



*The article is dedicated to the new economical technology of coatings on the base of titanium carbide by means of electro-spark processing of the details with SVS-reagents. The structures, phase and chemical compositions, micro-hardness, wear resistance of coatings are determined.*

О. П. РЕУТ, БНТУ, Б. Б. ХИНА, ФТИ НАН Беларуси,  
Л. В. МАРКОВА, Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,  
Э. Н. ТОЛСТЯК,  
Инновационное Республиканское унитарное предприятие «Научно-технологический парк БНТУ»,  
В. В. САРАНЦЕВ, БНТУ

УДК 621.74

## ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА ЭИО ДЕТАЛЕЙ С СВС-РЕАГЕНТАМИ

### Введение

Развитие важнейших отраслей современной промышленности невозможно без разработки и использования новых ресурсосберегающих технологий. Важная роль при этом принадлежит технологиям, позволяющим придать особые свойства поверхностным слоям. В наибольшей мере таким требованиям отвечает нанесение на поверхность стали тугоплавких соединений: карбидов, нитридов, боридов, силицидов, оксидов, а также твердых сплавов и композиционных материалов на их основе.

### Теоретические предпосылки возможности использования тепла СВС-реакций при нанесении покрытий из тугоплавких соединений

Необходимым и важнейшим условием создания композита «основа–покрытие» является образование связи между материалами основы и покрытия. При этом характер связи наряду с материалом покрытия и его структурой определяет работоспособность композита.

В свете современных представлений процесс образования прочного сцепления между материалом покрытия и основой рассматривается как гетерогенная химическая реакция на границе раздела фаз, вступающих в физический контакт в результате деформации и растекания частиц [1–3]. Природа материалов основы и частиц, их энергетическое состояние в момент соединения – определяющие факторы образования прочной связи.

Термодинамическая вероятность химического взаимодействия характеризуется изменением свободной энергии системы, а кинетика – энергетическим барьером, который необходимо преодолеть атомам для перехода из одного устойчивого состояния в другое (энергией активации взаимодействия). В предельном случае активированное состояние представляет собой диссоциацию или разрыв связи поверхностных атомов. Таким образом, для осуществления химического взаимодействия между материалами основы и покрытия необходимо создать благоприятные условия для активации поверхности. Использование процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4] предоставляет такие возможности.

Исходя из сказанного выше, можно сделать вывод, что особенности протекания СВС-процесса в сочетании с высокими механическими свойствами тугоплавких соединений являются достаточными предпосылками для создания износостойких покрытий. Конкретные комбинации составов из тугоплавких соединений в качестве основы покрытий должны выбираться применительно к материалу основы и условиям эксплуатации изделия.

### Методы исследований

Для получения покрытий использовали установку высокочастотной электроискровой обработки ЭЭС-3 (РЭСТИ, г.Ижевск), предназначенную для работы в ручном режиме. Частота вибрации электрода (ручной режим) может варьироваться в диапазоне 50–500 Гц. Установка позволяет

генерировать импульсы в широком диапазоне энергии – от 0,004 до 0,44 Дж. Выбор необходимого режима определяется оператором для конкретной задачи.

Для исследований применяли образцы в виде шайб из стали 45 диаметром 20 мм и высотой 10 мм. Для нанесения композиционных покрытий на основе карбида титана были использованы порошковая смесь, содержащая титан, углерод (сажу) и инертный наполнитель (металл). Молярное соотношение C/Ti было выбрано равным 1 для образования стехиометрического карбида титана (TiC<sub>1</sub>), так как данный состав обладает наибольшей твердостью [5] и теплотой, выделяющейся при СВС [6]. Кроме того, горение реакционной смеси стехиометрического состава характеризуется максимальной скоростью и стационарным режимом распространения фронта СВС по образцу [7, 8].

Электроискровую обработку по порошковому слою, нанесенному на поверхность стали, проводили электродом марки «стеллит». Электрод представляет собой литой сплав, состоящий из элементов (Co – 58,8%, Cr – 34, W – 4,9, Si – 1,5, Fe – 0,8%), с высокой твердостью, сохраняющейся при повышенных температурах, износостойкостью и коррозионной стойкостью.

Микроструктурный анализ проводили на приготовленных поперечных шлифах с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) “Cam Scan” (Англия). При съемке в СЭМ поверхность образцов заряжалась, при этом электрический заряд с образца стекал не полностью, что вызывало появление артефактов съемки на фотографиях. Поэтому на поверхности образцов создавали токопроводящий слой путем катодного напыления золота в вакууме. Оптимальная толщина этого покрытия соответствует 60 с напыления (около 10 нм). Съемку проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ.

#### **Термодинамическая оценка толщины расплавленного железа в адиабатических условиях взаимодействия**

Для процессов СВС важной характеристикой является адиабатическая температура горения  $T_{ad}$  [4, 9]. Термодинамический расчет величины  $T_{ad}$  основан на простом допущении [10]: реакция протекает полностью (со степенью превращения 100%) в адиабатических условиях, т.е. теплота реакции при начальной температуре  $T_0$  ( $T_0 \geq 298$  К) расходуется на разогрев до  $T_{ad}$  и возможное плавление продуктов и инертных добавок. Такой подход был использован для определения величины  $T_{ad}$  большого числа бинарных СВС-систем при протекании только одной реакции [10–12]. Этот же метод в модифицированном виде, позволившем учесть избыточную энтальпию смешения расплава с применением модели регулярных растворов, был использован для анализа СВС в квазибинарных системах (Ti+C)-M, где M = Ni, Co, Cr [13]. Для термодинамических расчетов СВС-процессов в многокомпонентных многофазных системах используют специализированную программу ИСМАН-ТЕРМО [14] с базой термодинамических данных (БТД), которая ищет состояние системы, соответствующее минимуму энергии Гиббса в адиабатических условиях при заданном исходном составе. Нами для этой цели использована универсальная программа АСТРА-4 с БТД [15, 16] (разработка МГТУ им.Баумана), которая выполняет поиск локального максимума энтропии системы при заданных условиях (исходный химический состав системы и адиабатический режим), с применением разработанной ранее методики, изложенной в работе [17].

