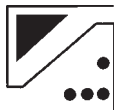


СОЗДАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДАМИ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ

В.И.ЮХВИД, д-р техн. наук



*Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения РАН*

Part of machines and mechanisms are subjected to destroying effect of friction, aggressive environments and heat in service. The manufacture of protective coatings on their surface is most effective for increase of resource of such details. This task can be successfully decided by Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS). In the paper the possibilities of SHS-metallurgy are considered (one from directure of SHS).

This variant of SHS realize by burning a high caloric mixture on a surface of metal and oxide items.

The synthesis of a material of coating and it joining to a surface happen in the process of SHS -surfacing. SHS-surfacing realize under pressure of gas in the reactor, in the centrifugal machine under effect of overload or at atmospheric pressure depending on the practical objective. The method SHS-surfacing allows to receive a large spectrum of cast coatings from hard alloys and oxides with height from 2 up to 20 mm.

В процессе эксплуатации детали машин и механизмов подвергаются разрушающему воздействию трения, агрессивных сред и высокой температуры. Наиболее эффективным для увеличения ресурса таких деталей является создание защитных покрытий на их поверхности. Эта задача может быть успешно решена на основе технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В статье рассматриваются возможности одного из направлений, получившего название СВС-металлургия.

Особенности СВС-металлургии

Многие смеси окислов металлов с восстановителем и неметаллом способны гореть. Продуктами их горения являются карбиды, бориды, силициды, нитриды, простые и композиционные окислы, твердые сплавы, керметы. Для смесей, у которых тепловой эффект ≥ 1000 кал/г, температура горения превышает температуру плавления продуктов горения, и поэтому после кристаллизации они получают в литом виде.

Горение в высококалорийных смесях окислов металлов с восстановителями и неметаллами сопровождается сильным разбросом расплава. Повышенное давление газа (аргона, азота, воздуха) подавляет разброс и переводит горение в управляемый стационарный режим. Скорость стационарного горения можно изменять в несколько раз, варьируя давление, начальную температуру, состав смеси и дисперсность ее реагентов.

Выходом «металлической» фазы (карбидов, боридов, твердых сплавов и т.д.) в слиток можно управлять, изменяя ее от расчетного значения до 0 путем разбавления смеси «холодными» составами и инертными добавками. Это позволяет получать три класса материалов: **разделенные, градиентные** (частично разделенные) и **керметные** (перемешанные). Все эти материалы используются в практике.

Результаты химического анализа литых продуктов горения стехиометрических смесей свидетельствуют о том, что «металлическая» фаза, как правило, содержит дефицит неметалла и примесь восстановителя (Al, Ti и др.). В связи с этим было предпринято исследование, направленное на получение фаз с необходимым содержанием неметалла и уменьшение содержания примесей в литых тугоплавких соединениях и твердых сплавах. Основное внимание уделено получению карбидных систем из смесей окислов металлов с алюминием и углеродом.

Исследования показали, что основными приемами, позволяющими решить поставленную задачу для карбидных систем, являются: использование в качестве углерода крупнодисперсного графита (40–500 мкм); создание дефицита алюминия в исходной смеси (5–10%); использование комплексного восстановителя (Al+Mg) и введение в исходную смесь окислителя (KClO₄). В рамках этих исследований были получены литые материалы Cr₃C₂, Cr₇C₃, Mo₂C, Mo₃C₂, WC-W₂C, TiC-Cr₃C₂, VC, WC-Co, Cr₃C₂-TiC-Cr₃C₂-Ni и т.д. с содержанием примесного алюминия от 0,5 до 1 масс. %.

Еще одним приемом, позволяющим понизить содержание Al до 0,1 масс. %, является химическая об-

работка слитков соляной кислотой, в процессе которой происходит распад литого материала на зерна и очистка их поверхности от примесного алюминия.

Полностью алюминий выводится из слитка при замене его в исходной шихте на Ti. Так были получены карбиды хрома и титанохромовый карбид.

Подходы, позволяющие получить чистые, практически однофазные, литые бориды (CrB_2 , $\text{CrB}_2\text{-TiB}_2$, CoB , NiB , MoB_2 и т.д.) и силициды (V_3Si , MoSi_2 , $\text{CrSi}_2\text{-TiSi}_2$ и т.д.), аналогичны рассмотренным выше.

Влияние внешних полей на закономерности СВС для систем термитного типа

Эксперименты показали, что массовые, электромагнитные и ультразвуковые поля заметно влияют на горение и состав продуктов СВС-металлургии: интенсифицируют горение и химическое превращение, расширяют пределы горения, позволяют использовать «холодные» смеси для получения литых материалов и защитных покрытий. Наиболее сильное влияние оказывают массовые силы (перегрузки).

