
УДК 621.793.6:669.35

Д-р техн. наук Б. П. Серeda, Д. О. Кругляк
Государственная инженерная академия, г. Запорожье

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НА БРОНЗАХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Показаны результаты исследований структуры и свойств титаноалюмосилицированных и хромоалюмосилицированных покрытий на медных сплавах, полученных в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, защитное покрытие, медные сплавы.

Введение

Формирование многокомпонентных силицированных покрытий происходит в условиях теплового самовоспламенения или горения порошковых сред, содержащих газотранспортные добавки. Изменяющаяся

во времени температура вначале за счет внешнего прогрева, а затем за счет воспламенения ведет к тому, что ни тепловое, ни химическое равновесие до полного окончания процесса и остывания продуктов невозможно. Скорости протекания химических процессов

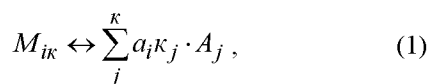
определяются кинетическими закономерностями, зависящими как от температуры, так и от диффузионных факторов. Предполагая на стадии прогрева, что торможение диффузионных процессов газовой фазы невелики, а скорость изменения температуры мала по сравнению со скоростью протекания химических реакций, можно считать, что каждому температурному значению соответствует равновесный состав продуктов.

Для разработки конкретных способов получения защитных покрытий на бронзах в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза требуется выяснения термодинамических особенностей процесса [1–3].

Целью работы является определение оптимальных условий формирования легированных силицированных слоев на медных сплавах выполнив термодинамический анализ газовой фазы.

Методика проведения исследования

Расчет равновесного состава продуктов проводили для исходной смеси, состоящей из M веществ, содержащих i -химических элементов. При фиксированных значениях V и T из этих элементов в результате химических реакций могут образоваться m_κ – веществ, присутствующих в $\kappa = 0, 1 \dots q$ различных фазах. Набор веществ включает 1 атомарный и $(m-1)$ молекулярных компонентов, реакции образования которых представлены в формуле уравнений диссоциации:



где $i_\kappa = 0, 1 \dots m_\kappa$ – номер продуктов, принадлежащего κ -й фазе;

$j = 0, 1 \dots i$ – номер химического элемента;

a_{ikj} – число атомов j -го сорта в i -м веществе.

Математическая формулировка задачи сводится к минимизации термодинамического потенциала:

$$F(n_{ik}) = \sum_{\kappa} \sum_{ik} n_{ik} \left(\ln \frac{n_{ik}}{N_\kappa} + G_{ik} \right) = [F(n_{ik})]_{\min} \quad (2)$$

при ограничениях на неизвестные n_{ik} , вытекающих из закона сохранения вещества

$$\sum_{\kappa} \sum_{ik} a_{ikj} \cdot n_{ik} = b_j \quad (3)$$

и правила фаз Гиббса

$$f + q \leq 1 + 2 \quad (4)$$

при требовании их неотрицательности

$$n_{ik} \geq 0, \quad (5)$$

где $N_\kappa = \sum_{ik} n_{ik}$, $N = \sum_{\kappa} N_\kappa$, $G_{ik} = \frac{\mu_{ik}}{RT}$.

При расчете горения система (2)–(5) дополняются уравнением сохранения энергии:

$$\sum_j b_j I_j(T_H) = \sum_{\kappa} \sum_{ik} n_{ik} I_{ik}(T_G), \quad (6)$$

где $I(T) = \Delta H_f T_0 + (H_T - H_0)$ – полная физическая энтальпия;

$\Delta H_f T_0$ – теплота образования вещества из элементов в стандартном состоянии при $T_0 = 298,15$ К.

Определение продуктов реакций позволяет смоделировать процесс формирования защитных слоев в условиях СВС, а на основании расчета адиабатических температур горения СВС-систем мы сможем решить уравнение теплового баланса рассматриваемых систем.

Микроструктуру упрочненных слоев исследовали на световом микроскопе «Neophot-21», анализ фазового состава осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Микротвердость покрытий определяли на приборе ПМТ-3.

Расчет равновесного состава продуктов реакции в порошковых СВС-смесях выполняли при помощи прикладного пакета программы «Аста» [4]. При расчете использовали базу данных термодинамических свойств индивидуальных веществ, содержащую наиболее надежную информацию о значениях энтропии, энтальпии, удельной теплоемкости, свободной энергии Гиббса, а также о величине теплоты образования более 1500 веществ. Отсутствующую в базе данных «АСТРА» термодинамическую информацию брали в работах [5, 6]. Давление во всех случаях принимали равным атмосферному (0,098 МПа), а температуру варьировали от 500 до 1500 К с шагом 100 К.

