

О.А. БЕЙГУЛ, д.т.н., профессор

Д.Б. СЕРЕДА, аспирант

Днепропетровский государственный технический университет, г. Каменское

Моделирование получения жаростойких защитных покрытий в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

В работе рассмотрены методы получения легированных хромоалитированных покрытий и поиск оптимальных порошковых СВС-шхт, позволяющих формировать защитные покрытия на УУКМ в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В условиях СВС возможно получение покрытий различного химического состава, варьируя количество и содержание легирующих добавок. Исследование жаростойкости полученных защитных покрытий, позволяет говорить об увеличении жаростойкости деталей машин и механизмов в 1,5—1,7 раза по сравнению с покрытиями, полученными при изотермических условиях.

Methods of obtaining doped chromium-plated coatings and searching for optimal powder SHS-charges, which allow to form protective coatings on CCCM under conditions of self-propagating high-temperature synthesis, are considered. Under SHS conditions, it is possible to obtain coatings of different chemical composition, varying the amount and content of alloying additives. The study of the heat resistance of the obtained protective coatings allows one to speak of an increase in the heat resistance of machine parts and mechanisms by a factor of 1.5—1.7 compared with coatings obtained under isothermal conditions.

Постановка проблемы

Практическое использование углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) в высокотемпературных процессах весьма ограничено из-за сильного окисления, а также эрозии и выгорания в газовых потоках. В связи с этим защита УУКМ от окисления и выгорания является важной научно-технической задачей. Перспективными материалами для нанесения защитных покрытий могут быть тугоплавкие соединения, прежде всего карбиды, бориды, нитриды и силициды, а также сплавы на их основе. Помимо защиты от окисления покрытия из тугоплавких соединений обладают высокой твердостью и износостойкостью.

Анализ последних источников исследований и публикаций

Известные методы получения покрытий имеют ряд недостатков и преимуществ. Наиболее не приемлемым является тот факт, что при получении покрытия пропиткой кремнием Si из жидкой фазы, происходит химическое взаимодействие с матрицей УУКМ и образуется карбидная фаза, при этом изменяются механические характеристики материала, а так же следует учитывать тот факт, что карбидная составляющая образуется неравномерно по сечению основного материала.

Реализация нанесения защитных покрытий на высокоуглеродистых материалах затруднена целым рядом причин. Это касается не высокой смачиваемости поверхности углерода тугоплавкими металлами, низкой адгезией покрытия к подложке, что зависит во много от теплофизических свойств покрытия, и также выбора компонентов покрытия в зависимости от условий работы готового изделия. Однако на сегодняшний день разработано много технологий по нанесению защитных покрытий на углеродные материалы с использованием методов химико-термической обработки (ХТО), а также пропиткой из жидкой фазы.

Данные методы получения покрытий имеют ряд недостатков и преимуществ. Наиболее не приемлемым является тот факт, что при получении покрытия пропиткой кремнием Si из жидкой фазы, происходит химическое взаимодействие с матрицей УУКМ и образуется карбидная фаза, при этом изменяются механические

характеристики материала, а так же следует учитывать тот факт, что карбидная составляющая образуется неравномерно по сечению основного материала. Применения методов ХТО в это случае намного приоритетнее, однако характеризуется высокой энергоёмкостью и продолжительностью процесса.

Одним из наиболее перспективных методов ХТО на сегодняшний день является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1—5]. Из анализа требований к покрытиям на УУКМ выбрали диффузионный метод поверхностного насыщения из твердой фазы в активной газовой среде в режиме СВС. Отличительной чертой данного метода является высокое качество получаемой поверхности покрытия, небольшая длительность, и высокие температуры, которые характеризуются составом СВС-смеси. В условиях СВС возможно получение покрытий различного химического состава варьируя количество и содержание легирующих добавок.

Вопросами повышения жаростойкости деталей машин, занимаются многие ученые. В последнее время получает распространение применение хромоалитированных покрытий. Хромоалитирование — одновременное или последовательное насыщение металлов и сплавов хромом и алюминием — применяют преимущественно для повышения износа, жаро- и коррозионной стойкости деталей. К основным методам хромоалитирования относятся: твердый, из паровой фазы, газовый и жидкий — одновременный и последовательный, твердый — одновременный и из шликера.[11—12]

Легирование хромоалитированных покрытий титаном кремнием и титаном позволяет резко повысить эксплуатационные характеристики и наряду с высокой коррозионной и жаростойкостью получать более универсальные слои с высокими показателями поверхностной твердости, окислительной стойкости и коррозионной стойкости за счет образования дополнительных оксидов кремния и титана.

Хромоалитирование можно проводить последовательным способом, хромировать, а затем алитировать. Одновременное насыщение хромом и алюминием происходит из алюминотермических смесей при соотношении $Cr_2O_3:Al = 75-60:25-40$. При содержании в смеси

> 40 % Al формируется преимущественно алитированное покрытие.

При концентрации < 10 Al на поверхности покрытия механические свойства стали не отличаются от свойств исходной, а при большем содержании алюминия характеристики прочности, пластичности и ударной вязкости снижаются [13—16].

Цель работы.

Целью работы является поиск оптимальных порошковых СВС-шихт, позволяющих формировать легированные хромоалитированные защитные покрытия на УУКМ в условиях самораспространяющегося высоко-температурного синтеза.