Для получения покрытий на стальных изделиях с помощью метода СВС было предложено на поверхность стального образца наносить суспензию из порошков Ti, C и Ni в цапонлаке. Цапонлак необходим как для приклеивания слоя реагентов к подложке, так и для уменьшения вероятности окисления порошков. При протекании СВС органическое связующее вещество, а также летучие примеси “выгорают”.

Экспериментальные исследования показали, что при синтезе в системе Ti+C+Ni+Fe основной упрочняющей фазой является карбид титана, который образуется в виде мелких частиц в матрице Fe+Ni. Наблюдаемая микроструктура характерна для кристаллизации тугоплавких зерен из более легкоплавкого расплава (в данном случае Fe+Ni). Эти результаты согласуются с данными многочисленных экспериментальных работ по СВС в системах Ti–C [18–20] и Ti–C–M, где M = Ni, Co, Cr [13, 20], Mo и Ni+Mo [21, 22], в которых установлено, что в волне СВС происходит образование расплава на основе более легкоплавкого реагента (титана в бинарной системе Ti–C или инертного металла, например, никеля в трехкомпонентной системе Ti–C–Ni), растворение углерода в жидкой фазе и кристаллизация тугоплавких частиц TiC из расплава. Это подтверждено теоретическими исследованиями [23, 24]. Доказано, что кристаллизация зерен TiC носит неравновесный характер (т.е. протекает без тонкой равновесной прослойки продукта на поверхности растворяющихся частиц углерода) и только такой механизм фазообразования может иметь место в волне СВС в системах, где основным источником тепловыделения является реакция синтеза карбида титана  $Ti+C \rightarrow TiC$ .

Рассмотрим режим синтеза покрытия, когда происходит зажигание волны СВС и ее распространение в слое, нанесенном на поверхность стального образца. В этих условиях можно не учитывать теплоту, подводимую к системе от внешнего источника, она расходуется только на инициирование волны горения и вдали от места поджига и не влияет на протекание взаимодействия.

Математическое моделирование экзотермического взаимодействия в тонком реакционноспособном слое Ni+Al, находящемся на поверхности инертной подложки (стекло, алюминий или никель), показало, что процесс может протекать в трех тепловых режимах: 1) распространение волны СВС по поверхности подложки; 2) тепловой взрыв, т.е. одновременная реакция на всем протяжении слоя; 3) диффузионный отжиг, т.е. медленное взаимодействие в слое, контролируемое твердофазной диффузией через слой растущего твердого продукта (в данном случае NiAl) [25]. При этом в режимах СВС и теплового взрыва за характерное время завершения реакции успевает нагреться только небольшая толщина подложки, непосредственно прилегающая к пленке, т.е. теплоотвод вглубь инертной подложки играет незначительную роль. Это связано с высокой скоростью тепловыделения при протекании экзотермической реакции в волне СВС (или во всем объеме пленки Ni+Al при тепловом взрыве) по сравнению со скоростью теплоотвода. При СВС в системах Ti+C и Ti+C+Ni [18–22, 24] скорость горения выше, чем в системе Ni+Al [26, 27], следовательно, этот эффект должен проявляться в еще большей степени.

В связи с изложенным выше целью данного этапа работы является термодинамический анализ СВС-процесса в данных условиях для оценки толщины слоя железа под пленкой Ti+C+Ni, который может оплавиться при создании защитного покрытия таким методом. Это параметр служит важной характеристикой процесса, так как определяет общую толщину дисперсно-упрочненного слоя на поверхности стального изделия.

Поскольку, как отмечено выше, быстрое формирование тугоплавкого продукта (карбида титана) в рассматриваемой системе происходит по механизму растворения–кристаллизации, минимальной температурой, до которой должен нагреться поверхностный слой железа, чтобы обеспечить протекание СВС-процесса в системе Fe – покрытие Ti+C+Ni, является его точка плавления  $T_m(\text{Fe})=1809 \text{ K} > T_m(\text{Ni})=1726 \text{ K}$ . Из-за быстрого протекания реакции ролью теплоотвода в нижележащую область железа пренебрегаем.

Рассмотрим следующую модельную ситуацию. Имеется железная пластинка толщиной  $h_{\text{Fe}}$ , на поверхность которой нанесен слой смеси  $(1-x)(\text{Ti}+\text{C})+x\text{Ni}$  толщиной  $h_1$ , где  $x$  – массовая доля никеля (величина  $x$  находится в пределах 0–0,6); углерод (сажа) и порошок титана находятся в соотношении, соответствующем образованию стехиометрического карбида титана по реакции  $\text{Ti}+\text{C} \rightarrow \text{TiC}_{1,0}$ , т.е. 20% C + 80% Ti. Теплота, выделяющаяся при распространении волны СВС в этом слое, расходуется на разогрев самого слоя (TiC+Ni), плавление никеля в слое и расплавление железа. Необходимо оценить максимальную толщину железной пластинки  $h_{\text{Fe}}$ , которая может расплавиться при заданной толщине слоя Ti+C+Ni в адиабатических условиях, т.е. при отсутствии как теплопотерь, так и теплоподвода извне. При этом конечная температура системы должна равняться температуре плавления железа  $T_m(\text{Fe})=1809 \text{ K}$ . Это эквивалентно предположению, что толщина пластинки  $h_{\text{Fe}}$  заранее подобрана так, что она полностью расплавляется, и экзотермическое взаимодействие протекает в режиме теплового взрыва.

