

МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ В ТЕХНОЛОГІЇ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ



О.А. БЕЙГУЛ, д.т.н., профессор

Д.Б. СЕРЕДА, аспирант

Днепропетровский государственный технический университет, г. Каменское

Физико-химическое моделирование получения в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза износостойких покрытий

В работе представлены результаты физико-химического моделирования получения легированных хромоалитированных покрытий с использованием технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Изучено влияние состава реакционной шихты на тепловые характеристики процесса и толщину покрытия. Проведенные исследования показывают, что СВС технология получения легированных хромоалитированных покрытий позволяет получать износостойкие защитные покрытия при ограниченном времени их формирования.

The paper presents the results of the physico-chemical modeling of the production of doped chromium-plated coatings using the technology of self-spreading high-temperature synthesis. The influence of the composition of the reaction charge on the thermal characteristics of the process and the coating thickness was studied. The conducted studies show that the SHS technology for obtaining doped chromium-plated coatings makes it possible to obtain wear-resistant protective coatings with limited time for their formation.

Постановка проблемы

Известно много методов упрочнения поверхности сталей, некоторые из них применяются в нескольких вариантах. Их разделяют на две большие группы:

– процессы формирования защитных покрытий, к которым можно отнести: нанесение электролитических покрытий, гальванизация, осаждение покрытий из газовой фазы методами PVD и CVD, лазерное наплавление и т.д.

– процессы, связанные с модификацией материала уже существующих поверхностей. Наиболее продвинутые методики в этой области включают упрочнение поверхности с помощью лазерной техники, электронных пучков, имплантации ионов и т.д., а также классические методы химико-термической обработки поверхности (азотирование, борирование). Способы получения защитных покрытий на металлических изделиях различаются технологией нанесения покрытия, и основной целью создания является хорошая адгезия с подложкой, а также получение сплошного, беспористого и стойкого в данной среде защитного слоя. В настоящее время основными способами нанесения защитного покрытия являются: гальваническое высаживание при электролизе, газотермическое напыление или металлизация, термодиффузионное насыщение в порошке, погружение в расплавленный металл, плакирование. По типу соединения защитного слоя с подложкой различают адгезионные и диффузионные металлические покрытия.

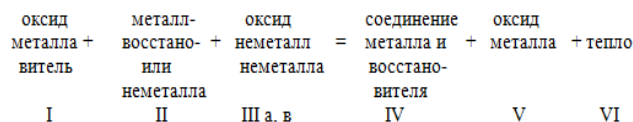
Поверхностное насыщение стали алюминием, хромом, цинком и другими элементами называют диффузионным насыщением металлами. Изделие, поверхность которого обогащена этими элементами, приобре-

тает ценные свойства, к числу которых относятся высокая жаростойкость, коррозионная стойкость, повышенная износостойкость и твердость.

Анализ публикаций

В связи с этим, актуально применение технологий, позволяющих получать покрытия при ограниченном или минимальном времени их формирования. Одной из таких технологий является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1].

Среди СВС-процессов с участием химических соединений в качестве реагентов, наиболее значительный класс (имеющий наиболее крупные технологические приложения) составляют так называемые реакции СВС с восстановительной стадией. Две схемы получили распространение: оксидная и оксидно-элементная [2, 3].



Спектр веществ, используемых в качестве I и III, велик, в качестве II в процессах горения используют, главным образом, алюминий и магний. Варианты I + II + III а представляют собой классические металлотермические реакции и хорошо известны из практики горения термитов.

Развитие СВС как направления исследований, связанного с синтезом материалов, дополнило арсенал химии горения новыми для нее неорганическими реакциями, ассортимент которых непрерывно расширяется. Основным интерес в настоящее время представляют реакции в многокомпонентных системах, проводимые с

целью получения сложных однофазных соединений или гетерогенных материалов с заданным соотношением фазовых составляющих.

