

5. Данченко В.Н. Продольная прокатка труб /Данченко В.Н., Чус А.В. – М.: Металлургия, 1984. – 137 с.
6. Гуляев Ю.Г. Промышленная апробация способа волочения труб повышенной точности на короткой оправке / Ю.Г. Гуляев, Е.И. Шифрин, Д.Ю. Гармашев, А.В. Семичев // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2004. – № 1. – С. 29–30.
7. Кузнецов Е.В. Неравномерность деформации при прокатке слоистых полос / Е.В. Кузнецов, В.Г. Павлов // Металлургическая и горнорудная промышленность: Трубы V Международной научно-технической конференции. – Днепропетровск, 2010 – С. 362–364
8. Міщенко О.В. До пояснення механізму зменшення поперечної різностінності труб при холодній прокатці на оправці / Міщенко О.В., Григоренко В.У. // Обработка материалов давлением. Сборник научных трудов. – Краматорск. ДГМА, 2011. – № 3(28). – С. 216–219.

пост. 07.09.2017

**Б.П. СЕРЕДА**, д.т.н., профессор

**И.В. ПАЛЕХОВА**, инженер

**И.В. КРУГЛЯК**, к.т.н., доцент

Днепропетровский государственный технический университет, г. Каменское

## **Моделирование основных закономерностей формирования хромированных и титанохромированных покрытий на сталях при нестационарных температурных условиях**

В работе рассмотрены методы получения защитных износостойких покрытий на сталях в режиме теплового самовоспламенения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Показаны результаты исследований структуры и свойств покрытий, полученных при различных способах обработки (одновременном и последовательном). С применением методов математического моделирования разработаны оптимальные составы СВС-смесей для нанесения износостойких покрытий на деталях машин в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Представлен анализ значимых параметров, влияющих на структуру и эксплуатационные свойства покрытий, полученных при различных способах обработки. Проведены исследования износостойкости полученных слоев на углеродистых сталях.

The methods of receipt of the wearproof coverings are in-process considered on steels in the mode of thermal spontaneous combustion of self-propagating high temperature synthesis. The results of researches of structure and properties of the coverings got at the different ways of treatment (simultaneous and successive) are shown. With the use of methods of mathematical design optimal compositions of SHS-mixes are worked out for causing of wearproof coverages on the details of machines in the conditions of self-propagating high temperature synthesis. The analysis of meaningful parameters, influencing on a structure and operating properties of the coverages got at the different ways of treatment, is presented. Studies of wearproofness of the got layers are undertaken on carbon steels.

### **Постановка проблемы**

В сложных условиях эксплуатации деталей машин, агрегатов, оборудования и инструмента большое значение имеют физико-механические свойства их поверхностного слоя, его твердость, износостойкость и коррозионная стойкость. Наиболее широкое применение для поверхностного упрочнения получили различные методы и способы химико-термической обработки (ХТО). Одним из эффективных способов ХТО, используемых для повышения поверхностной твердости, коррозионной и износостойкости железоуглеродистых сплавов, является диффузионное насыщение одним или несколькими карбидообразующими элементами. При этом известные способы насыщения характеризуются значительной продолжительностью технологического процесса (до 10–16 ч) [1,2] и энергоемкостью. В связи с этим актуальна разработка технологий, позволяющих наносить покрытия при минимальном времени их формирования. Одной из таких технологий является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с применением газотранспортных химических реакций [3–6].

Сущность метода СВС заключается в осуществлении экзотермических реакций в режиме распростра-

нения волн горения. Процесс характеризуется интенсивным нанесением покрытий благодаря наличию градиента температур в системе изделие-порошковая среда, позволяющего осуществлять массоперенос насыщающих элементов на поверхность изделия [7]. Покрытия состоят из пленки наносимого продукта и переходной диффузионной градиентной зоны.

Известно, что при насыщении несколькими карбидообразующими элементами, их совместная диффузия возможна только в определенном, достаточно узком интервале концентраций, при этом невозможно получить покрытия значительной толщины и высокие концентрации всех насыщающих элементов в поверхностном слое [8–9]. В этом случае эффективным может быть применение последовательного способа обработки.

### **Цель работы**

Целью данной работы является моделирование процессов хромирования и титано-хромирования в условиях СВС, разработка составов порошковых СВС-шихт для нанесения износостойких покрытий, сравнительный анализ и оптимизация технологических параметров СВС-процесса. Изучение структуры, фазового, химического состава покрытий, полученных при различных способах нанесения (одновременном и после-

довательном), а также оценка эффективности применения последовательной технологии СВС-процесса в случае конкуренции диффундирующих элементов при формировании слоев.

