

## Термично обработване на стомани с предварително нанесени вакуумни кондензати- проблеми

Ваня Захариева

**Abstract:** *The possibilities for heat treatment of previously deferred PVD coating type Ti / TiC / TiN coated on tools , thermo unstable steels.*

*Also influence the resulting in the deposition process intermetalid layers , Fe-Ti and Fe<sub>2</sub>-Ti and the preservation of their thickness and type and after heat treatment .*

*Studies were carried out in Department MTM . Were conducted microstructure ray and layered GDOES chemical analyzes.*

**Keywords:** *thermo unstable steels, heat treatment, barrier layers.*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Защитно-декоративни, твърди и износоустойчиви покрития от вида (Ti<sub>1</sub>Me)N и (Ti<sub>1</sub>Me)C отдавна се използват за покриване на режещи инструменти и такива за пластично деформиране, като се отлагат основно върху върху легирани и топлоустойчиви стомани. Така се повишават редица показатели, като твърдост, корозионна устойчивост, някои механични характеристики и др.

Отложените чрез PVD методи вакуумни покрития в голяма степен отговарят на горните изисквания. Утвърдените през последните десетилетия технологии за вакуумна метализация и вакуумно ТО позволяват тяхното получаване и обработване без или с минимални вредни отражения върху околната среда [6].

Разработени са и продължават да се разработват качествено нови технологии за тяхното получаване, принципно обаче те са завършващи в процеса на обработка на изделието.

До момента в литературата не са открити данни за нанасянето на покрития от подобен тип, като предварителна обработка преди окончателното термично уякчаване на стоманената подложка във вакуумна пещ.

**Основна задача на настоящата работа** е да се изяснят проблемите при термично обработване (закаляване и отвърщане) на подложки от нетоплоустойчиви и полуплоустойчиви стомани с предварително нанесени многослойни покрития на титанова основа от типа TiN/TiC.. и TiC/TiN.. и превръщане на процеса термично обработване от предварителен в окончателен.

### ТЕРМИЧНО ОБРАБОТВАНЕ НА ВАКУУМНО ОТЛОЖЕНИ ПОКРИТИЯ

В световен мащаб различни видове покрития се отлагат предимно върху топлоустойчиви легирани стомани. Предварително е проведена уякчаваща термична обработка, след която се нанася покритието, така процесът на ТО се явява предварителен. Интерес представлява нанасянето на покрития върху нетоплоустойчиви или полуплоустойчиви стомани и последващо термично обработване с цел изясняване на възможностите да се разработи комбиниран технологичен процес, който да разшири кръга на използваните стомани в машиностроенето. Естествено е да възникне въпросът какво би могло да се очаква след такъв вид обработка?

#### 1. Ще остане ли покритието и след проведената термична обработка?

Възможностите са две, или ще се наруши неговата цялост или то ще остане невредимо върху стоманата. В условията на катедра МТМ са нанасяни различни видове покрития върху полуплоустойчиви и нетоплоустойчиви стомани и след това са термообработвани.

Натрупания дългогодишен опит показва, че еднослойни покрития от TiN могат да се термообработват успешно. В някои от случаите обаче се наблюдава напукване и частично откътрване на покритието, най-често това става при TiC-те покрития, може би заради характера на връзката /преобладаващо йонен/ вътре в самото химичното съединение.

Като окончателна обработка е прилагано термично уякчаване на образци с отложени до петслойни покрития състоящи се от карбидни и нитридни фази на титанова основа получени чрез магнетронно разпръскване във вакуумна пещ, върху подложки от стомани 9ХС и Х12М с междинен слой Ti(Me) с различна дебелина.

**2. При наличието на многослойни структури след термообработване ще се запазят ли основните слоеве или всичко ще се превърне в един слой с променлива концентрация на покриващата фаза от повърхността към основата ?**

Вследствие повишените температури по време на термообработването със сигурност ще се наблюдават рекристализационни процеси в нанесените покрития и известно уедряване на структурата.

