбиды $(FeCr)_{23}C_6$ (рис. 1, б).

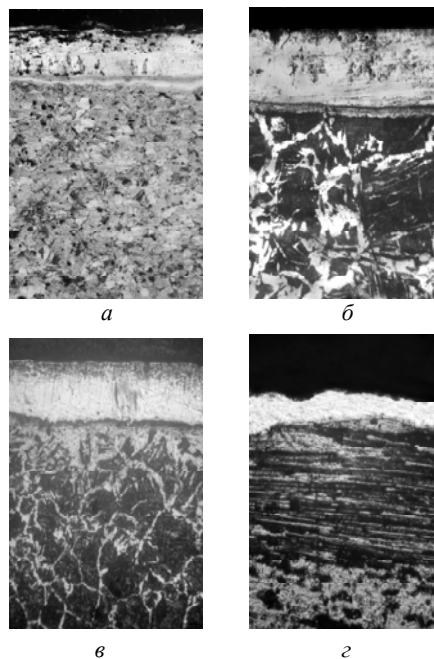


Рис. 1. Микроструктуры многокомпонентных хромоалитированных покрытий: легированных кремнием на материалах: а – латунь ЛЖМц55-3-1, б – сталь 50; легированных титаном – в – сталь У8А, г – УУКМ; $\times 150$

При хромоалюмотитанировании стали У8А покрытие состоит из твердых растворов $FeAl$, Fe_3Al , легированных титаном, и зона твердого раствора Ti и Al в α -Fe (рис. 1, в).

При хромоалюмотитанировании углерод-углеродных материалов на границе образуется карбидный слой, который сглаживает разность коэффициентов линейного температурного расширения между подложкой и металлическим покрытием, а также обеспечивает лучший диффузионный перенос атомов в слой покрытия. В случае титана диффузионный обмен идет через образование интерметаллидов титана (рис. 1, г). На поверхности образуется слой интерметаллидов $TiAl_3$ и $TiAl$ толщиной 15–20 мкм с микротвердостью 1100–1300 Н. Основная часть упрочняющегося слоя толщиной 30–50 мкм имеет твердость 300–500 Н. Величина остаточных напряжений составляет 150–200 Н/мм².

Результаты исследования жаростойкости на стали 50 показали, что максимальный прирост массы при температуре испытания $t_{np} = 800$ °С на образце без покрытия составил 340 г/м², с хромоалюмосилицирования покрытием 42 г/м²; на стали У8А на образце без по-

крытия составил 290 г/м², хромоалюмотитанированным покрытием 37 г/м².

Испытания латунь ЛЖМц55-3-1 с защитными интерметаллидными покрытиями показали что они все имеют высокую жаростойкость и не привышают значение 9–12 г/м².

При испытаниях на жаростойкость УУКМ было установлено, что потеря масс при температуре 1200 °С составила 9,2 г/м².

Было установлено, что жаростойкость при СВС насыщении выше в 1,2–1,35 раза, чем покрытия полученные в изотермических условиях, что можно объяснить нестационарностью процесса, позволяющую увеличивать концентрацию легирующих элементов в слое.

Выводы

1. Получены интерметаллидные защитные покрытия, легированные кремнием и титаном при нестационарных температурных условиях, 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 избыток алюминия (от 10 до 15%).

3. Хромоалюмосилицированные и хромоалюмотитанированные материалы с СВС-покрытиями по сравнению с диффузионными аналогами обладают улучшенными эксплуатационными свойствами при снижении процесса насыщения в 4,2–5 раз.

Список литературы

1. Ворошнин Л.Г. Антикоррозионные диффузионные покрытия / Л. Г. Ворошнин. – Минск : Наука и техника, 1981 – 296 с.
2. Лахтин Ю. М. Химико-термическая обработка металлов. Уч. пособие для вузов / Ю. М. Лахтин, Б. Н. Арзамасов. – М. : Металлургия, 1985. – 256 с.

3. Удовицкий В. И. Долговечность диффузионного насыщения кремнием деталей машин / В. И. Удовицкий. – М. : Машиностроение, 1983. – 240 с.
4. Многокомпонентные диффузионные покрытия / Л. С. Ляхович, Л. Г. Ворошнин, Г. Г. Панич, Э. Д. Щербаков. – Минск : Наука и техника, 1974. – 236 с.
5. Филоненко Б. А. Комплексные диффузионные покрытия / Б. А. Филоненко. – М. : Машиностроение, 1981. – 137 с.
6. Мержанов А. Г. Процессы горения и синтез материалов / А. Г. Мержанов. – Черноголовка : ИСМАН, 1998. – 512 с.
7. Merzhanov A. G. Phase and structure transformations during SHS / A. G. Merzhanov, A. S. Rogachev // Adv. Sci. Techn. 2003, Vol. 31/ – P. 271–282
8. Merzhanov A. G. Contribution on fundamentals of SHS and the implementation of SHS technology in industry Ceramic Materials in Energy Systems for Sustainable Development L / A. G. Merzhanov , I. P. Borovinskaya // Gauckler (Editor)© Techna Group Srl, 2009.
9. Высокоинтенсивный способ получения покрытий в условиях СВС / Я. Д. Коган, Б. П. Серeda, Э. А. Штрессель // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1991. – № 6. – С. 39–40.
10. Sereda B. Influence of the Choice of the Substrate from C-C Materials Stuffs on Kinetics of Growth of Sheetings in the Conditions of SHS / B. Sereda, D. Sereda, A. Onishchenko // Material science and technology 2012. Conference and Exhibition. Pittsburgh. Pensilvania USA. – 2012. –1550 p. – P. 296–300.
11. Sereda B. Aluminized Coating on Steel in SHS Condition / B. Sereda, D. Sereda // Material science and technology 2014. Conference and Exhibition. Pittsburgh. Pensilvania USA. – 2014. – 2224 p. – P. 482–486.
12. Sereda B. The Reseaching and Modeling of Physical-Chemical Properties of Ni-Base Alloys in SHS Conditions / B. Sereda, D. Sereda, Y. Belokon', A. Zhrebtsov // Material science and technology 2012. Conference and Exhibition. Pittsburgh. Pensilvania USA. – 2012. – 1550 p. – P. 494–498.

Одержано 11.03.2015

Серeda Б.П., Белоконь Ю.А., Палехова І.В., Серeda Д.Б. Отримання інтерметалідних з'єднань та покриттів за нестационарних температурних умов

Прозглянуто вимоги до створення інтерметалідних захисних покриттів на вуглецевих матеріалах, латуні і сталях загального призначення. Досліджено дифузію компонентів покриття в поверхню підложки в умовах самопоширеного високотемпературного синтезу (СВС). Описано результати випробувань жаростійких інтерметалідних захисних покриттів

Ключові слова: інтерметалідні захисні покриття, дифузія, самопоширений високотемпературний синтез, активатор, йод, оксид.

Sereda B., Belokon Yu., Palekhova I., Sereda D. Receipt of intermetallid alloys and coverings at non-stationary temperature terms

Requirements to creation of intermetallide protective coatings on carbon materials, brass and steels of general purpose are considered. Diffusion of components of coating in the surface of basic material in the conditions of self-propagating high temperature synthesis (SHS) is investigated. The results of tests of heat-resistant intermetallide protective coating are described.

Key words: intermetallid, coating, diffusion, self-propagating high temperature synthesis, activator, iodine, oxide.