Так, эксперименты, проведенные в центробежной установке при атмосферном давлении, показали, что с ростом перегрузки разброс смеси при горении сильно уменьшается, а скорость горения может меняться более чем на порядок. На возможность горения в поле центробежных сил и характер зависимости скорости горения от перегрузки оказывают влияние дисперсность неметалла и калорийность исходных составов.

Воздействие центробежной силой позволяет в широких пределах изменять полноту фазоразделения, а также осуществлять его для «холодных» систем.

Перегрузка оказывает слабое воздействие на концентрацию металлических элементов в слитке, но заметно влияет на содержание углерода: причем тенденции влияния для составов с крупно- и мелкодисперсным углеродом противоположны.

Центробежное ускорение оказывает заметное воздействие на микроструктуру литых твердых сплавов, измельчая зерна карбидной фазы более чем в 3–5 раз.

Формирование защитных покрытий при горении высокоэкзотермических смесей термитного типа на стальных основах

Экспериментальные исследования показали, что после сжигания наиболее «горячих» смесей окислов с алюминием и неметаллами под давлением газа на поверхности стального образца и охлаждения рас-

плава продуктов горения формируется литое покрытие, равномерно распределенное и прочно сцепленное с основой.

Анализ шлифов наплавленных образцов показывает, что покрытие формируется за счет как целевых элементов исходной смеси, так и за счет поверхностного слоя основы. Толщина расплавленного слоя основы, переходящего в состав покрытия, зависит от условий наплавки, соотношения масс шихты стальной основы, температуры горения и т.д.

На равномерность растекания по основе оказывают влияние масса исходной смеси, температура ее горения, формирование промежуточных слоев, давление газа и т.д. Минимальная толщина СВС-покрытий составляет 2–3 мм, а максимальная толщина образца ограничена его расплавлением.

Методом СВС наплавки получен широкий круг покрытий: Cr, Cr-C-Ni, Cr-Ti-C-Ni, Cr-Ti-C-B-Ni-Mo, Cr-B, Cr-Ti-B и др. Химический и локальный рентгеноспектральный анализы «тонких» (2–5 мм) и «толстых» (8–25 мм) покрытий показали, что элементы, входящие в состав литого покрытия, равномерно распределены по его высоте. В толстых покрытиях содержание Fe, попадающего в них из основы, достигает ~10 масс.%, в тонких – существенно больше (до 20–30%).

Металлографический и локальный рентгеновский анализы выявили в наплавке две зоны: собственно покрытие и переходная зона. Собственно покрытие состоит из карбидных, боридных фаз и матрицы на основе Ni и Fe. Зерна карбидной и боридной фаз являются носителями высокой твердости ($1200\text{--}2500\cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$). Микротвердость не имеет тенденции изменения по высоте и длине покрытий и распределена статически. Локальный химический и рентгенофазовый анализы наплавленных образцов выявили следующие карбидные фазы: TiC (раствор), $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ и др. Матрица представляет собой растворы на основе Ni и Fe.

Центробежная сила оказывает мощное воздействие на все стадии наплавки: фазоразделение, растекание по поверхности, формирование химического, фазового составов и микроструктуру литых покрытий. В первую очередь следует отметить, что под воздействием перегрузки были получены тонкие покрытия (до 1 мм), равномерно распределенные по основе. Кроме того, с ростом перегрузок содержание Fe в литом покрытии уменьшается от ~30 до 1 масс.%. Вследствие этого в составе карбидных фаз содержание Fe уменьшается, а микротвердость их возрастает.

Прикладные задачи СВС-металлургии

После завершения процесса горения смесей оксида металла с металлом-восстановителем и неметаллом продукты горения представляют собой двухфазный высокотемпературный расплав, состоящий из «металлической» фазы и оксида металла восстановителя. В ряде случаев продуктом горения является только оксидная фаза. Химический состав высокотемпературного расплава можно регулировать в широких пределах. Используя жидкофазное состояние продуктов синтеза, можно решать три класса практических задач и получать: литые тугоплавкие соединения и композиционные материалы; литые изделия из твердых сплавов, жаростойких материалов и т.д.; литые защитные покрытия.

Вариация соотношений времен фазоразделения и охлаждения позволяет изменять степень разделения фаз и создавать однородную (при полном фазоразделении), градиентную (при частичном фазоразделении) и керметную (перемешанную, при полном неразделении) структуры литых материалов, изделий и покрытий.