Большую помощь в поисках реакций технологического горения оказывают термодинамические расчеты, позволяющие по известным термодинамическим свойствам веществ заранее вычислить адиабатическую температуру и равновесный состав продуктов горения. На основании этих данных оценивается, насколько целесообразны попытки реализовать в режиме горения химическое взаимодействие в тех или иных системах.

Для правильного выбора условий синтеза полезны результаты исследований кинетики реакций СВС, определения кинетических констант, энергий активации.

Цель работы

В работе рассмотрен процесс получения хромоалитрованных покрытий легированных бором в режиме теплового самовоспламенения.

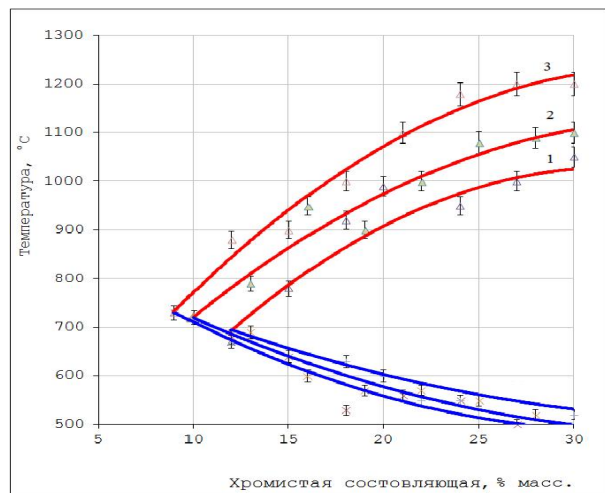
Изложение основного материала

Исследования проводили на образцах из стали 50. Покрытие наносили в экзотермических порошковых смесях, состоящих из Cr_2O_3 , Al_2O_3 , В, Al.

В качестве газотранспортного агента (ГТА) использовали кристаллический йод (I_2) и фтористый аммоний (NH_4F). Для проведения совместного насыщения поверхности хромом, алюминием и бором, содержание бора составляло 11% масс. Содержание газотранспортного агента в СВС- шихте составляла 5 % масс.

Получение защитных покрытий осуществлялось на опытно-промышленной установке, включающей следующие функциональные системы: реакционное оборудование, систему газообеспечения и систему контроля и регулирования технологических параметров.

Характерный вид температурной кривой приведен на рис. 1.



1—5% масс содержание В; 2—7% масс; 3—9% масс;
* — температура воспламенения; Δ — максимальная температура

Рис. 1. Характерный вид температурной кривой. Зависимость температуры воспламенения и максимальной температуры от весового содержания активной составляющей (Cr_2O_3+2Al) для состава $XC + Al + B + Al_2O_3 + I_2 + NH_4F$.

В результате физико-химического моделирования, процесс формирования покрытий условно можно разделить на следующие стадии (рис. 2):

I – инертный прогрев реакционной смеси до температуры воспламенения;

II – стадия теплового самовоспламенения (происходит взаимодействие Cr_2O_3 и Al). Температура в реакторе повышается до максимальной, образуются газообразные соединения, а диффундирующие элементы транспортируются к поверхности образца;

III – стадия прогрева изделия. Температура реакционной смеси снижается до температуры изотермической выдержки, насыщающие элементы диффундируют в подложку;

IV – изотермическая выдержка, в процессе которой происходит диффузионный рост покрытия;

V – стадия охлаждения. Формирование защитного покрытия происходит с меньшей интенсивностью за счет уменьшения коэффициента диффузии насыщаемых элементов при снижении температуры.

Изменение толщины покрытия в зависимости от температуры подчиняется экспоненциальной зависимости а от времени параболической.