При толщине  $h_1$  слоя и пористости  $\epsilon \approx 0,5$  занимаемая им площадь составит  $S_1 = [0,8(1-x)(1/\rho_{\text{Ti}} + 0,25/\rho_{\text{C}}) + x/\rho_{\text{Ni}}]/[h_1(1-\epsilon)]$  (поскольку массовое соотношение титана к углероду составляет 4:1), где плотности компонентов при комнатной температуре равны  $\rho_{\text{Ti}}=4,5 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{Ni}}=8,9 \text{ г/см}^3$  [28], а для сажи  $\rho_{\text{C}} \approx 1,8 \text{ г/см}^3$  [29].

Тогда число молей образующегося карбида титана на единицу площади:  $N_{\text{TiC}} = (1-x)/(S_1\mu_{\text{TiC}})$ , а число молей никеля:  $N_{\text{Ni}} = x/(S_1\mu_{\text{Ni}})$ , где  $\mu_i$  – молекулярная масса  $i$ -го вещества.

Уравнение баланса тепла в данной системе в адиабатических условиях имеет вид

$$N_{\text{TiC}} \left( \Delta H_{298}^0(\text{TiC}) + \int_{298}^{T_m(\text{Fe})} c_p(\text{TiC}) dT \right) + N_{\text{Ni}} \left( \int_{298}^{T_m(\text{Ni})} c_p(\text{Ni}_s) dT + \Delta H_m(\text{Ni}) + c_p(\text{Ni}_m)(T_m(\text{Fe}) - T_m(\text{Ni})) \right) + \frac{h_{\text{Fe}} \rho_{\text{Fe}}}{\mu_{\text{Fe}}} \left( \int_{298}^{T_m(\text{Fe})} c_p(\text{Fe}_s) dT + \Delta H_m(\text{Fe}) \right) = 0, \quad (1)$$

где  $\rho_{Fe}=7,87\text{г/см}^3$  – плотность железа;  $\Delta H_{298}^0(\text{TiC})=-183,678$  кДж/моль – стандартная энтальпия образования карбида титана;  $\Delta H_m(\text{Ni})=17,15$  кДж/моль и  $\Delta H_m(\text{Fe})=13,81$  кДж/моль – теплота плавления никеля и железа [30, 31];  $T_m(\text{Ni})=1726$  К и  $T_m(\text{Fe})=1809$  К – температуры плавления никеля и железа;  $c_p(i)$  – теплоемкость  $i$ -го вещества с учетом ее температурной зависимости; нижние индексы  $s$  и  $m$  – твердое (solid) и расплавленное (molten) состояние. Здесь учтен тот факт, что теплоемкость жидких металлов (здесь никеля) не зависит от температуры [30, 31]. Из уравнения (1) легко вычислить искомую толщину оплавленного железа  $h_{Fe}$  в зависимости от  $h_1$  (толщины слоя Ti+C+Ni).

Для расчетов по формуле (1) использованы термодинамические данные [30, 31] по теплоемкости веществ. Численные результаты показаны на рис. 1 для различных  $x$  (массовой доли никеля). Из рисунка видно, что толщина оплавленного железа в адиабатических условиях ниже, чем толщина нанесенного слоя Ti+C+Ni. При  $x=0,6$  теплоты реакции в адиабатических условиях хватает только на то, чтобы расплавить весь никель и малое количество железа, т.е. распространение волны СВС при  $x>0,6$  становится невозможным.

### Получение покрытий на основе карбида титана ЭИО деталей с СВС-реагентами

Проведенные термодинамические расчеты показали, что определенная толщина слоя реагентов, нанесенная на металлическую подложку, сможет расплавить некоторую толщину подложки и закристаллизоваться в дисперсно-упрочненную композицию в виде покрытия. Вместе с тем протекание реакции СВС на поверхности металла не всегда приводит к получению покрытия. Это связано с теплоотводом в глубь изделия, малой толщиной образующегося слоя расплава (рис.1 при  $x>0,5$ ) и коротким временем его существования (недостаточным для растворения реагентов, их диффузии в жидкой фазе и кристаллизации зерен тугоплавкого продукта). Для преодоления этого явления возможны два пути: повышение температуры всего изделия (что не всегда возможно) либо повышение температуры в зоне контакта исходного покрытия с подложкой. Этого можно достичь за счет импульсного теплового воздействия от внешнего источника энергии.

Дополнительный ввод энергии может быть осуществлен с помощью лазерного, электронного луча или другого концентрированного источника энергии. Проведенные нами эксперименты показали высокую эффективность и экономическую целесообразность совмещения процесса СВС с электроискровой обработкой (ЭИО) [32]. При этом покрытия получаются более тонкими, состоящими из отдельных частиц, связанных с матрицей металлической связью. В отличие от электроискрового легирования (ЭИЛ) электродом из твердого сплава получение покрытия в этом случае протекает не только за счет переноса материала с электрода на обрабатываемую поверхность, но и за счет химической реакции в слое предварительно нанесенной экзотермической смеси, реагирующей, как правило, с большим выделением тепла.