Для практической реализации перечисленных выше возможностей созданы оригинальные опытно-промышленные установки и проведены технологические исследования, изучены физико-химические характеристики материалов, изделий и покрытий.

Технологическое оборудование

Технологические установки для литьевой СВС-технологии делятся на стационарные и центробежные. В стационарных установках синтез проводят при избыточном ($(1-50) \cdot 10^5$ Па) давлении газа (аргона, азота, воздуха), а в центробежных – под воздействием перегрузки $1-1000 g$ или совместном воздействии давления и перегрузки.

Универсальный реактор СВС-30 представляет собой стальной цилиндр с двумя затворами, резьбовым и люнетным, системами охлаждения, воспламенения шихты, набора и сброса газа. Внутренняя стенка реактора защищена графитовым чехлом. Объем реактора составляет 30 л, предельное допустимое давление $200 \cdot 10^5$ Па, что позволяет сжигать в режиме закрытого сжигания до 10 кг шихты.

Универсальный пресс-реактор имеет реакционную камеру, смонтированную на гидравлическом прессе. Камера состоит из двух взаимно перпендикулярных цилиндров, что позволяет размещать в ней реакционные формы различной геометрии, в том числе и длинномерные. Камера защищена графитовой футеровкой и снабжена системами воспламенения, набора и сброса газа. Объем

камеры составляет 3 л, предельно допустимое давление $160 \cdot 10^5$ Па, что позволяет сжигать до 200 г смеси.

Горизонтальная центробежная машина СВС-ГЦ представляет собой вращающийся реактор, в котором ось вращения совпадает с осью симметрии цилиндрической графитовой формы. На ротор центробежной машины надеты два подшипника, которые закрепляются на опорах. Установка имеет системы воспламенения, набора и сброса газа. Ротор во вращение приводится электродвигателем постоянного тока, скорость вращения регистрируется тахометром. Существуют различные варианты роторов, отличающихся, главным образом, размерами: диаметр 100–300 мм, длина 100–1000 мм. Предельная скорость вращения – 2000 мин^{-1} . Установка используется в основном для получения труб.

Радиальная центробежная машина СВС-РЦ представляет собой вращающийся реактор, состоящий из двух реакционных камер и балластной емкости. В камерах размещаются графитовые формы с исходной смесью, ось симметрии которых перпендикулярна к оси вращения. Центробежная машина имеет системы воспламенения, набора и сброса газа, приводится во вращение электродвигателем постоянного тока. Объем каждой рабочей камеры составляет 1 л, балластной емкости – 50 л. Предельная скорость вращения – 2000 мин^{-1} .

В большинстве случаев реакционные формы для сжигания исходной смеси представляют собой стальные оболочки, футерованные графитом или огнеупорными окислами.

Технологическая схема подготовки, проведения экспериментов на опытно-промышленных установках и наработки для испытаний во всех вариантах синтеза одинакова и включает: сушку компонентов, дозирование, смешение, засыпку в форму, синтез в реакторе (стационарном или центробежном), разборку формы и извлечения литого материала или изделия. При необходимости проводят механическую обработку слитков и изделий.

Технология литых СВС-материалов

Технологические эксперименты, разработку технологии и наработку литых материалов проводили на реакторе СВС-30, разработанном ранее для исследования СВС-порошков из смеси элементов. Технологические эксперименты показали, что нарастание давления в реакторе в процессе синтеза накладывает ограничения на массу смеси. С ростом массы исходной смеси полнота фазоразделения и содержание неметалла в слитке возрастают, что требует корректировки исходного состава

Таблица 1

Характеристики газотермических покрытий, полученных из литых СВС-порошков

Материал покрытия	Прочность сцепления, $\times 10^{-7}$, Н/м ²	Пористость, %	Микротвердость, $\times 10^{-7}$, Н/м ²	Толщина покрытия, мкм
Cr ₃ C ₂ -Ni	1,5	8-10	1500	350
Cr ₃ C ₂ -Ni-Al	5,6	5-10	2500	-
Cr-Ti-Si	1,2	6-7	700-1050	350
Розовый корунд	1,3-2	3-12	2100	350

ва. Как правило, в реакторе СВС-30 без отвода газа в процессе синтеза можно сжигать до 5–8 кг, а в режиме дозированного отвода газа до 20 кг шихты. В настоящее время разработаны опытные технологии и технологические регламенты на литые материалы и порошки из них: Cr₃C₂, Cr₃C₂-, TiC-Cr₃C₂, Mo₂C, CrB₂, CrB₂-TiB₂, TiSi₂-CrSi₂, Al₂O₃·xCr₂O₃, а также проведены наработки и изучены свойства Nb₃Al, V₃Si, LaCrO₃ и т.д.