#### Материалы исследований

Для нанесения покрытий использовались образцы из сталей массового назначения (сталь 20, сталь 45, У8). Процессы СВС-хромирования и титано-хромирования проводили в реакторах открытого типа ( $P = 10^5$  Па) в режиме теплового самовоспламенения. Рабочий интервал температур варьировался в диапазоне  $950 \div 1200$  °С, общая продолжительность изотермической выдержки составляла 120 минут (как при одновременном, так и последовательном способе насыщения). В качестве реакционных агентов использовали порошки оксидов хрома и алюминия, титана, хрома, алюминия, технической чистоты, металлического йода дисперсностью 200—350 мкм. Подготовка поверхности образцов включала последовательные стадии шлифовки, полировки и обезжиривания в ацетоне. Иницирование процесса насыщения осуществляли путем предварительного нагрева в печи сопротивления до температуры начала самовоспламенения (скорость нагрева —  $0,5$  °С/с). Температуры СВС-смеси контролировали хромель-алюмелевой термопарой в защитном чехле, введенной непосредственно в объем шихты, и подключенной к потенциометру серии КСП. Толщину упрочненных слоев исследовали на световом микроскопе "Neophot-21" при увеличении  $\times 500$ . Микроструктуру выявляли методом травления в 3% спиртовом растворе пикриновой кислоты (ТУ 6-09-08-317-80). Для выявления границ зерен феррита использовали 4% спиртовой раствор азотной кислоты [10].

Анализ фазового состава покрытий осуществлялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М.

Исследование элементного состава проводили методом микрорентгеноспектрального анализа с применением микроанализатора JEOL "Superprob-733". Локальность анализа  $1 \text{ мкм}^2$ , глубина анализа  $\sim 1$  мкм.

Микротвердость покрытий определяли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,098 Н и 0,196 Н. Оценку износостойкости проводили при трении о нежестко закрепленные абразивные частицы (ГОСТ 23.208-79) на установке СМТ-1. Испытания на жаростойкость осуществляли на цилиндрических образцах диаметром  $10,0 \pm 0,2$  мм и высотой  $20,0 \pm 0,5$  мм (ГОСТ 6130-71) и изотермических условиях с последующим взвешиванием на аналитических весах.

Коррозионную стойкость образцов с покрытиями оценивали в 10%-м растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре 20°С.

Для расчета равновесного состава продуктов системы был использованы прикладные пакеты программ "АСТРА.4" и Recalc [11].

При разработке оптимальных составов порошковых реакционных СВС-смесей, обеспечивающих достаточную толщину покрытий и высокую износостойкость, использовали методы математического планирования эксперимента с реализацией полного факторного анализа по плану  $2^3$  и дробного факторного эксперимента  $2^{4-1}$ .

#### Результаты исследований и их обсуждение

Кинетические закономерности протекания химических процессов при СВС зависят как от температуры, так и от диффузионных факторов. Предположив, что на стадии прогрева торможение диффузионных процессов в газовой фазе невелико, а скорость изменения температуры по сравнению со скоростью протекания газофазных химических реакций мала, можно считать, что при каждой температуре равновесный состав продуктов реакций определен. В таком случае, рассчитав равновесный состав продуктов реакций для ряда температур, можно проследить за химической картиной развития процесса.

Эффективность обработки в нестационарных температурных условиях определяется временными параметрами процесса и теплофизическими характеристиками экзотермических СВС-шихт. Формирование покрытий в режиме теплового самовоспламенения можно условно разделить на пять стадий:

- 1 - инертный прогрев реакционной смеси до температуры воспламенения;
- 2 - тепловое самовоспламенение;
- 3 - прогрев изделий;
- 4 - изотермическая выдержка;
- 5 - охлаждение.

Продолжительность первой стадии зависит от состава шихты и ее тепловых характеристик. Вторая стадия характеризуется протеканием основных экзотермических реакций, а также образованием газообразных соединений и транспортом насыщающих элементов к поверхности полочки. Термодинамический анализ равновесного состава продуктов системы свидетельствует, что в рабочем диапазоне температур основными составляющими газовой фазы являются  $\text{I}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{AlI}_2$ ,  $\text{CrI}_2$ ,  $\text{CrI}_3$ ,  $\text{TiI}_4$ . Установлено, что увеличение концентрации в шихте газотранспортного агента (металлического йода) до 2—4% приводит не только к увеличению количества газообразных йодидов, но и к увеличению скорости реакции воспламенения. На третьей стадии температура процесса снижается до расчетной температуры насыщения, начинается формирование покрытия. На четвертой стадии происходит диффузионный рост покрытия. На стадии охлаждения интенсивность формирования слоев снижается, это связано с уменьшением коэффициентов диффузии элементов шихты.

