

ВАКУУМНОЕ ДИФФУЗИОННОЕ НАСЫЩЕНИЕ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ АКТИВАТОРА И САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА (СВС) КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ПОКРЫТИЙ

В.И. Змий, С.Г. Руденький, Н.Ф. Карцев, Н.С. Полтавцев
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина; E-mail: zmiy@kipt.kharkov.ua

Проведены исследования, направленные на расширение возможности использования метода вакуумного активированного диффузионного насыщения в условиях воздействия СВС-процесса. Новый метод позволяет увеличить ассортимент и эффективность многофункциональных комплексных покрытий на конструкционных материалах.

Современное машиностроение представляет собой непрерывно совершенствующийся и динамично развивающийся комплекс. Это, в свою очередь, предусматривает повышение надежности и долговечности рабочих узлов машин и механизмов. Одним из эффективных и доступных путей решения указанной задачи является формирование на их поверхности многофункциональных защитных покрытий. Некоторые вопросы физикохимии, в частности, термодинамика, кинетика и механизм вакуумного активированного диффузионного насыщения металлов обсуждаются в работе [1].

По сути, указанный метод объединяет воедино два достаточно известных пути реализации защитных покрытий, а именно: вакуумное диффузионное насыщение и газофазное осаждение компонентов покрытия. Значимой отличительной характеристикой метода является возможность проведения насыщения подложки соответствующими элементами в изотермических условиях. Отмечается также, что при снижении давления, повышении температуры и наличии в реакционной зоне галогенида процесс массопереноса диффузанта ускоряется как вследствие снижения энергетического барьера протекающих газофазных реакций при конденсации активатора на твердой поверхности диффузанта, так и в результате перехода его испарения из молекулярного режима в диффузионный. При этом откачные системы в реакционной зоне создают условия квазиоткрытости и, соответственно, приводят к изменению изобарно-изотермического потенциала протекающих реакций. Возможность реализации указанного метода в виде химико-термической обработки металлических и углеродных материалов показана в публикации [2]. Там же указывается на высокую производительность, экологическую чистоту и безопасность технологии при получении многоцелевых (антикоррозионных, износостойких, стойких в химически активных средах и других) защитных покрытий на металлических и углеродных материалах, а также приведены примеры промышленного их освоения.

Процесс СВС, предусматривающий при формировании материалов использование теплового воздействия экзотермических реакций, достаточно широко приведен в научных публикациях. В частности, в работе [3] обоснована возможность получения термитных смесей на основе систем Ti-B₄C и Ti-SiC в результате реакций с образованием карбидов, боридов и силицидов титана. Эффективность выбранных композиций подтверждена качественными экспериментальными оценками их термических характеристик. В работах [4, 5] проведен термодинамический анализ химического взаимодействия в смеси порошков Ti-B₄C и Ti-BN в адиабатическом режиме с помощью компьютерной программы АСТРА. Установлено, что в режиме СВС-процесса могут быть получены бориды, карбиды, нитриды титана и их сплавы различных составов в зависимости от содержания исходных компонентов. Нетрадиционные методы химико-термической обработки поверхностей при участии СВС-процесса обсуждаются в обзорной статье [6]. В работе рассматриваются ситуации синтеза веществ в условиях, когда один из реагентов и конечный продукт находятся в твердом состоянии, а второй реагент – в жидком или газообразном. Отмечается, что в каждом конкретном случае важную роль в решении задачи синтеза играет как выбор исходных реагентов и их составов, так и условия протекания экзотермических химических реакций, вследствие внутренней энергии которых происходит формирование конечного продукта. При этом важную роль играет поверхность контакта реагентов, она должна быть по возможности максимальной.

В настоящей работе были проведены исследования, направленные на развитие возможности метода вакуумного активированного диффузионного насыщения путем использования одновременно и процесса СВС с целью получения новых комплексных многофункциональных защитных покрытий на металлах и сплавах. В качестве примера реализации такой возможности были проведены эксперименты по изучению образования покрытий на стали 45 из

борокарбидов и боронитридов титана, используя термитные системы Ti–B₄C и Ti–BN. Для улучшения контакта с поверхностью стали 45 реагенты B₄C и BN предварительно наносились через жидкую фазу алюминий-никель, а затем процесс титанирования осуществлялся по методике [7,8] при остаточном давлении P=10⁻² Па и T=1350 К. В качестве активатора использовался хлористый натрий, длительность процесса составляла 6 ч, толщина образовавшегося покрытия была около 150 мкм.

