

DOI: 10.31319/2519-8106.1(40)2019.166209

УДК 669.136.9: 621.793.6

Б.П. Серета, д.т.н., професор

І.В. Палехова, аспірант

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

ТЕРМОДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФОРМУВАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ТИТАНОВИХ ПОКРИТТІВ В УМОВАХ САМОРОЗПОВСЮДЖУВАЛЬНОГО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

В роботі розглянуті методи формування захисних зносостійких покриттів на сталях в режимі теплового самозаймання саморозповсюджувального високотемпературного синтезу.

За допомогою методів термодинамічного моделювання з'ясовано склад газової фази продуктів реакцій СВС-системи.

З застосуванням методів математичного моделювання розроблені оптимальні склади СВС-шихт для отримання зносостійких покриттів на деталях машин в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу. Наведений аналіз факторів, що впливають на структуру, фазовий склад та експлуатаційні характеристики покриттів. Проведені дослідження зносостійкості отриманих покриттів на вуглецевих сталях.

Ключові слова: саморозповсюджувальний високотемпературний синтез; моделювання; теплове самозаймання; титанові покриття; зносостійкість.

The paper discusses the methods of forming protective wear-resistant coatings on steels in the mode of thermal self-ignition of self-propagating high-temperature synthesis.

Using the methods of thermodynamic modeling, the composition of the gas phase of the reaction products of the SHS- system was established.

Using the methods of mathematical modeling, the optimal compositions of the SHS mixture for obtaining wear-resistant coatings on machine parts under conditions of self-propagating high-temperature synthesis have been developed. An analysis of factors affecting the structure, phase composition and operational characteristics of coatings is given. Conducted studies of the wear resistance of the obtained coatings on carbon steels.

Keywords: self-propagating high temperature synthesis; modeling; thermal self-ignition; titanium coatings; wear resistance.

Постановка проблеми

Багатокомпонентні покриття на базі титану отримали широке застосування для захисту деталей механізмів та агрегатів, що працюють у складних умовах експлуатації. З метою підвищення зносостійкості, мікротвердості, корозійної стійкості сталевих виробів часто використовують різноманітні методи насичення поверхні деталей декількома карбідоутворюючими елементами, а саме титаном та хромом [1—5].

У даній роботі розглянута технологія отримання легованих титанових покриттів методом саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС) з застосуванням газотранспортних хімічних реакцій [6—9].

Сутність метода СВС полягає в здійсненні екзотермічних реакцій в режимі поширення хвиль горіння. Процес характеризується інтенсивним нанесенням покриттів завдяки наявності градієнта температур в системі виріб-порошкове середовище, що дозволяє здійснювати масо-перенос насичуючих елементів на поверхню виробу [10]. Покриття складаються з півки продукту взаємодії елементів шихти (в результаті газофазного осадження) та перехідної дифузійної градієнтної зони.

Формулювання мети дослідження

Метою даної роботи є моделювання процесів титано-хромування в умовах СВС, розробка оптимальних складів порошкових СВС-шихт для нанесення зносостійких покриттів, термо-

динамічний аналіз реакцій і складу газової фази при СВС-процесі. Вивчення структури, фазового, хімічного складу покриттів.

Виклад основного матеріалу

Для нанесення покриттів використовувалися зразки з сталей масового призначення (сталь 20, сталь 45, У8). Процеси титанохромування проводили в реакторах відкритого типу ($P = 105 \text{ Па}$) в режимі теплового самозаймання. Робочий інтервал температур варіювався в діапазоні $900 \div 1050 \text{ }^\circ\text{C}$, загальна тривалість ізотермічної витримки не перевищувала 60 хв.

Як реакційних агентів використовували порошки дисперсністю 100—250 мкм: Cr_2O_3 — оксид хрому (III) (ТУ 6-09-4272-84) — компонент для хромової складової (ХС) та джерело хрому в покритті; Al_2O_3 — оксид алюмінію (III) (ТУ 6-09-426-75) — баластний матеріал; Al — алюміній марки АСД1 (ТУ 48-5-226-82) — компонент для хромової складової (ХС) та джерело алюмінію в покритті; Si — кремній марки Кр1 (ТУ 48-4-174-77) — джерело кремнію в покритті; Ti — титан марки ПТХ5-1 (ТУ 113-12-132-83) — джерело Ti в покритті; NH_4Cl — хлористий амоній (ГОСТ 3773-72) — активатор процесу дифузійної обробки; I_2 — йод металічний (ГОСТ 4159-79) — активатор процесу дифузійної обробки.