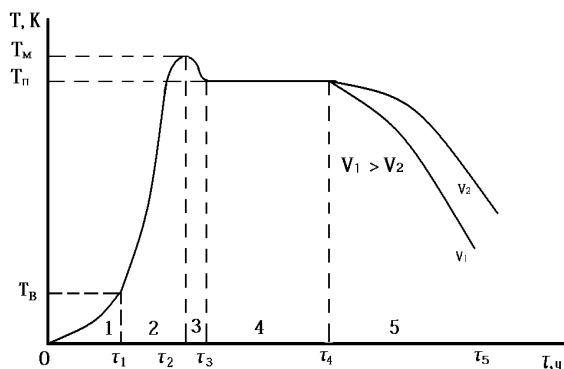
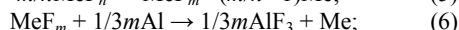
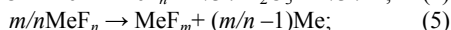
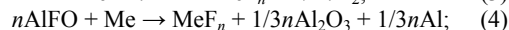
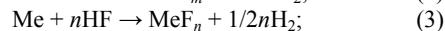
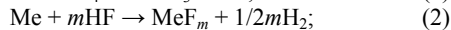
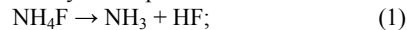
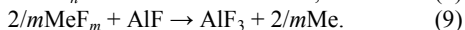
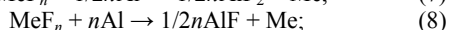


Рис. 2. Результаты физико-химического моделирования формирования защитного покрытия в условиях теплового самовоспламенения СВС-шихт

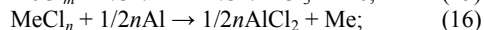
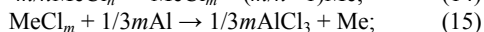
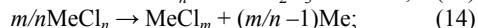
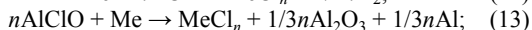
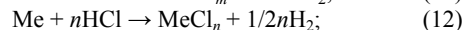
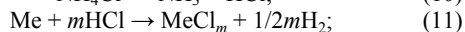
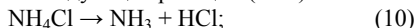
Для установления количества газотранспортного агента в насыщающей смеси, проводим термодинамический расчет определения состава газовой фазы и возможности протекания газофазных реакций в диапазоне температур 400-1600K с различными активаторами. В качестве активаторов процесса насыщения можно использовать хлористый аммоний, фтористый аммоний, йод и др. Конкретный выбор того или иного активатора определялся в зависимости от переносимых компонентов к подложке и схемы проведения процесса насыщения как в режиме горения так и в режиме теплового самовоспламенения.

При СВС-процессе использовались газотранспортные агенты, которые в случае образования активных атомов насыщающих элементов, доставляли их к поверхности обрабатываемого материала. В СВС-шихте возможно протекание следующих реакций:

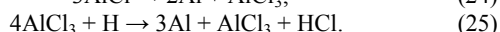
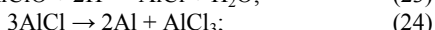
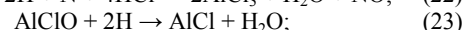
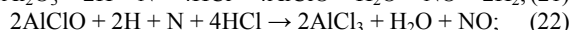
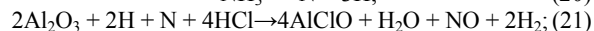
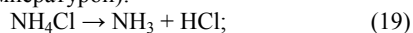




При использовании в качестве активатора NH_4Cl в шихте протекают следующие реакции ($m > n$):



Вводимые в СВС-шихты активаторы при отсутствии балластной добавки, способствует резкому (на 300-400°С) снижению температуры инициирования реакций восстановления. Отмеченную особенность можно объяснить активизацией поверхности восстановителя вследствие взаимодействия продуктов разложения активатора с окисной пленкой на алюминии по следующему термодинамически вероятным реакциям (расчет проводили в предположении, что ΔH^0 и ΔS^0 не изменяются с температурой):



Проведенные расчеты и их анализ позволяют получить информацию о механизме нанесения покрытий в условиях СВС, а применение программного анализа - выполнить объективную оценку состава порошковых систем для регулирования данного процесса.

Микроструктуры хромоалюмо-борированных защитных покрытий приведены на рис. 3.