Изследванията показват, че ТО не води до съществени промени в броя и вида на основните слоеве и подслоеве, количествените съотношения на елементите в тях се запазват увеличава се само общата дебелина на покритието [4,5].

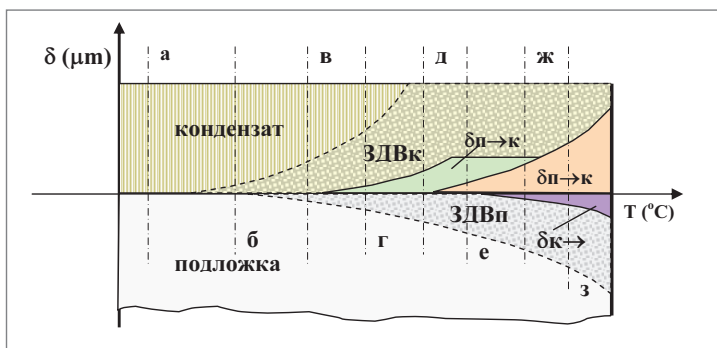
Всичко това е така в случаите, когато дифузионните и рекристализационни процеси могат да протекат спокойно по време на обработката.

Интересен и важен момент е формирането на бариерни слоеве в хода на отлагане на покритието и на дифузионното взаимодействие кондензат-подложка.

Ако съгласно диаграмата на състояния на системата се формират ред от фази е напълно възможно поне една от тях да представлява химично съединение или някаква друга междинна фаза, през която дифузията да е силно затруднена поради различия в кристалната структура.

**3. Ще може ли в този случай да се запазят вида и характера на покритието?**

Наличието на бариерни слоеве от типа FeTi и Fe<sub>2</sub>Ti със сложният си кристален строеж със сигурност ще затруднят дифузионните процеси.



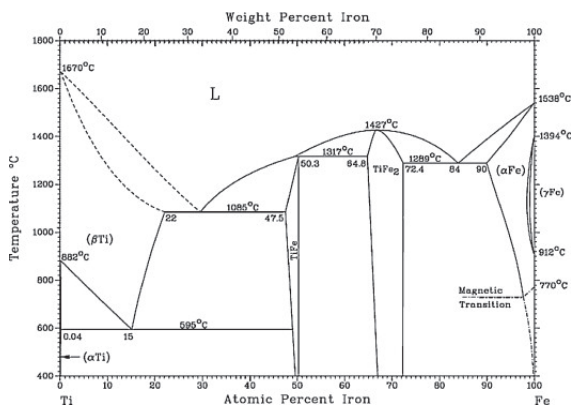
Фиг. 1 Роля на бариерен слой за кинетиката на процеса вакуумно-дифузионно метализиране

Количеството на формиралите се интерметалиди като „барьерен“ слой е в зависимост от времето на отлагане на покритието и от времетраенето на термичната обработка от което ще зависи неговата плътност (фиг. 1).

По-голямото количество интерметални фази увеличават неговото бариерно действие, забавят дифузионните процеси и спомагат за запазване дебелината на покритието като цяло.

### Роля на интерметалидните фази FeTi и Fe<sub>2</sub>Ti

Данните в литературата за химичните съединения FeTi и Fe<sub>2</sub>Ti са твърде ограничени. Подобен тип фази са отлагани върху стомана (304ss). Получени са като реакционни слоеве в дифузионни зони при 900° C. С повишаване на температурата до 950° C здравината на връзката в интерметалидната фаза намалява и тя става по-крехка, създават се условия за микропукнатини, същото се наблюдава и при понижаване на температурата под 850° C (фиг. 2).