Для термодинамічного моделювання хімічних реакцій при СВС-процесі проведено розрахунок рівномасового складу продуктів системи з використанням програм TERRA, Recalc [11].

При розробці оптимальних складів порошкових реакційних СВС-шихт, що забезпечують достатню товщину покриттів і високу зносостійкість, використовували методи математичного планування експерименту з реалізацією повного факторного аналізу за планом 2^3 .

Результати досліджень та їх обговорення

Термодинамічне моделювання процесів полягає в термодинамічному аналізі рівноважного стану систем в цілому (повний термодинамічний аналіз). Під термодинамічними системами розуміються умовно виділені матеріальні області, взаємодія яких з навколишнім середовищем зводиться до обміну теплом і роботою [12]. Розрахунок термодинамічної рівноваги довільних систем (визначення всіх рівноважних параметрів, термодинамічних властивостей, хімічного і фазового складу) здійснюється шляхом мінімізації ізобарно-ізотермічного потенціалу або максимізації ентропії системи при обліку всіх потенційно можливих в рівновазі індивідуальних речовин.

Кінетичні закономірності перебігу хімічних процесів при СВС залежать як від температури, так і від дифузійних факторів. Припустивши, що на стадії прогріву гальмування дифузійних процесів в газовій фазі невелика, а швидкість зміни температури в порівнянні зі швидкістю протікання газофазних хімічних реакцій мала, можна вважати, що при кожній температурі рівноважний склад продуктів реакцій визначено. В такому випадку, розрахувавши рівноважний склад продуктів реакцій для ряду температур, можна простежити за хімічною картиною розвитку процесу [13].

Термодинамічний аналіз рівноважного складу продуктів системи свідчить, що в робочому діапазоні температур основними складовими газової фази являються йодиди та хлориди титану, алюмінію і хрому (рис. 1).

Газоподібні продукти, взаємодіючи з елементами порошкової шихти переводять їх у газову фазу, а далі відбуваються хімічні транспортні реакції: $\text{Al} + \text{I} \rightleftharpoons \text{AlI}$; $\text{Al} + 2\text{I} \rightleftharpoons \text{AlI}_2$; $\text{Al} + 3\text{I} \rightleftharpoons \text{AlI}_3$; $2\text{Al} + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{AlI}$; $2\text{Al} + \text{AlI}_3 \rightleftharpoons 3\text{AlI}$; $2/3\text{AlI}_3 + 4/3\text{Al} \rightleftharpoons 2\text{AlI}$; $2/3\text{AlI}_3 + 1/3\text{Al} \rightleftharpoons \text{AlI}_2$; $\text{Al}_2\text{I}_6 \rightleftharpoons 2\text{AlI}_3$; $1/2\text{Ti} + \text{I}_2 \rightleftharpoons 1/2\text{TiI}_4$; $\text{Ti} + 4\text{I} \rightleftharpoons \text{TiI}_4$; $\text{Cr} + 2\text{I} \rightleftharpoons \text{CrI}_2$; $\text{Cr} + 3\text{I} \rightleftharpoons \text{CrI}_3$.

При титанохромуванні методом СВС постачальником активних атомів хрому є як металевий хром, так і хромиста складова (ХС). При насиченні в сумішах, що містять ХС і титан або ХС, титан, хром (за умови, що загальна кількість хрому в суміші ідентично), більша товщина покриття буде отримана при наявності хрому в шихті в незв'язаному стані.

Для розробки оптимальних складів шихт проведено математичне планування експериментів [14]. Факторами експерименту обрано: (X1) — вміст легуючих елементів (хрому), (X2) — вміст титану, (X3) — вміст хромистої складової. Параметрами оптимізації обрано Y_1 — показник зносостійкості для системи Ti-Cr.