Термодинамический расчет наиболее вероятных реакций между компонентами системы NaCl–Ti–B₄C и NaCl–Ti–BN проведен для температуры 1350 К в интервале давлений P=133,3...1,333 Па. В результате в табл. 1 приведены уравнения возможных химических реакций, их энтальпии ΔH₁₃₅₀ и α-степень превращения при давлении P=133,3 и 1,333 Па. Энтальпия выбрана с целью определения теплового эффекта рассматриваемых химических реакций; при ΔH<0 реакция будет происходить с выделением тепла, а при ΔH>0 – с поглощением тепла.

Таблица 1

Наиболее вероятные химические реакции, протекающие при взаимодействии Ст45 с реагентами систем NaCl–Ti–B₄C и NaCl–Ti–BN

Уравнение химической реакции	ΔH ₁₃₅₀ , Дж/моль	Степень превращения α при P, Па	
		133	1,33
1. NaCl(r)+Ti(r) ⇌ TiCl(r)+Na(r)	3,9·10 ⁵	4·10 ⁻³	4·10 ⁻²
2. NaCl(r)+1/2Ti(r) ⇌ 1/2TiCl ₂ (r)+Na(r)	1,7·10 ⁵	2,1·10 ⁻²	9,6·10 ⁻²
3. TiCl(r)+1/4B ₄ C(r) ⇌ BCl(r)+1/4TiC(r)+3/4Ti(r)	-1,8·10 ⁴	0,5	0,5
4. TiCl ₂ (r)+1/4B ₄ C(r) ⇌ BCl ₂ (r)+1/4TiC(r)+3/4Ti(r)	-6,7·10 ⁴	1	1
5. TiCl(r)+1/8B ₄ C(r) ⇌ 1/2TiCl ₂ (r)+1/2TiB(r)+1/8C(r)	-2,878·10 ⁵	1	1
6. TiCl(r)+BN(r) ⇌ BCl(r)+TiN(r)	-4,6·10 ⁴	0,84	0,84
7. TiCl(r)+1/3BN(r) ⇌ 1/3BCl ₃ (r)+1/3TiN(r)+2/3Ti(r)	-2,6·10 ⁵	0,985	0,592
8. TiCl(r)+1/2BN(r) ⇌ BCl ₂ (r)+1/2TiCl ₂ (r)+1/2TiB(r)+1/4N ₂ (r)	-1,703·10 ⁵	1	0,999

Анализ показанных в табл. 1 данных позволяет сделать некоторые предположения о возможном механизме формирования комплексных покрытий. Пары хлоридов титана TiCl, TiCl₂ взаимодействуют с соединениями бора – B₄C, BN по экзотермическим реакциям (3-8) с образованием карбида титана – TiC, нитрида титана – TiN и бориды титана – TiB. Выделение тепла на поверхности частиц BN, B₄C и невысокий теплоотвод могут приводить к локальному разогреву и, как следствие, к существенной ин-

тенсификации химических реакций, характеризующих СВС-процесс.

Проведенный рентгеновский анализ внешней поверхности образцов (табл. 2) показал, что при использовании системы NaCl–Ti–B₄C на стали 45 формируется покрытие, состоящее из смеси соединений TiC и TiB, что хорошо согласуется с реакциями (3–5). Для системы NaCl–Ti–BN покрытие состоит преимущественно из соединений TiB, TiN, которые образуются в соответствии с химическими реакциями (6–8).

Таблица 2

Результаты рентгеновского анализа систем NaCl–Ti–B₄C и NaCl–Ti–BN

2θ	I _{отн}	d, Å	d, Å л	I _{отн} л	Фаза
35°32	8	2,541	2,54	с.	TiB ромб
36°40	19	2,468	2,499	о.с.	Ti(N)
38°35	14	2,346	2,35	о.с.	TiB
39°24	17	2,296	2,28	с.	TiB тетра
41°90	49	2,156	2,14	о.с.	TiB ромб
61°60	7	1,506	1,500	о.с.	Ti(N)
68°60	4	1,368	1,37	с.	Ti ₂ B ₅
72°80	15	1,299	1,29	о.с.	Ti(N)
35°36	34	2,538	2,54	с.	TiB ромб
36°10	39	2,488	2,495	о.с.	TiC
38°40	36	2,344	2,35	о.о.с.	TiB ромб
41°90	45	2,156	2,16	с.	TiB ромб
42°26	28	2,139	2,14	о.с.	TiB ромб
72°75	14	1,300	1,303	о.с.	TiC
76°68	20	1,243	1,24	ср.	TiB ромб