Физическая сущность данного метода состоит в том, что в зоне пробоя находится смесь химических реагентов, способных взаимодействовать между собой с большим тепловыделением после локального теплового инициирования реакции синтеза энергией электрического разряда (рис.2). При этом продукты синтеза, в том числе тугоплавкие соединения, начинают образовываться на поверхности упрочняемой детали через стадию формирования жидкой фазы. Таким образом, покрытие формируется при значительно меньших энергозатратах по сравнению с базовой технологией ЭИЛ. Дополнительное тепло химической реакции, эквивалентное или превышающее энергию импульсных разрядов, способствует повышению качества покрытия: растут толщина покрытия и его сплошность. Таким образом, новизна метода заключается в одновременном использовании достоинств известных методов ЭИЛ и

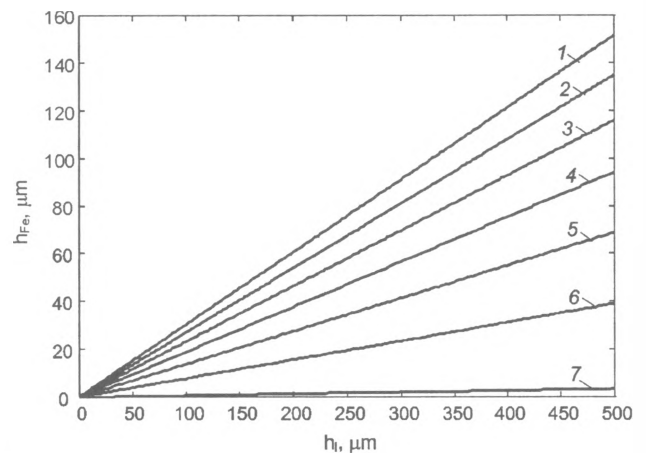


Рис.1. Зависимость толщины слоя железа  $h_{Fe}$ , который может расплавиться в адиабатических условиях, от толщины ( $h_1$ ) слоя порошковой смеси  $(1-x)(\text{Ti}+\text{C}) + x\text{Ni}$  при протекании реакции  $\text{Ti}+\text{C}\rightarrow\text{TiC}$ : 1 –  $x=0$ ; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5; 7 –  $x=0,6$

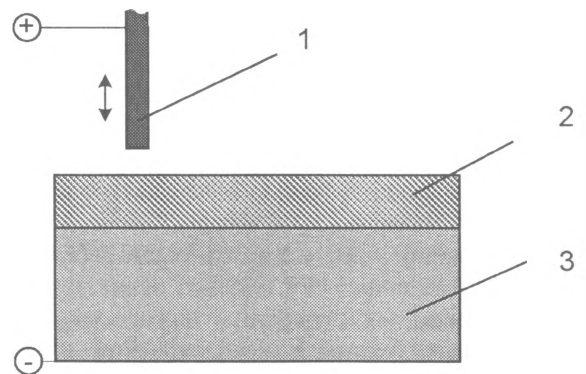


Рис.2. Схема нанесения покрытий: 1 – электрод; 2 – исходная порошковая смесь; 3 – деталь

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Эти преимущества позволяют значительно повысить производительность технологического процесса нанесения покрытий от 0,5–1,0 до 3–5 см<sup>2</sup>/мин при обеспечении наибольшей сплошности и толщины заданного состава.

Предварительной операцией при формировании тугоплавких покрытий из СВС смесей является нанесение реагентов на поверхность изделия. После ЭИО по порошковому слою на поверхности получается композиционное покрытие. Толщина покрытия зависит от толщины слоя исходных реагентов и мощности импульса (рис. 3).

Как видно из рисунка, максимальный прирост толщины  $\Delta$  получается при обработке на средних режимах импульсов 0,032 Дж за счет образования карбида титана из начального слоя СВС-реагентов и переноса вещества с электрода на подложку. Однако покрытие в данном режиме обладает низкой сплошностью (40–60%). Максимальные значения сплошности достигаются при обработке на максимальных (грубых) режимах 0,29 Дж и минимальных (чистовых) 0,004 Дж. При этом следует отметить, что минимальной шероховатостью обладает покрытие с обработкой при 0,004 Дж. В связи с этим в зависимости от поставленных задач выбирается наиболее подходящий режим. Также из рисунка видно, что увеличивать толщину начального слоя реагентов выше 0,5 мм нецелесообразно, так как это не приводит к увеличению слоя покрытия. Данное явление связано с ограниченностью технологических возможностей установки, так как амплитуда колебаний электрода находится в пределах 0,02–0,5 мм, поэтому толщина покрытия в зависимости от режимов обработки может составлять 0,02–0,33 мм.

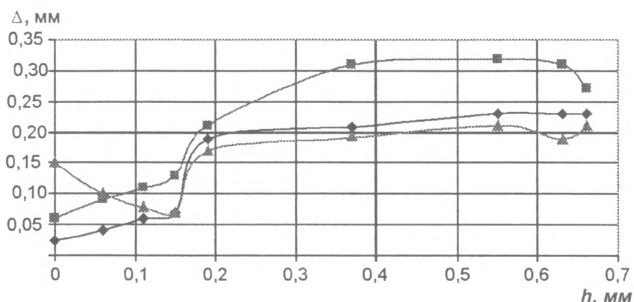


Рис.3. Зависимость прироста толщины покрытия  $\Delta$  от толщины начального слоя реагентов  $h$  при различных мощностях импульса с обработкой электродом марки «стеллит»: —◆— 0,004 Дж; —■— 0,032 Дж; —▲— 0,29 Дж

#### Исследование композиционных покрытий, полученных при ЭИО с использованием многокомпонентного электрода марки «стеллит»

Изображение микроструктуры, полученной на поверхности композиционного покрытия (КП), сформированного в результате ЭИО деталей с СВС-обмазками при использовании электрода марки «стеллит» (рис. 4, а), свидетельствует о формировании покрытия из расплава. На исследуемом образце четко видны три зоны. Верхний участок (покрытие) имеет серый фон с равномерно распределенными темными включениями. Основными компонентами темных областей являются титан и углерод, из чего следует, что это зерна карбида титана. Область серого цвета, окружающая частицы карбида титана, согласно данным микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), содержит Ni, Fe и компоненты электрода (Co, Cr, W, Si), что согласуется с тем фактом, что эти элементы практически не растворяются в карбиде титана и не образуют с ним тройных соединений [10], а образуют твердые растворы Ni, Co, Cr в Fe, так как они относятся к системам с полной взаимной растворимостью компонентов [33].