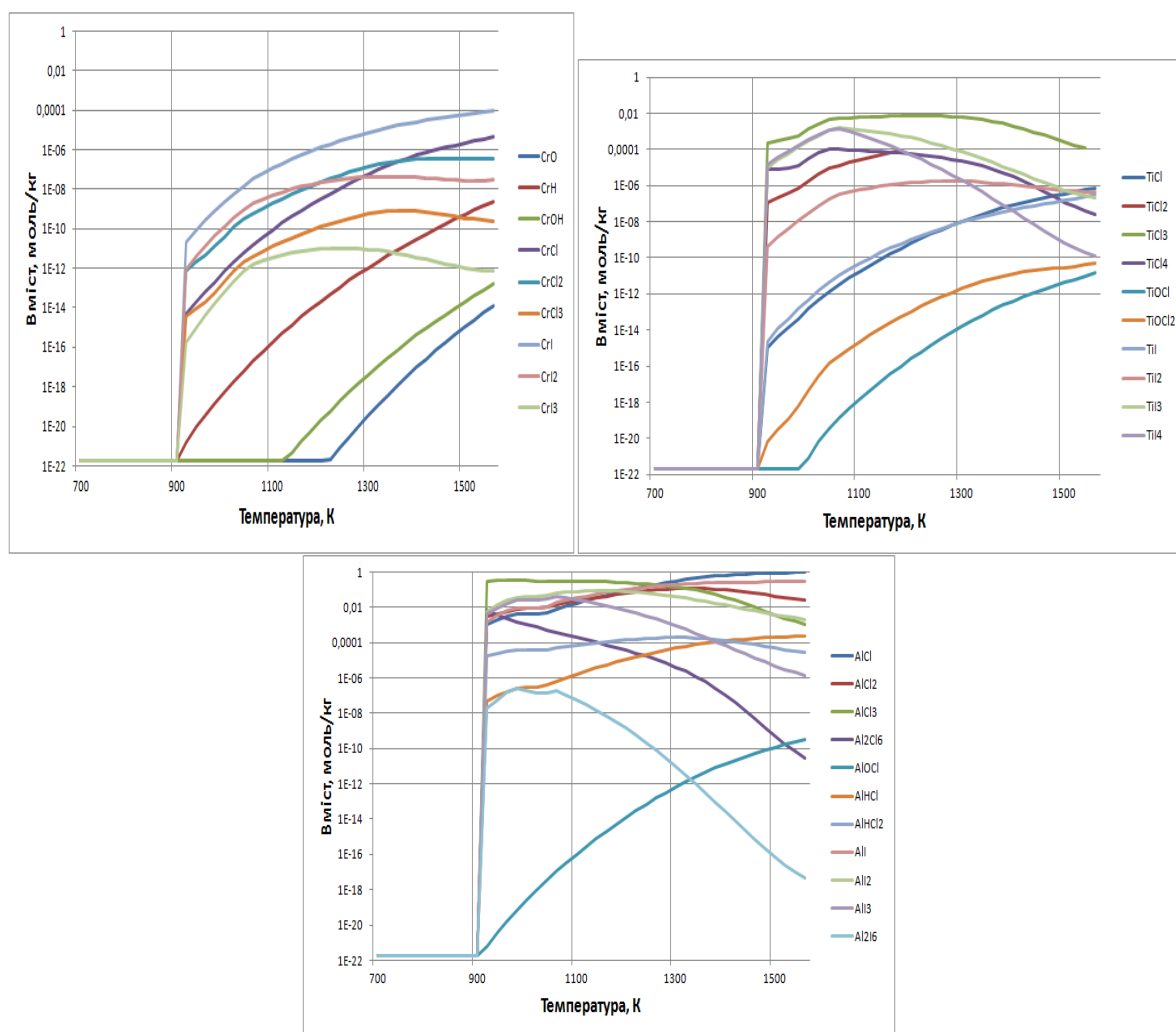


Рис. 1. Вміст газоподібних сполук хрому, титану та алюмінію в реакторі в режимі теплового самозаймання СВС- шихти для системи Ti-Cr