Фиг. 2 Диаграма на състояние Fe-Ti

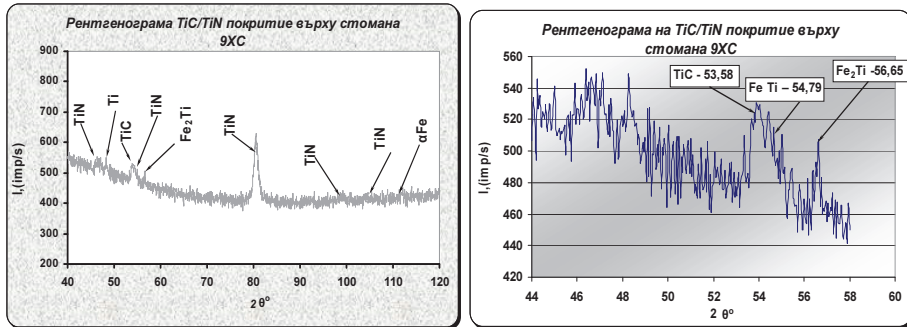
При температури под 595 °C обаче, Ti има еднофазна структура α(hcp) преминавайки през отворената му метална матрица атомите на Fe могат да изменат големи разстояния в кристалната решетка на αTi, обратното обаче е много по-трудно /4/. Ако се приеме това твърдение при разглежданите температури следва, че Fe се разтваря в Ti /фиг.2/.

Процентното съотношение между Ti и Fe при тези фази варира в широк диапазон за Ti (~ от 2 до 75 at%), а за Fe от (~2 до 66 at%). Нестехиометрични Fe-Ti и Fe<sub>2</sub>Ti са отложени в наноскалата чрез „co-precipitation“ метод. С добавка на окис (Fe<sub>2</sub>Ti)<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub> показват отлична селективност и стабилност в реакционна среда от NH<sub>3</sub>.

**В условията на НЦ ВТС към катедра МТМ при предишни изследвания е констатирано наличие на барьерни слоеве от типа FeTi и Fe<sub>2</sub>Ti - обект на дипломни работи и докторска дисертация.**

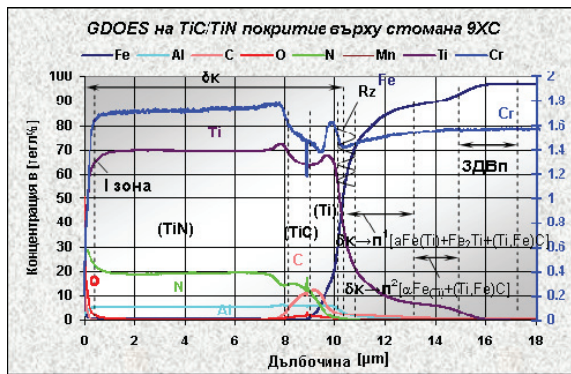
Без да е планирано горепосочените фази са получени и в рамките на експеримент при отлагане на покрития от типа Ti/TiC/TiN.

Потвърждение на този факт намираме след проведен рентгеноструктурен анализ на покритията. От фигура 3 се вижда, че освен наличните пикове на TiN, TiC и αFe от подложката са отчетени и такива на Fe<sub>2</sub>Ti. Особеност в случая е припокриването на пиковете на TiC със стойност на 2 тита 53,58 и Fe Ti – 54,79. Според световната база данни PDF - /Powder Diffraction File/, посочените фази се намират точно на същите ъгли.

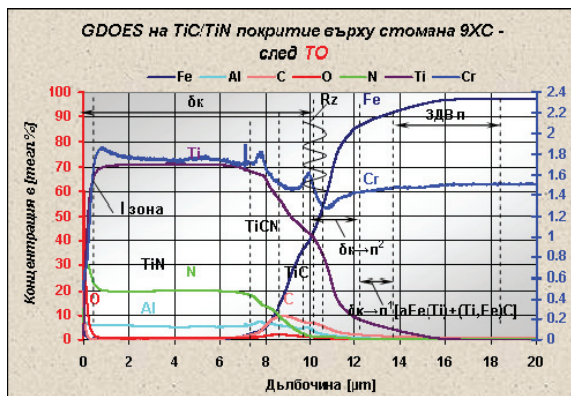


Фиг. 3 Рентгенограми на двуслойни покрития Ti/TiC/TiN

Наличие на интерметалидните съединения  $Fe_2Ti$  и  $FeTi$  във вид на бариерни слоеве е потвърдено и при послойният химичен GDOES анализ /фиг.4/.