Таким образом, как следует из примера представленных результатов, объединение метода ваку-

умного активированного диффузионного насыщения с СВС-процессом открывает новые возможно-

сти создания на конструкционных материалах новых многокомпонентных комплексных покрытий, которые способны обеспечить повышение эксплуатационных характеристик в различных условиях их эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И. Змий, С.Г. Руденький. Особенности активированного диффузионного насыщения металлов: термодинамика, механизм и кинетика // *Металлофизика и новейшие технологии*. 1998, т. 20, №10, с. 69–75.
2. В.И. Змий, С.Г. Руденький, Н.В. Ковтун, Н.Ф. Карцев. Активированная вакуумная химико-термическая обработка как способ получения многоцелевых защитных покрытий на металлических и углеродных материалах // *Порошковая металлургия*. 2003, №5/6, с. 12–126.
3. Ю.И. Крылов, В.А. Бронников, В.Г. Крысина, В.В. Приставка. О возможности создания термитных смесей на основе композиции В₄С-металлы и SiC-металлы // *Порошковая металлургия*. 1975, №12, с. 57–69.
4. С.П. Гордиенко. Термодинамический анализ взаимодействия титана с карбидом бора в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Порошковая металлургия*. 1999, №3/4, с. 72–76.
5. С.П. Гордиенко, Т.М. Евтушок. Взаимодействие титана с нитридом бора в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Порошковая металлургия*. 2001, №1/2, с. 76–79.
6. Б.П. Середа, Н.Е. Калинина, И.В. Кругляк, А.В. Хитько. Нетрадиционные методы химико-термической обработки поверхностей // *Сборник докладов VI Международной конференции "Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов"*. Ч. 1. Харьков, 2005, с. 219–240.
7. В.И. Змий, Д.Н. Огиенко, Л.И. Прошак, С.Г. Руденький, М.И. Юрченко. Масс-спектрометрическое исследование газообразных продуктов взаимодействия с хлористым натрием // *Сб. Жаростойкие неорганические покрытия*. Л.: «Наука», 1990, с. 47–52.
8. В.И. Змий, М.Ю. Ковалевский, С.Г. Руденький, Н.Ф. Карцев, Ю.В. Кунченко, А.Н. Григорьев, Н.С. Полтавцев, Т.П. Рыжова. Износостойкие и антикоррозионные диффузионные покрытия на сталях применительно к созданию подшипников скольжения для микроГЭС // *Сб. докладов VII Международной конференции "Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов"*. Т. 3. Харьков, 2006, с. 114–117.

ВАКУУМНЕ ДИФУЗІЙНЕ НАСИЧЕННЯ В УМОВАХ ВПЛИВУ АКТИВАТОРА ТА САМОПОШИРЮЮЧОГО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ ЯК МЕТОД ОДЕРЖАННЯ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ КОМПЛЕКСНИХ ПОКРИТТІВ

В.І. Змій, С.Г. Руденький, М.Ф. Карцев, М.С. Полтавцев

Проведені дослідження, які направлені на розвиток можливостей використання методу вакуумного активованого дифузійного насичення в умовах впливу самопоширюючого высокотемпературного синтезу. Новий метод дозволяє збільшити асортимент та ефективність багатофункціональних комплексних покриттів на конструкційних матеріалах.

VACUUM DIFFUSION SATURATION IN CONDITIONS OF INFLUENCE OF THE ACTIVATOR AND SELE-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS (SHS) AS THE METHOD OF RECEPTION OF MULTIPURPOSE COMPLEX COVERINGS

V.I. Zmij, S.G. Rudenkiy, N.F. Kartsev, N.S. Poltavtsev

The researches directed on expansion of an opportunity of use of a method vacuum activated diffusion saturation in conditions of influence of SHS-process are carried out. The new method allows to increase assortment and efficiency of multipurpose complex coverings on constructional materials.