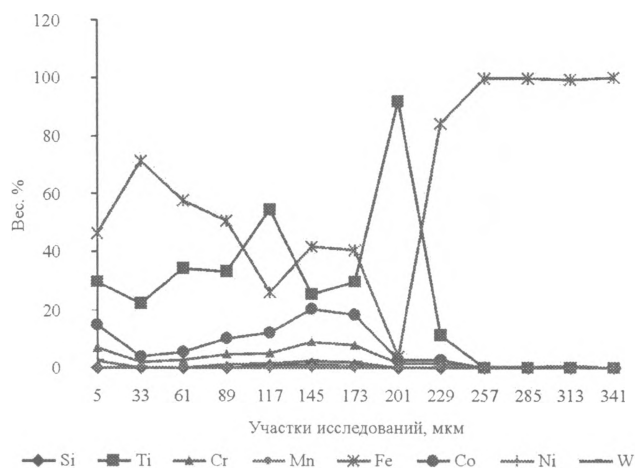
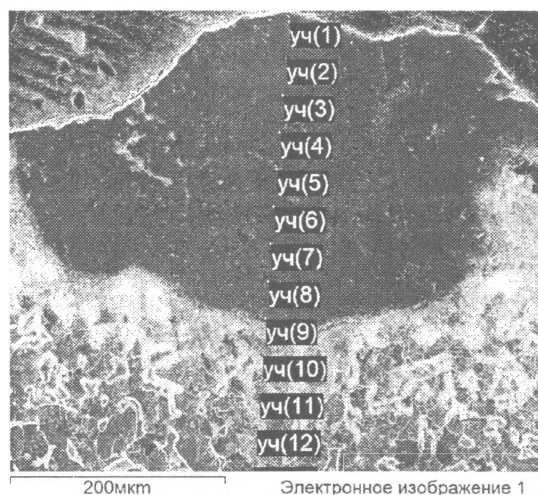


Рис.4. Изображение микроструктуры участка покрытия (а) в отраженных электронах и концентрационные кривые (б) распределения элементов в поперечном шлифе образца



Наличие Fe в наплавке объясняется расплавлением материала подложки и участием его в формировании покрытия. Из этого следует, что при синтезе в системе Ti+C+Ni+Fe+«стеллит» основной упрочняющей фазой является карбид титана, который образуется в виде мелких частиц в матрице Fe+Ni+«стеллит». Такая микроструктура характерна для градиентных материалов, полученных из порошков с использованием СВС при кристаллизации тугоплавких зерен из более легкоплавкого расплава [34, 35] (в данном случае Fe+Ni+«стеллит»). При ЭИО деталей с СВС-обмазками в межэлектродном пространстве в волне СВС происходят образование расплава на основе более легкоплавких реагентов (титана, никеля, железа), растворение углерода в жидкой фазе и кристаллизация тугоплавких частиц TiC из жидкой фазы.

Согласно концентрационным кривым распределения элементов в поперечном направлении в слое наплавки, построенным по данным МРСА по точкам через 28 мкм, титан распределен равномерно и его содержание в наплавке составляет  $40 \pm 10\%$  с резким снижением концентрации в переходной зоне. В точках, где наблюдалось уменьшение содержания титана, увеличилась концентрация железа, никеля, кобальта, хрома, вольфрама, из чего можно сделать заключение, что зонд при МРСА попал в область матрицы (рис. 4, б). Из этого следует, что материал электрода, материал подложки и никелевая добавка образуют металлическую матрицу в виде раствора и не образуют соединений с карбидом титана.

Более детальное изучение слоя наплавки (рис. 5, а), полученного при ЭИО деталей с СВС-обмазками электродом марки «стеллит» при сканировании с шагом 2,8 мкм от поверхности к подложке в продольном направлении (рис. 5, б), позволило определить структуру и морфологию поверхностной части покрытия. Размер зерен карбида титана, формируемый при СВС, зависит от скорости кристаллизации, фракционного состава смеси исходных СВС-реагентов и температуры нагрева (в данном случае режима обработки). Как было отмечено в работе [20], на размер зерен влияет также количество металла-связки в расплаве. Карбид титана образуется на границе раздела углерод – расплав не в виде корки, а в виде отдельных частиц – зародышей зерен. Частицы карбида титана вытесняются в объем расплава новыми частицами. Слиянию их в конгломераты препятствует жидкая фаза металлического расплава [19]. Судя по тому, что минимальный размер зерен карбида титана в наплавке составляет 0,1–0,2 мкм (рис. 5, а), а это соответствует среднему размеру используемой сажи (~0,1 мкм) и все зерна имеют округленную форму, то формирование покрытия из расплава происходит при быстром охлаждении и наличии достаточного количества жидкого металла. В структуре слоя наплавки (рис. 5, а) можно видеть, что более мелкие зерна расположены в нижней и верхней областях покрытия. Такое явление связано с тем, что при кристаллизации из расплава данные области охлаждаются быстрее, чем центральная часть, за счет теплообмена с подложкой и окружающей средой. В центральной части покрытия за счет большего времени существования жидкой фазы зерна успевают вырасти до 3–4 мкм и имеют вид дендритов, вытянутых в направлении теплоотвода, т.е. к поверхности слоя покрытия.