Результаты исследований и их обсуждение

В результате горения порошковых смесей с газотранспортным агентом (ГТА) возможно образование газовой фазы, содержащей соединения J_2 , NH_4Cl с входящими в нее химическими элементами. С увеличением температуры наблюдается увеличение количества галогенидов. Это подтверждает возможность переноса легирующих элементов для образования покрытий.

Существование предельных температур, до которых возможно распространение фронта горения, вносит определенные ограничения по использованию режима горения в качестве технологического. Напротив, режим теплового самовоспламенения свободен от этих ограничений. Разбавляя исходную порошковую смесь инертным веществом, вплоть до 75–80 % масс., можно добиться снижения максимальной температуры процесса до технологически необходимых температур.

Основными соединениями в газовой фазе в диапазоне температур 400–1200 К являются: Si_2 , Si_3 , AlJ , AlJ_2 , $CrCl_2$, $TiCl_2$, $TiCl_4$, а также йод в атомарном и молекулярном виде.

С увеличением температуры количество продуктов в газообразной фазе возрастает и выделяются конденсированные продукты. Характерно, что в области температур 400–1200 К доля конденсированной фазы падает, что связано с испарением используемых носителей. Одновременно, начиная с температуры 800 К, происходит распад продуктов реакции, что подтверждает появление продуктов разложения и резкое увеличение количества молей газа.

Количественная оценка парциального давления основного галогенида – транспортера над насыщаемой поверхностью позволила для рассматриваемой системы выбрать в качестве активатора йод, обеспечивающий наиболее благоприятные условия переноса кремния и легирующих элементов в подложку.

Исследование структуры и фазовых составов по-

крытий (рис. 1) показало, что в зависимости от температурно-временных параметров насыщения слои получают либо однофазными, либо многофазными. В результате процесса титаноалюмосилицирования и хромоалюмосилицирования на поверхности образцов образуется покрытие сербристого цвета, прочно связанное с основным металлом. Микротвердость поверхности диффузионного слоя составляет 8000 МПа.

Особенности строения и разный химический состав силицидных слоев оказывают заметное влияние на характер распределения микротвердости по толщине силицированных покрытий (рис. 2). Снижение максимальной твердости получаемых покрытий по сравнению с использованием традиционных составов на основе кремния является весьма положительным фактором для определенных условий эксплуатации.

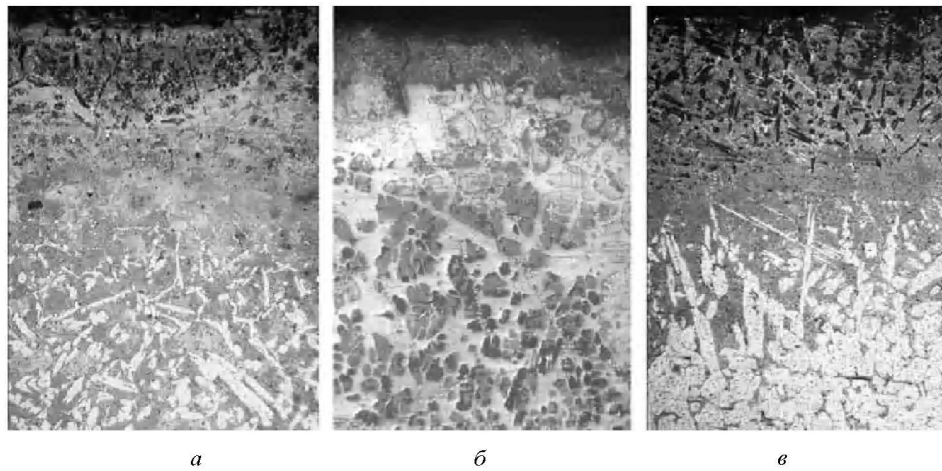


Рис. 1. Микроструктура многокомпонентных силицированных покрытий, полученных СВС на медных сплавах ($\times 100$):
а – БрАЖМц-10-3-1,5; б – ЛМцЖ-55-4-1; в – БрАЖ-9-4