Таблиця 1. Фактори, для системи Ti-Cr

Характеристика	Фактори		
	X ₃ %, мас.	Ti %, мас.	Cr %, мас.
Код	X ₃	X ₂	X ₁
Основний рівень	20	20	5
Інтервал варіювання	5	5	2
Нижній рівень	15	15	7
Верхній рівень	25	25	3

Вибір основного рівня та інтервалів варіювання проводиться виходячи з того, що введення ХС, меншої 10 % мас., приводить до зриву хвилі горіння теплового самозапалювання. Виходячи з дослідження зміни характерних температур СВС-процесу, вибирається кількість ХС. Для отримання стовідсоткового складу порошкових СВС-шихт, як баластна домішка, використовується Al₂O₃.

Отримане рівняння, що характеризує вплив технологічного режиму і складу шихт на параметри оптимізації фізико-механічних і експлуатаційних властивостей, мають наступний вигляд: $\Delta J_1 = 21,4 + 9,2 X_C + 2,4 T_i - 4,4 C_r - 0,2 X_C^2 - 0,21 C_r^2 - 0,12 X_C C_r$

Поверхня відгуку отриманих математичних моделей представлені тривимірними графічними залежностями (рис. 2).

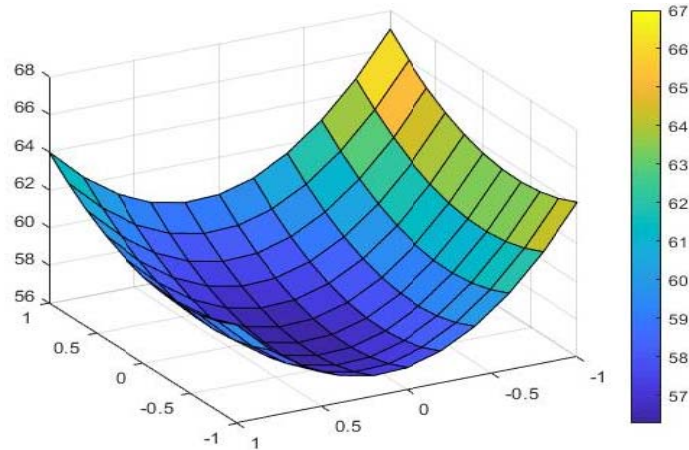


Рис. 2. Вплив вмісту Ti та Cr (% мас.) в СВС- шихті на зносостійкість ΔJ (10^{-4} г/м²)

Рациональним є вміст титану 24—26 % мас хрому 4—7 % мас. (для системи Ti-Cr), тим самим, ці значення вмісту титану та хрому дозволяють отримувати мінімальні показники зносу сталей з легованими захисними покриттями.

В результаті рентгеноструктурного і металографічного аналізів встановлено, що на поверхні сталей утворюється суцільне, однорідне покриття (рис. 3).

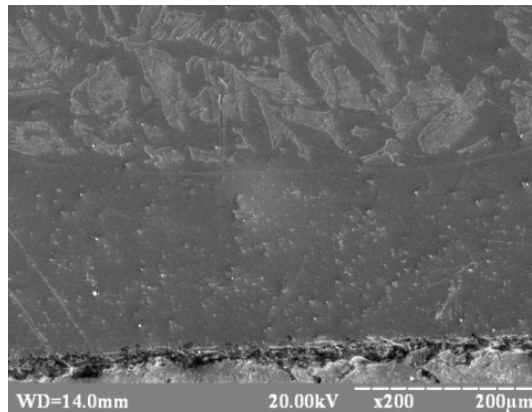


Рис. 3. Мікроструктура титанохромованих покриттів, отриманих методом СВС на сталі 45 × 200. Температура насичення — 1050 °С, тривалість ізотермічної витримки — 60 хв.

Фазовий склад зон значно залежить від вмісту вуглецю в сталі. У даних умовах насичення хром характеризується більшим коефіцієнтом дифузії, ніж титан, і завдяки меншому атомному радіусу легше утворює тверді розчини впровадження. У зв'язку з чим проникає в підкладку на більшу глибину, ніж титан. Залежно від хімічного складу підкладки, в приповерхневій зоні можливе утворення карбідів $(Cr, Fe)_{23}C_6$ або $(Cr, Fe)_7C_3$, легований титаном, нижче розташований Fe_2Ti , Cr_2Ti , α -твердий розчин Ti та Cr у α -залізі; на сталі 45 — $(Cr, Fe)_{23}C_6$, легований титаном, α -твердий розчин хрому в залізі з включеннями Cr_2Ti ; на сталі У8 — $(Cr, Fe)_{23}C_6$, $(Cr, Fe)_7C_3$, Cr_2Ti , $(Ti, Cr)C$.