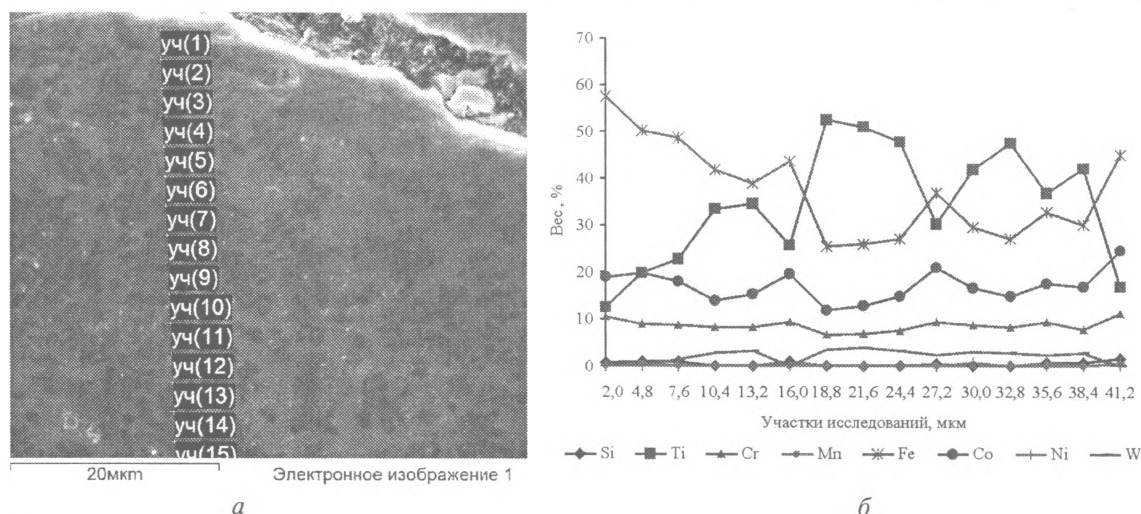


Рис. 5. Микроструктура участка слоя наплавки (а) в отраженных электронах и концентрационные кривые (б) распределения элементов в слое наплавки

Из концентрационных кривых распределения элементов в поперечном направлении в слое наплавки (рис. 5, б), полученном при ЭИО деталей с СВС-обмазками электродом марки «стеллит», построенных по данным МРСА в точках через 2,8 мкм, видно, что среднее содержание титана, а, следовательно, и карбида титана составляет 40%, железа — около 40%, а остальное — материал электрода (Co, Cr, W, Si) с незначительным количеством никеля.

Микроструктура переходной зоны, изображение которой получено в отраженных электронах (рис. 6, а), не имеет трещин и представляет собой равномерный однородный сплав, в котором, по данным МРСА, наблюдается постепенное уменьшение концентрации титана, никеля, элементов электрода (рис. 6, б) и плавное увеличение концентрации железа.

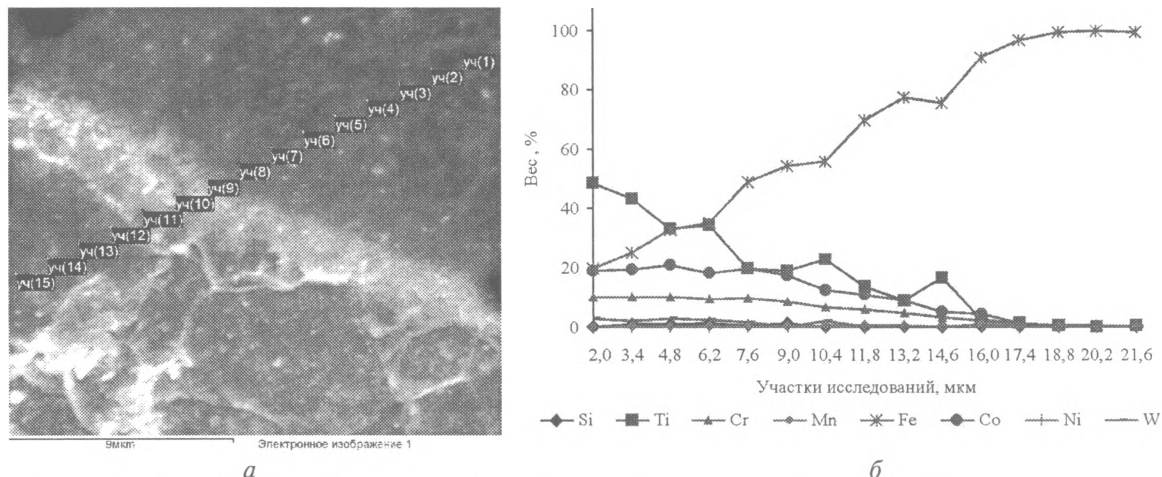


Рис. 6. Изображение микроструктуры переходной зоны покрытия (а) в отраженных электронах и концентрационные кривые (б) распределения элементов в переходной зоне

Нижний участок — это материал подложки с концентрацией железа, приближающейся к 100%, претерпевший температурные превращения, связанные с нагревом до температуры не выше 300 °С и последующим охлаждением до комнатной температуры.

При анализе зоны наплавки в характеристическом рентгеновском излучении можно четко разграничить зоны, которые соответствуют материалу матрицы и зернам карбида титана.

Как видно из проведенных исследований, покрытие представляет собой литой сплав, состоящий из зерен карбида титана, равномерно распределенных в матрице, состоящей из железа, кобальта, хрома и никеля в виде твердых растворов этих элементов.

#### Области промышленного применения разработанных технологий нанесения КП, полученных при ЭИО деталей с СВС-обмазками

Разработанные технологические процессы, оборудование для нанесения покрытий различного назначения и специальные порошковые и композиционные материалы позволили увеличить срок службы элементов трибосопряжений, деталей корпусов и исполнительных органов, металлоконструкций и т.п. [37]. Выбор того или иного метода и режимов нанесения покрытий основывается на результатах полученных исследований либо на результатах чужого или собственного опыта с учетом стоимости оборудования. С такой точки зрения, а также из критериев целесообразности, рассмотренных выше, был проведен выбор наиболее перспективных областей применения технологии нанесения КП ЭИО деталей с СВС-обмазками. К достоинствам внедряемой технологии можно отнести следующее:

- 1) возможность нанесения покрытий на локальные участки обрабатываемой детали;
- 2) толщина нанесенного слоя может составлять 0,025–0,45 мм;
- 3) твердость КП на основе карбида титана может быть от 6 до 16 МПа в зависимости от режимов ЭИО, материала упрочняемой детали и материала электрода.