Наиболее широко применяемые литые СВС-материалы прошли испытания в качестве основы для защитных покрытий, которые были получены методами плазменного и детонационного напыления, плазменной и электродуговой наплавки (в табл. 1 показаны характеристики газотермических покрытий). Испытания показали высокие эксплуатационные свойства литых СВС-порошков.

Технология СВС-наплавки

Технологические эксперименты, разработку технологии СВС-наплавки и наработку опытных партий проводили в наплавочном реакторе СВС-30 и пресс-

реакторе. Технологические эксперименты показали, что максимальные размеры деталей для наплавки в реакторе СВС-30 не должны превышать по длине 500 мм, по ширине 100 мм; масса шихты – 5 кг; при этом толщину покрытий в зависимости от наплавляемой площади и загрузки можно варьировать от 2–3 мм до 2–3 см. Исследования показали, что время собственно наплавки составляет 1–20 с, а время необходимой выдержки в реакторе 1–10 мин. При наплавке массивной детали этот интервал сокращается.

В настоящее время разработана технология СВС-наплавки широкого круга покрытий: Cr-C-Fe, Cr-Ti-C-Fe, Cr-Ti-C-B-Ni-Fe, Cr-Ti-C-Ni-Fe-Mo и др. Наиболее твердыми из них являются третье и четвертое (рис. 1). Их износостойкость существенно превышает износостойкость промышленных наплавов (рис. 2). Металлографический анализ позволил объяснить этот результат более высокой концентрацией карбидных и боридных фаз, а также большей их микротвердостью.

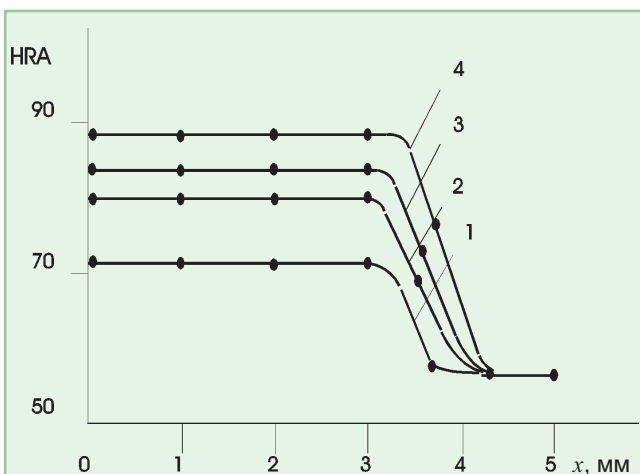


Рис. 1. Распределение твердости по высоте литого покрытия. Исходные смеси: 1 – Cr-Ti-C-B-Ni-Fe; 2 – Cr-Ti-C-Ni-Fe-Mo; 3 – Cr-C-Ni-Fe; 4 – Cr-C-Fe

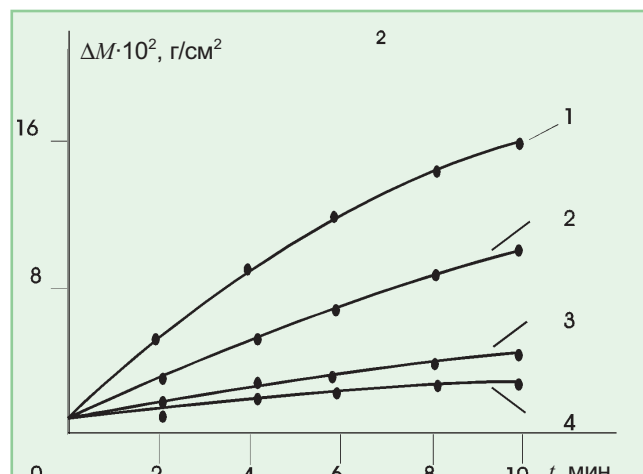


Рис. 2. Динамика износа промышленных и СВС-наплавов: 1 – ПЛАН-III; 2 – сормайт; 3 – Cr-Ti-C + 30% Ni-Fe; 4 – Cr-Ti-C + 15% Ni