а/



б/

Фиг. 4 Послоен химичен анализ на двуслойни покрития: а/ преди и б/ след ТО

Изследванията показват, че и след термично обработване вида на покритието не се е променил, т.е. то си остава тип вакуумен кондензат с микродифузионна връзка към подложката.

Би могло да се твърди, че е напълно възможно да се създаде съвършено нова технология за получаване на покрития, съдържащи бариерни слоеве, благодарение на които покритията да запазват както типа си, така и своята дебелина.

Необходимо е да се изследват допълнително условията в процеса на отлагане, при които се осигурява формиране на достатъчно плътен бариерен слой от интерметалидни съединения от типа Fe-Ti.

**Получените резултати от изследвания в НЦ ВТС дават основание за следните**

#### **ИЗВОДИ:**

1. Според литературните източници в световната практика такива изследвания не са правени. До момента по въпроса е работено и продължава да се работи само в катедра МТМ към РУ „А.Кънчев”.

2. До момента изследванията са показали ограничени възможности за влияние върху процеса на структурообразуване, неизбежно влошаване на структурата на подложката изискващо допълнително термично обработване. Кинетиката на процеса се определя от скоростта на формиране на дифузионен слой само на една разделна граница кондензат – подложка и то от страната на подложката.

3. Според процентното съдържание и съгласно тройната диаграма Fe-Ti-N и двойната Fe-Ti на границата кондензат - подложка има условия за образуване на бариерни слоеве на интерметалидните фази Fe<sub>2</sub>Ti или FeTi.

4. Резултатите от настоящата работа показват, че е възможно да се създаде нова технология за получаване на покрития, които и след термична обработка да запазват своя тип и дебелина и при които термичната обработка от предварителна може да стане окончателна, с което да се разшири кръга на използваните стомани в машиностроенето с отложени във вакуум твърди износостойчиви покрития.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

[1]. Huang Yuan a\*, Jian Chen b, Computational analysis of thin coating layer failure using a cohesive model and gradient plasticity, Received 12 October 2002; received in revised form 21 February 2003; accepted 24 February 2003.

[2]. V. Teixeira\*, M. Andritschky, W. Fischerb, H.P. Buchkremerb, D. Stoeverb, Analysis of residual stresses in thermal barrier coatings, aDepartamento de Fisica, IMAT- Instituto de Materiais, Germany 2003.

[3]. A. Portinhaa, V. Teixeira\*, J. Carneiroa, J. Martinsb, M.F. Costac, R. Vassend, D. Stoeverd, Characterization of thermal barrier coatings with a gradient in porosity aGRF- Functional Coatings Group, Physics Department, University of Minho, Campus de Azurem, 4800 Guimaraes, Portugal, Germany 2004.

[4]. S. Kundu a, M. Ghoshb, A. Laik c, K. Bhanumurthy c, G.B. Kale c, S. Chatterjee a, Diffusion bonding of commercially pure titanium to 304 stainless steel using copper interlayera Department of Metallurgy and Materials Engineering, Mumbai, India 2005

[5]. Шишков Р. „Вакуумно дифузионно метализиране” Дисертация, РУ „А.Кънчев”, Русе, 2004 г.

#### **За контакти:**

Д-р Ваня Георгиева Захаријева, катедра “Материалознание и технология на материалите”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, Тел.: 082/ 888 306.

**Докладът е рецензиран.**