Оцінку зносостійкості проводили на зразках зі сталі 45 з титанохромованими СВС-покриттями і покриттями, отриманими в ізотермічних умовах.

Дослідження виявили, що у порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах, зносостійкість сталі 45 з СВС-покриттями вища в 1,8—2,0 рази.

Висновки

Проведено термодинамічний аналіз рівносасового складу продуктів СВС-системи, визначено основні складові газової фази в процесі обробки. З використанням методів математичного моделювання визначено оптимальні складі порошкових СВС-шихт для отримання зносостійких титанових покриттів, легованих хромом. Проведений порівняльний аналіз експлуатаційних характеристик СВС-покриттів і дифузійних аналогів дозволив зробити висновок про підвищення зносостійкості сталі 45 з розробленими СВС-покриттями в 1,8—2,0 рази у порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах.

Список використаної літератури

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/Б.А. Филоненко. – М.: Машиностроение: ИСМАН, 1981. – 413 с.
3. Земсков Г.В., Коган Р.Л. Многокомпонентные диффузионное насыщение металлов и сплавов / Г.В. Земсков, Р.Л. Коган. – М.: Металлургия, 1978. – 208 с.
4. Многокомпонентные диффузионные покрытия/ под ред. Ляховича Л.С. – Минск: Наука и техника, 1974. – 289 с.
5. Шатинский В.Ф., Нестеренко А.И. Защитные диффузионные покрытия/ В.Ф. Шатинский, А.И. Нестеренко. – К.: Наук. думка, 1988. – 272 с.
6. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов/ под ред. В.Т. Телепы, А.В. Хачояна. – Черноголовка: ИСМАН, 1998. – 512 с.
7. Шефер Г. Химические транспортные реакции / Г. Шефер. – М.: Мир, 1964. – 189 с.
8. Kostogorov E.P. Transport reactions SHS combustion/ E.P. Kostogorov// Int. Journal of SHS. – 1992. – V.1. – № 1. – P. 33–39.
9. Grigor'ev Y.M., Merganov A.G. SHS coatings / Y.M. Grigor'ev, A.G. Merganov// Int. Journal of SHS. – 1992. – V.1. – № 4. – P. 600–639.
10. Коган Я.Д., Серeda Б.П., Штессель Э.А. Высокоинтенсивный способ получения покрытий в условиях СВС/ Я.Д. Коган, Б.П. Серeda // Металловедение и термическая обработка металлов, 1991, № 6. – С. 39–40.
11. Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б.Г., Моисеев Р. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г. Б. Синярев, Н. А. Ватолин, Б.Г. Трусов и др. – М.: Наука, 1982. – 263с.
12. Пупышев А.А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в спектральных источниках/А.А. Пупышев.– Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. – 2007. – 85 с.
13. Серeda Б.П. Термодинамический анализ реакций при нанесении защитных покрытий на углеродные материалы в условиях СВС / Б.П. Серeda, Д.Б. Серeda, А.Н. Онищенко та ін.//Металлургия. Сб. Научных трудов ЗГИА. – Запорожье: ЗГИА.–2012. – № 2 (27). – С. 96–101
14. Серeda Б.П. Математическое моделирование получения износостойких покрытий с использованием технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза/О.Г. Чернета, Б.П. Серeda, Д.Б. Серeda // Перспективные технологии и приборы. – Луцк: Луцкий НТУ. – 2016. – № 8 (1). – С. 94–102.

THERMODYNAMIC MODELING OF THE FORMATION OF MULTICOMPONENT TITANIUM COVERINGS IN SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS CONDITIONS**Sereda B.P., Palekhova I.V.****Abstract**

The paper discusses the methods of forming protective wear-resistant coatings on steels in the mode of thermal self-ignition of self-propagating high-temperature synthesis. Using the methods of thermodynamic modeling, the composition of the gas phase of the reaction products of the SHS-system was established.