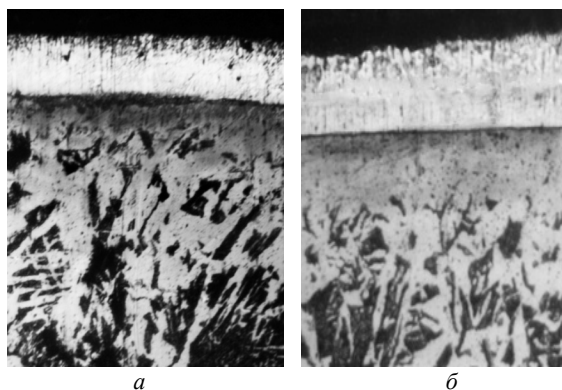


Рис. 3. Изменение толщины покрытия на стали 50 в зависимости от содержания алюминия ($\times 200$): а) 7% Al; б) 15% Al. Режим обработки: $t_n = 1000^\circ\text{C}$; $\tau_n = 30$ мин

На поверхности образцов из стали 50, легированных бором, защитное покрытие состоит из фаз $(\text{FeCr})_{23}\text{C}_6$, $(\text{FeCr})_7\text{C}_3$, $(\text{FeCrAl})_2\text{B}$, Fe_2Al_5 и α -твердого раствора Cr, Al и B в Fe.

Выводы

Испытания на износостойкость проводили на машине трения СМТ-1, время испытания 5 часов, при

скорости вращения 500 об/мин. (ролика) нагрузка на испытуемый образец составляла $P = 500$ Н. Хромоалитированные покрытия, легированные бором имеют износостойкость в 1,8—2,1 раза, чем образцы обработанные в изотермических условиях.

Покрытия наносились на детали кривошипно-шатунного механизма, и газораспределительного механизма автомобилей ГАЗ-322132, БОГДАН А092 (городской). Проведенные исследования показывают, что СВС технология получения хромоалюмоборированных покрытий позволяет получать качественные защитные покрытия при ограниченном времени их формирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов / Под ред. В.Т.Телепы, А.В.Хачояна. Черноголовка: ИСМАН, 1998. 512 с.
2. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, № 1, с. 120–124.
3. Merzhanov A.G., Yuxhvid V.I. The self-propagating high-temperature synthesis in the field centrifugal forces. In: Proc. Of the First US-Japan. Workshop on Combust. Synth., Jan. 11–12, 1990. Tokyo: Nat. Res. Inst. Metals Publ., 1990, p. 1–21.
4. Коган Я.Д., Серeda Б.П., Штессель Э.А. Высокоинтенсивный способ получения покрытий в условиях СВС // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1991. – № 6. – с. 39–40.
5. Серeda Б.П., Скачков В.О., Иванов В.И., Усенко Ю.И. Хромирование сталей методом газотранспортных СВС-реакций // Металлознание та обработка металів. – 1999. – № 4. с. 25–27.
6. Серeda Б.П., Кругляк И.В. Моделирование процессов хромирования и силицирования в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Металловедение и термическая обработка металлов – 2002, № 4 – с. 29–33.
7. Серeda Д.Б. Получение хромоалитированных покрытий на углеродистых материалах в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Серeda Б.П., Серeda Д.Б., Белоконь Ю.А., Кругляк И.В. // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. трудов. Вып. 80 – Дн-вск., ГВУЗ ПГАСА, 2015. – 380 с., С. 296–301.
8. Серeda Д.Б. Повышение износостойкости деталей газотурбинных двигателей в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза XIII международная научно техническая конференция „АВИА-2015”. – К.: НАУ, 2015. – С. 1172–1175.
9. Sereda B., Sereda D. Advanced Chromoaluminizing Coatings for Wear and Heat-resistance on Composite Materials under SHS. Material science and technology-2015.. Columbus, OH, USA. – 1821 p., P. 229–232.
10. Sereda B., Sereda D. Aluminized Multifunctional Coating on Steel in SHS Condition. Material science and technology – 2014. Pittsburgh. Pennsylvania USA. 2224 p. P. 482–486.
11. Sereda B., 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.