На температурной кривой выделяют две характерные точки — температуру начала воспламенения  $t_*$  и температуру максимального разогрева  $t_m$ , которые зависят от состава реакционной шихты. При увеличении концентрации в шихте активной экзотермической составляющей и газотранспортного агента происходит снижение  $t_*$  и рост  $t_m$ .

На толщину формируемых покрытий влияют состав шихты, продолжительность и температура изотермической выдержки, химический состав подложки и способ насыщения.

На рис. 1 приведены зависимости толщин хромированных и титано-хромированных покрытий, полученных на стали У8 (при последовательном и одновременном способах обработки) от температуры изотермической выдержки. Повышение температуры насыщения приводит к росту толщины диффузионных слоев.

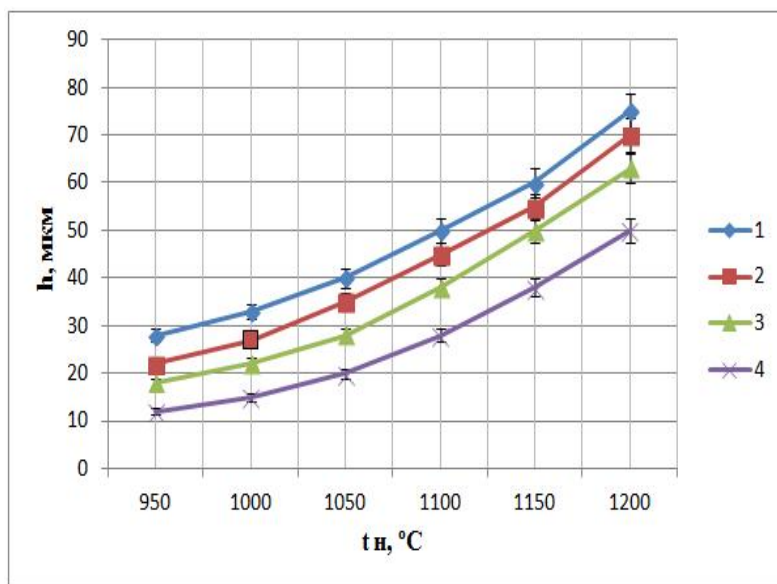
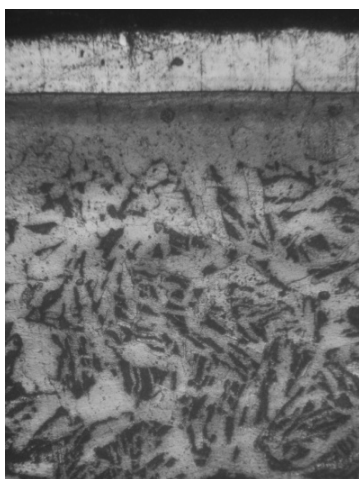


Рис. 1. Влияние температуры изотермической выдержки на толщину хромированных и титанохромированных слоев, полученных на стали У8 в режиме теплового самовоспламенения при различных способах насыщения. Продолжительность изотермической выдержки  $\tau_{\text{в}} = 120$  мин.: 1 — последовательное насыщение титаном и хромом; 2 — одновременное насыщение титаном и хромом; 3 — насыщение хромом; 4 — последовательное насыщение хромом и титаном

В результате исследований установлено, что при одновременном способе обработки, основным фактором, влияющим на толщину покрытий, является концентрация насыщающих элементов в реакционной смеси. При этом, при титанохромировании методом СВС, поставщиком активных атомов хрома является как металлический хром, так и хромистая составляющая (ХС). При насыщении в смесях, содержащих ХС и титан или ХС, титан, хром (при условии, что общее количество хрома в смеси идентично), большая толщина покрытия

будет получена при наличии хрома в смеси в несвязанном состоянии.

В результате рентгеноструктурного и металлографического анализов установлено, что на поверхности сталей образуется сплошной, однородный, не травящийся слой. К нему примыкает переходная зона, образующаяся в результате встречной диффузии углерода, за ней расположена обедненная углеродом ферритная зона (рис. 2).



а



б

Рис. 2. Микроструктуры титанохромированных покрытий, полученных методом СВС на стали 45 x 250, x 500. Температура насыщения — 1000 °С, продолжительность изотермической выдержки — 120 мин: а — титанирование с последующим хромированием; б — одновременное титанохромирование

Фазовый состав зон значительно зависит от содержания углерода в стали и способа насыщения.