Using the methods of mathematical modeling, the optimal compositions of the SHS mixture for obtaining wear-resistant coatings on machine parts under conditions of self-propagating high-temperature synthesis have been developed. An analysis of factors affecting the structure, phase composition and operational characteristics of coatings is given. Conducted studies of the wear resistance of the obtained coatings on carbon steels.

References

- [1] Himiko-termicheskaja obrabotka metallov i splavov: Spravochnik / pod red. Ljahovicha L.S. – M.: Metallurgija, 1981. – 424 p. (in Russian).
- [2] Filonenko B.A. Kompleksnye diffuzionnye pokrytija / B.A. Filonenko. – M.: Mashinostroenie: ISMAN, 1981. – 413 p. (in Russian).
- [3] Zemskov G.V., Kogan R.L. Mnogokomponentnye diffuzionnoe nasyshhenie metallov i splavov/ G.V. Zemskov, R.L. Kogan. – M.: Metallurgija, 1978. – 208 p. (in Russian).
- [4] Mnogokomponentnye diffuzionnye pokrytija/ pod red. Ljahovicha L.S. – Minsk: Nauka i tehnika, 1974. – 289 p. (in Russian).
- [5] Shatinskij V.F., Nesterenko A.I. Zashhitnye diffuzionnye pokrytija/ V.F. Shatinskij, A.I. Nesterenko. – K.: Nauk. dumka, 1988. – 272 p. (in Russian).
- [6] Merzhanov A.G. Processy gorenija i sintez materialov/ pod red. V.T. Telepy, A.V. Hachojana. – Chernogolovka: ISMAN, 1998. – 512 p. (in Russian).
- [7] Shefer G. Himicheskie transportnye reakcii/G. Shefer. – M.: Mir, 1964. – 189 s. (in Russian).
- [8] Kostogorov E.P. Transport reactions SHS combustion/ E.P. Kostogorov// Int. Journal of SHS. – 1992. – V.1. – № 1. – P. 33–39. (references)
- [9] Grigor'ev Y.M., Merganov A.G. SHS coatings/ Y.M. Grigor'ev, A.G. Merganov// Int. Journal of SHS. – 1992. – V.1. – № 4. – P. 600–639. (references)
- [10] Kogan Ja.D., Sereda B.P., Shtessel' Je.A. Vysokointensivnyj sposob poluchenija pokrytij v uslovijah SVS / Ja.D. Kogan, B.P. Sereda // Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov, 1991, № 6. – P. 39–40. (in Russian).
- [11] Sinjarev G. B., Vatolin N. A., Trusov B.G., Moiseev R. K. Primenenie JeVM dlja termodinamicheskikh raschetov metallurgicheskikh processov / G. B. Sinjarev, N. A. Vatolin, B.G. Trusov i dr. – M.: Nauka, 1982. – 263 p. (in Russian).
- [12] Pupyshev A.A. Termodinamicheskoe modelirovanie termohimicheskikh processov v spektral'nyh istochnikah / A.A. Pupyshev. – Ekaterinburg: GOU VPO UGTU-UPI. – 2007. – 85 p. (in Russian).
- [13] Sereda B.P. Termodinamicheskij analiz reakcij pri nanosenii zashhitnyh pokrytij na uglerodnye materialy v uslovijah SVS/B.P. Sereda, D.B. Sereda, A.N. Onishhenko ta in.//Metallurgija. Sb. Nauchnyh trudov ZGIA. – Zaporozh'e: ZGIA. – 2012. – № 2 (27). – P. 96–101(in Russian).
- [14] Sereda B.P. Matematicheskoe modelirovanie poluchenija iznosostojkikh pokrytij s ispol'zovaniem tehnologii samorasprostranjajushhegosja vysokotemperaturnogo sinteza/O.G. Cherneta, B.P. Sereda, D.B. Sereda // Perspektivnye tehnologii i pribory. – Luck: Luckij NTU. – 2016. – № 8 (1). – P. 94–102 (in Russian).