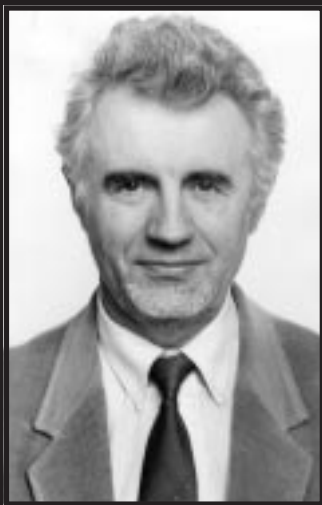
Таблица 2

Результаты промышленных испытаний изделий с наплавленными СВС-покрытиями

Наименование изделия	Состав литого СВС-покрытия	Промышленный аналог	Повышение ресурса, %
Лопатка смесителя СН-842	Ti-Cr-Ni-Mo	Сталь Г35Л	2000
Долото, КША-25.503	Ti-Cr-C-Fe	Сормайт	200-500
Лемех предплужника	Ti-Cr-C-Fe	Сормайт	270
Полевая доска ПНЧС-502А	Ti-Cr-C-Fe	Сормайт	240-280
Запорный клапан криогенной установки	Ti-Cr-C-Ni	Сталь 40Х	300

В настоящее время разработаны варианты СВС-наплавки на лопатки смесителей огнеупорной массы, лемеха, долота, полевые доски почвообрабатывающих машин и др., выпущены технологические регламенты. В течение ряда лет осуществлялись наработки опытных партий деталей с СВС-наплавкой для промышленных испытаний, которые показали значительное повышение их ресурса по сравнению с промышленными деталями и наплавками (табл. 2).

Технологические эксперименты с использованием горизонтальных центробежных машин показали, что в поле центробежных сил можно сформировать литые защитные покрытия на трубах. В зависимости от состава смеси и величины перегрузки степень разделения окисной и металлической фаз можно менять и получать двухслойные, градиентные и керметные покрытия.



ГРАЖУЛИС Витас Антонович

25 мая 1942 – 27 мая 1998 гг.

Нелепая смерть прервала жизнь замечательного человека, ученого с мировыми именем Витаса Антоновича Гражулиса. Он ушел из жизни полный энергии и планов.

Витас Антонович родился 25 мая 1942 г. и испытал на себе все последствия второй мировой войны. Вместе с репрессированными родителями был определен на поселение в Сибири, где окончил школу. В 1959 г. поступил в МЭИ. После успешного его окончания с 1965 г. и до самой кончины В.А.Гражулис связал свою жизнь с Институтом физики твердого тела Академии наук. Окончена аспирантура, защищены кандидатская и докторская диссертации, получены уникальные результаты в конструировании и эксплуатации вакуумной техники.

Основное направление его научной деятельности – ЭПР спектроскопия кристаллов полупроводников с дислокациями, спектроскопия поверхности полупроводников. Полученные В.А.Гражулисом научные результаты породили новое научное направление, связанное с изучением дислокационных спиновых цепочек. Витас Антонович впервые обнаружил и исследовал новые эффекты в области низкотемпературной физики поверхности: ранее неизвестные структурные состояния поверхностей скола кристаллов германия при гелиевых температурах, новые структурные состояния, возникающие при низкотемпературной адсорбции монослоев серебра и меди на чистой поверхности полупроводников кремния, германия и АЗВ5. Обнаружены и изучены ранее неизвестные сверхструктурные состояния на поверхностях Nd-Ce-Cu-O, La-Sr-Cu-O, Bi-2212. Были впервые развиты методы низкотемпературных сверхвысоковакуумных спектроскопических исследований. В частности, созданы криовакуумные насосы, позволившие достичь рекордного вакуума $7 \cdot 10^{-14} - 10^{-13}$ Торр в рабочем объеме при комнатной температуре. Этот рекорд не превзойден до настоящего времени.

Профессор В.А.Гражулис был членом редколлегии журнала «Поверхность», главным редактором журнала «Physics of Low-Dimensional Structures», председателем научного совета «Физика поверхности» при ООФА РАН и руководителем направления «Поверхностные автомные структуры» в рамках госпрограммы «Актуальные направления физики конденсированных сред» ГКНТ и представлял Россию в Международном союзе по вакуумным исследованиям и технике (JUVSTA).

Витас Антонович был истинным патриотом России, сконцентрировал все силы и особенности своего твердого характера на решении важнейших научных задач современности. При этом он оставался замечательным, доброжелательным и интеллигентным человеком. Он вложил много труда в обучение студентов, подготовку нового поколения ученых. Имея мировую известность, он твердо и навсегда связал свою жизнь с Россией.