Исходя из приведенных достоинств, а также областей применения наиболее близких по техническому решению процессов ЭИЛ и СВС-наплавки, были проведены испытания в производственных условиях опытных партий различных режущих инструментов и деталей режущего аппарата с нанесенными КП на основе карбида титана ЭИО деталей с СВС-обмазками. На основе положительных результатов испытаний, а также подтвержденных расчетами технико-экономического критерия целесообразности нанесения КП, опытно-производственные партии деталей с КП были внедрены на различных предприятиях Беларуси и России.

На предприятии ЗАО «Стройэнерго» была подготовлена опытно-производственная партия игл, используемых в установке по утилизации противопехотных мин, с КП (из смеси СВС-порошков

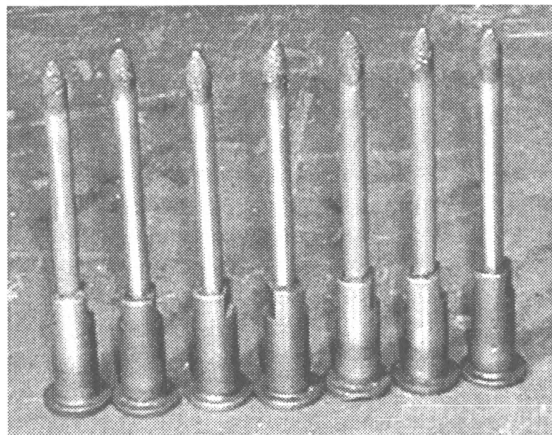


Рис. 7. Изделие с покрытием на основе карбида титана (иглы установки по утилизации противопехотных мин)

0,9(Ti+C)+0,1Ni) на рабочей части. На рис. 7 показано изделие с нанесенным покрытием на основе карбида титана после ЭИО. Результаты испытаний в условиях работы установки показали увеличение стойкости игл по сравнению с инструментом без покрытия в 2,3 раза.

На предприятии ООО «НПФ-Материал-К» и ИП «Медпроминвест» были внедрены партии режущего инструмента (сверл, центровок и резцов из быстрорежущей стали) с нанесенным на переднюю поверхность композиционным покрытием на основе карбида титана ЭИО деталей с СВС-обмазками (рис. 8). Результаты испытаний в условиях работы режущих инструментов показали увеличение стойкости сверл в 2,1 раза, центровок – в 1,6 раза, резцов – в 2,4 раза по сравнению с режущим инструментом без покрытия.

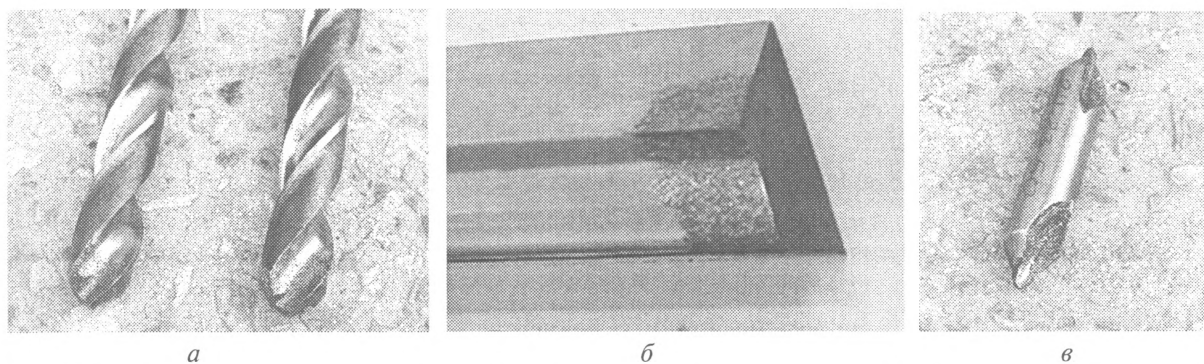


Рис. 8. Примеры режущего инструмента с нанесенным КП на основе карбида титана ЭИО деталей с СВС-обмазками

### Выводы

Выполненная термодинамическая оценка толщины расплавленного слоя обрабатываемой детали в адиабатических условиях взаимодействия позволила установить, что толщина оплавленного железа в адиабатических условиях ниже, чем толщина слоя Ti+C+Ni, и при содержании никелевой добавки в порошковой смеси в количестве 60% теплоты реакции в адиабатических условиях хватает только на то, чтобы расплавить никель и незначительное количество железа, т.е. распространение волны СВС становится невозможным.

К основным особенностям технологии нанесения покрытий на основе карбида титана путем ЭИО деталей с СВС-реагентами относятся: возможность локальной обработки поверхности (наплавку можно осуществлять в строго определенном месте, не защищая остальную поверхность детали); отсутствие перегрева детали в процессе обработки; высокая прочность сцепления нанесенного материала с основой; отсутствие необходимости специальной предварительной подготовки обрабатываемой поверхности, формирование покрытия при значительно меньших энергозатратах по сравнению с базовой технологией ЭИЛ, поскольку дополнительное тепло от химической реакции эквивалентно или превышает энергию импульсных разрядов, что позволяет значительно повысить производительность технологического процесса нанесения покрытий.