При одновременном насыщении на поверхности образцов образуются соединения титана с хромом, представляющие собой продукт СВС-взаимодействия (с содержанием титана и хрома в поверхностном слое 66 и 34% соответственно), а также карбиды сложного состава (Ti, Cr)C.

В данных условиях насыщения, хром обладает большим коэффициентом диффузии, чем титан, и благодаря меньшему атомному радиусу легче образует твердые растворы внедрения. В связи с чем, проникает в подложку на большую глубину, чем титан. В зависимости от химического состава подложки, в приповерхностной зоне возможно образование карбидов (Cr, Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> или (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, легированных титаном, ниже расположена зона твердого раствора Cr в  $\alpha$ -железе.

При двухстадийном способе обработки, фазовый состав покрытий в основном зависит от последовательности стадий насыщения. При титанировании с последующим насыщением хромом на поверхности углеродистых сталей образуются карбиды сложного состава (Ti, Cr)C (содержание Ti — 42%, Cr — 46%). Ниже расположены зоны карбидов и  $\alpha$ -твердого раствора. Если же на первой стадии проводят насыщение хромом, а затем титаном, то происходит преимущественное хромирование с образованием на поверхности сталей высшего карбида Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> с включениями Cr<sub>2</sub>Ti (концентрация Cr — 78%, концентрация Ti незначительна).

При исследовании сформировавшихся слоев на приборе ПМТ-3 установлено, что микротвердость карбидов (Ti, Cr)C на поверхности углеродистых сталей изменяется в пределах 16500-25000 МПа.

Оценку износостойкости и коррозионной стойкости проводили на образцах из стали 45 с хромированными и титанохромированными СВС-покрытиями, полученными при различных способах обработки и продолжительности изотермической выдержки 120 минут (как для последовательного, так и одновременного насыщения). По результатам испытаний выявлено, что лучшими показателями износостойкости и коррозионной стойкости обладают титанохромированные покрытия, полученные при двухстадийной обработке (титанировании с последующим хромированием).

#### Выводы

1. Газотранспортная СВС-технология позволяет получать на железо-углеродистых сплавах качественные хромированные и титанохромированные покрытия. При комплексном насыщении несколькими карбидообразующими элементами на толщину покрытий, их фазовый и химический состав значительно влияет способ насыщения (последовательный или одновременный).

2. Для получения покрытий значительной толщины и повышения их эксплуатационных характеристик может быть рекомендована двухстадийная СВС-технология. Последовательное насыщение титаном и хромом обеспечивает высокие концентрации этих элементов в поверхностном слое. При этом даже при двухэтапном способе обработки продолжительность СВС-процесса примерно в 4 раза ниже, чем при традиционных методах ХТО.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник / под ред. Ляховича Л.С. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
2. Филоненко Б.А. Комплексные диффузионные покрытия. – М.: Машиностроение, 1981. – 13: ИС-МАН, 1998. – 512 с.
3. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов/ под ред. В.Т. Телеры, А.В. Хачояна. – Черноголовка: ИСМАН, 1998. – 512 с.
4. Середя Б.П. Металознавство та термічна обробка чорних та кольорових металів. Підручник. – Запоріжжя: Вид-во ЗДІА, 2008. – 302 с.
5. Sereda V., Sereda D. Obtaining of Boride Coatings under SHS Conditions for Car Parts. Material science and technology – 2016. Salt Lake City, Utah USA 2016–1339 p. – P. 945–948.
6. Середя Б.П., Калініна Н.С., Кругляк І.В. Поверхневе зміцнення матеріалів. Монографія. – Запоріжжя: Вид-во ЗДІА, 2004. – 230 с.
7. Коган Я.Д., Середя Б.П., Штессель Э.А. Высокоинтенсивный способ получения покрытий в условиях СВС / Металловедение и термическая обработка металлов, 1991, № 6. – с. 39–40.
8. Земсков Г.В., Коган Р.Л. Многокомпонентные диффузионное насыщение металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 208 с.
9. Многокомпонентные диффузионные покрытия/ под ред. Ляховича Л.С. – Минск: Наука и техника, 1974. – 289 с.
10. Беккерт М., Клемм Х. Справочник по металлографическому травлению. – М.: Металлургия, 1979. – 336 с.
11. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Р.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 263 с.
12. Шатинский В.Ф., Нестеренко А.И. Защитные диффузионные покрытия. – К.: Наук. думка, 1988. – 272 с.

пост. 15.09.2017