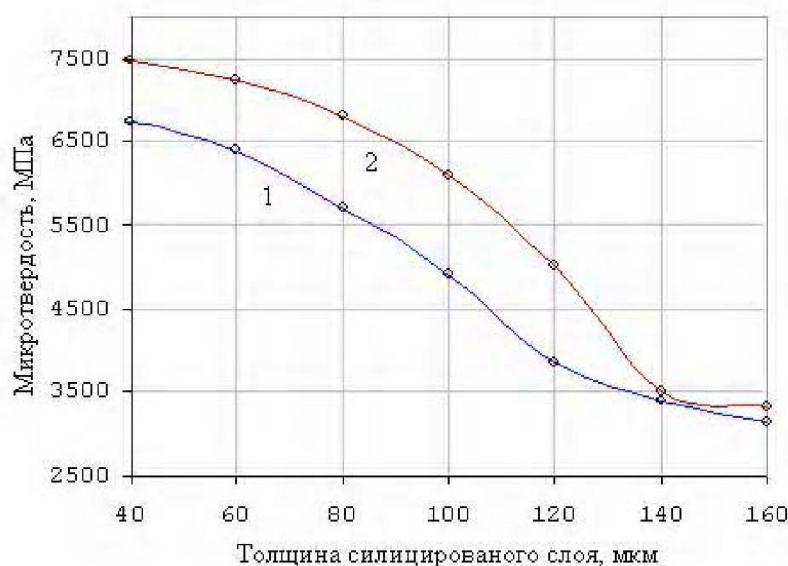


Рис. 2. Распределение микротвердости по толщине покрытий:
1 – Ti-Al-Si, 2 – Cr-Al-Si

На установке для испытания материалов на истирание выполнены исследования влияния силицированных покрытий на износ образцов ($V_{ск} = 2,5$ м/с, $P = 1,0$ МПа). В качестве контртела использовали бруски из быстрорежущей стали Р6М5, закаленные до твердости HRC 62–65 [7]. Испытаниям подвергали две партии образцов по 10 штук каждая: первая партия без покрытия, вторая с силицированными покрытиями толщиной 40–100 мкм. За критерий износа была принята способность обработанной поверхности испытываемых образцов сопротивляться истиранию, которая оценивалась промежутком времени от начала испытаний до появления на диаграммной ленте самописца всплесков, вызванных процессом схватывания материала образца и контртела.

Выводы

1. В результате термодинамического анализа реакций СВС-смесей, в процессе горения, разработаны физико-химические схемы превращений, включающие три стадии: стадию прохождения реакций горения, стадию реакций распада газотранспортного носителя, стадию прохождения химических транспортных реакций и реакций обмена с подложкой. В режиме теплового самовоспламенения определены пять стадий: стадия инертного прогрева, стадия теплового самовоспламенения, стадия падения температуры до температуры силицирования, стадия экзотермической выдержки и стадия охлаждения.

2. Исследованы структура и некоторые свойства полученных титаноалюмосилицированных и хромоалюмосилицированных покрытий на медных сплавах.

3. Показано, что дополнительное легирование металлом-восстановителем повышает стойкость силицированных покрытий в условиях сухого трения.

Список литературы

1. Обробка металів тиском при нестационарних температурних умовах : монографія / [Б. П. Серета, І. В. Кругляк, О. А. Жеребцов, Ю. О. Белоконь]. Запоріжжя : ЗДА, 2009 – 252 с.
2. Мержанов А. Г. Процессы горения и синтеза материалов / А. Г. Мержанов. – Черногловка : ИСМАН, 1998. – 512 с.
3. Серета Б. П., Палехова И. В. Получение многокомпонентных защитных покрытий методом газотранспортной СВС-технологии / Б. П. Серета, И. В. Палехова // Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении. – 2006. – № 2. – С. 66–69.
4. Синярев Г. Б. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г. Б. Синярев, Н. А. Ватолин, Б. Г. Трусов. – М. : Наука, 1982. – 263 с.
5. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений : справочник / [под ред. Т. Я. Косолаповой]. – М. : Металлургия, 1986. – 928 с.
6. Термические константы веществ : справочник / [под ред. В. П. Глушко]. – М. : Наука, 1978. – 274 с.
7. Титлянов А. Е. Создание износостойких слоев на медных изделиях / А. Е. Титлянов, А. Т. Радюк, В. Е. Кузнецов // Материаловедение. – 1998. – № 12. – С. 42–44.

Одержано 02.03.2011

Серета Б.П., Кругляк Д.О. Особливості формування на бронзах захисних покриттів, отриманих в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу

Показано результати досліджень структури і властивостей титаноалюмосиліційованих та хромоалюмосиліційованих покриттів на мідних сплавах, отриманих в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу.

Ключові слова: саморозповсюджувальний високотемпературний синтез, захисне покриття, мідні сплави.

Sereda B., Kruglyak D. Features of protective coverings forming on bronze in the conditions of self-propagating high-temperature synthesis

The results of structure and properties investigation of Ti-Al-Si and Cr-Al-Si coverings copper alloys received by self-propagating hightemperature synthesis (SHS) were shown.

Key words: self-propagating high-temperature synthesis, protective covering, copper alloys.