### Литература

1. Теория и практика нанесения защитных покрытий / П.А.Витязь и др.; Под общ. ред. П.А.Витязя. Мн.: Беларуская навука, 1998.
2. Поляк М.С. Технология упрочнения [Технологические методы упрочнения]: Справ. В 2-х т. Т. 2. М.: Л.В.М.-СКРИПТ, 1995.
3. Бобров Г.В. Нанесение неорганических покрытий (теория, технология, оборудование): Учеб. пособ. для студентов вузов / Г.В. Бобров, А.А. Ильин. М.: Интермет Инжиниринг, 2004.
4. Мержанов А.Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // Весці Акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1997. № 1. С. 8–32.
5. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987.
6. Химия синтеза сжиганием / Под ред. М.Коидзуми: Пер. с японск. М.: Мир, 1998.



7. Акопян А.Г., Долуханян С.К., Боровинская И.П. Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения // ФГВ, 1978. Т. 14. №3. С. 70–75.
8. Шкиро В.М., Доронин В.Н., Боровинская И.П. Исследование концентрационной структуры волны горения системы титан–углерод // ФГВ. 1980. Т. 16. №4. С. 13–18.
9. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия: современные проблемы / Под ред. Я.М.Колотыркина. М.: Химия, 1983. С. 6–45.
10. Новиков Н.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Термодинамический анализ реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975. С. 174–188.
11. Bhaduri S.B. A thermodynamic assessment for synthesizing transition metal silicides by the combustion synthesis process // Scripta Materialia. 1992. Vol. 27. N. 10. P. 1277–1281.
12. Singh M. Thermodynamic analysis for the combustion synthesis of SiC–B<sub>4</sub>C composites // Scripta Materialia. 1996. Vol. 34. N. 6. P. 923–927.
13. Khusid B.M., Khina B.B., Demidkov S.V. Limits of the self-propagating high-temperature synthesis wave propagation in eutectic composite materials // Journal of Materials Science. 1994. Vol. 29. N. 8. P. 2187–2191.
14. Ширяев А.А. Компьютерный справочник ИСМАН-ТЕРМО (Препринт ИСМАН) Черноголовка: ИСМАН, 1993.
15. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982.
16. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование металлургических процессов. М.: Металлургия, 1994.
17. Хина Б.Б., Ильюшенко А.Ф., Беляев А.В. Термодинамическое моделирование многокомпонентной порошковой СВС-системы // Порошковая металлургия. 2003. Вып. 26. С. 35–42.
18. Мержанов А.Г., Ковалев Д.Ю., Шкиро В.М., Пономарев В.И. К вопросу о равновесности продуктов СВС // Докл. Акад. наук России. 2004. Т. 394. № 4. С. 498–502.
19. Мержанов А.Г., Рогачев А.С., Мукасян А.С., Хусид Б.М. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26. № 1. С. 104–119.
20. Рогачев А.С., Шкиро В.М., Чауская И.Д., Швецов М.В. Безгазовое горение в системе титан – углерод – никель // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24. № 6. С. 86–93.
21. LaSalvia J.C., Kim D.K., Lipsett R.A., Meyers M.A. Combustion synthesis in the Ti–C–Ni–Mo system. Pt. I. Micromechanisms. Metallurgical and Materials Transactions A. 1995. Vol. 26. N. 11. P. 3001–3009.
22. LaSalvia J.C., Meyers M.A. Combustion synthesis in the Ti–C–Ni–Mo system. Pt. II. Analysis // Metallurgical and Materials Transactions A. 1995. Vol. 26. N. 11. P. 3011–3019.
23. Khina B.B., Formanek B., Solpan I. Limits of applicability of the “diffusion-controlled product growth” kinetic approach to modeling SHS // Physica B: Condensed Matter. 2005. Vol. 355. N. 1–4. P. 14–31.
24. Khina B.B. Interaction kinetics in SHS: is the quasi-equilibrium solid-state diffusion model valid? // International Journal of SHS. 2005. Vol. 14. N. 1. P. 21–32.
25. Rabinovich O.S., Grinchuk P.S., Andreev M.A., Khina B.B. Conditions for combustion synthesis in nanosized Ni/Al films on a substrate // Physica B: Condensed Matter, 2007.
26. Zhu P., Li J.C.M., Liu C.T. Reaction mechanism of combustion synthesis of NiAl // Materials Science and Engineering A. 2002. Vol. 329–331. N. 1–2. P. 57–68.
27. Shteinberg A.S., Shcherbakov V.A., Munir Z.A. Kinetics of combustion in the layered Ni–Al system // Combustion Science and Technology. 2001. Vol. 169. P. 1–24.
28. Свойства элементов: Справ. / Под ред. М.Е.Дрица. М.: Металлургия, 1985.
29. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1965. Т. 4.
30. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термехимия / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1982.
31. Barin I., Knapke O., Kubashevski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Supplement. Berlin: Springer-Verlag, 1977.
32. Саранцев В.В. Упрочнение деталей машин нанесением износостойкого слоя с использованием тепла СВС-реакций // Сб. тр. молодых ученых НАН Беларуси. Мн.: ИП «Логвинов», 2004. Т. 4. С. 51–55.
33. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия: Учеб. для техникумов. 3-е изд., перераб. М.: Металлургия, 1991.
34. Xing-Hong Zhang, Jie-Cai Han, Xiao-Dong He, Kvanin V.L. Combustion Synthesis and Thermal Stress Analysis of TiC–Ni Functionally Graded Materials // Journal of Materials Synthesis and Processing. 2000. Vol. 8. N. 1. P. 20–34.
35. Quncheng Fan, Huifen Chai, Zhihao Jin. Microstructural evolution of the titanium particles in the in-situ composition of TiC/Fe by the combustion synthesis Journal of Materials Processing Technology. 1999. Vol. 96. P. 102–107.
36. Витязь П.А., Белоцерковский М.А., Гоман А.М. Методология выбора технологии нанесения покрытий при восстановлении, упрочнении, защите деталей // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2005. №4. С. 5–12.