Материалы исследований

В работе для нанесения покрытий использовали УУКМ. Химико-термическую обработку осуществляли в реакторе открытого типа ($P=10^5$ Па) в интервале температур 900—1100 °С и общей продолжительности изотермической выдержки до 60 мин. В качестве насыщающей среды использовали смесь порошков дисперсностью 100—400 мкм следующих материалов:

1. Cr_2O_3 — оксид хрома (III) (ТУ 6-09-4272-84) — источник хрома в покрытие.
2. Al_2O_3 — оксид алюминия (III) (ТУ 6-09-426-75) — инертная добавка.
3. Al — алюминий марки АСД1 (ТУ 48-5-226-82) — восстановитель оксидов, источник алюминия в покрытие.
4. Ti — титан марки ПТХ5-1(ТУ 113-12-132-83) — источник титана в покрытие.
5. Si — кремний марки Кр1 (ТУ 48-4-174-77) — источник кремния в покрытие.
6. J_2 — йод металлический (ГОСТ 4159-79) — активатор процесса насыщения.
7. NH_4Cl — хлористый аммоний (ТУ 6-09-1147-79) — активатор процесса насыщения.

С целью поиска составов порошковых СВС-шихт, обеспечивающих высокую износостойкость, использовался полный факторный эксперимент

Выбор оптимального состава смеси для проведения СВС-процессов в условиях теплового самовоспламенения проводили на основании результатов исследований тепловой картины СВС процесса и физико-механических свойств защитных покрытий [6—10].

Параметры оптимизации:

Y_1 — показатели жаростойкости, для системы Cr-Al-Si;

Y_2 — показатели жаростойкости, для системы Cr-Al-Ti.

В качестве независимых переменных были выбраны: содержание в СВС-смеси хромистой составляющей, кремния, титана и алюминия. Активатором процесса являются J_2 и NH_4F для всех систем.

Расчетные уровни интервалов варьирования, характер их изменений и схемы кодирования представлены в таблицах 1 и 2. Введение в смесь больше 5% газотранспортного агента приводит к сильному растравливанию поверхности образца, менее 1% не активизирует протекание всех газотранспортных реакций.

Для получения стопроцентного состава порошковых СВС-шихт в качестве конечного продукта использовался Al_2O_3 .

В результате регрессивного анализа, были получены ряд уравнений, показывающие зависимость изно-

стойкости защитных покрытий от режима теплового самовоспламенения и содержания легирующих элементов.

Численные значения коэффициентов регрессии и их значимость, определенные с учетом различия дисперсий для каждой функции отклика, а также проверка значимости по критерию Стьюдента и оценка адекватности модели по критерию Фишера представлены в таблице 3

Проверка адекватности моделей показывает, что их можно использовать для прогнозирования значений функций отклика при любых значениях факторов, находящихся между верхним и нижним уровнями.

Таблица 1. Исследуемые факторы для системы хром-алюминий-бор

| Характеристика | Факторы | | |
|-----------------------|-------------------------|----------------|----------------|
| | X ₃ %, масс. | Si %, масс. | Al %, масс. |
| Код | X ₃ | X ₂ | X ₁ |
| Основной уровень | 20 | 12 | 10 |
| Интервал варьирования | 5 | 5 | 5 |
| Нижний уровень | 15 | 7 | 5 |
| Верхний уровень | 25 | 17 | 15 |

Таблица 2. Исследуемые факторы для системы хром-алюминий-кремний

| Характеристика | Факторы | | |
|-----------------------|-------------------------|----------------|----------------|
| | X ₃ %, масс. | Ti %, масс. | Al %, масс. |
| Код | X ₃ | X ₂ | X ₁ |
| Основной уровень | 25 | 20 | 20 |
| Интервал варьирования | 5 | 5 | 5 |
| Нижний уровень | 30 | 15 | 15 |
| Верхний уровень | 20 | 25 | 25 |

Таблица 3. Результаты регрессивного анализа экспериментальных данных

| Параметр | Функции отклика | |
|------------|-----------------|----------|
| | Y_1 | Y_2 |
| b_0 | 60,311 | 61,356 |
| b_1 | -0,6 | -1 |
| b_2 | 4,1 | 3,6 |
| b_3 | -0,6 | -0,1 |
| b_4 | 0,1111 | 0,5556 |
| b_5 | -3,3889 | -4,4444 |
| b_6 | 4,1111 | 4,0556 |
| b_7 | 2,375 | 1,25 |
| b_8 | 0,375 | 0,75 |
| b_9 | 2,125 | 1,5 |
| Δb | 2,02 | 3,256 |
| t-критерий | 2,77 | 2,77 |
| F-критерий | 2,84<6,16 | 2,4<6,38 |

С целью определения режима и СВС-составов, обеспечивающих получение оптимальных показателей жаростойкости покрытий строили трехмерные графические зависимости (рис. 1, 2).

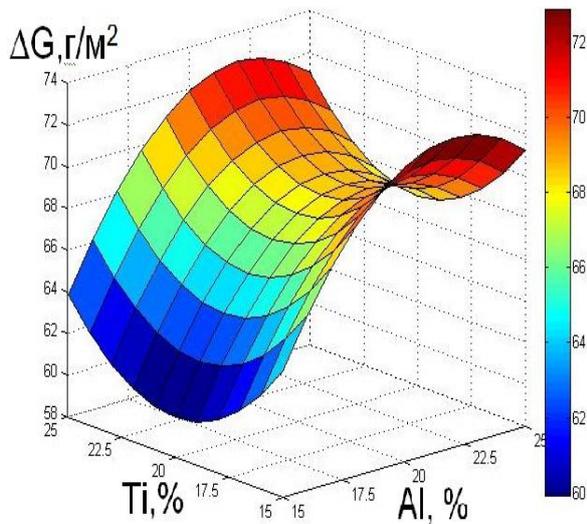


Рис. 1. Оптимизация жаростойкости для системы Cr-Al-Ti

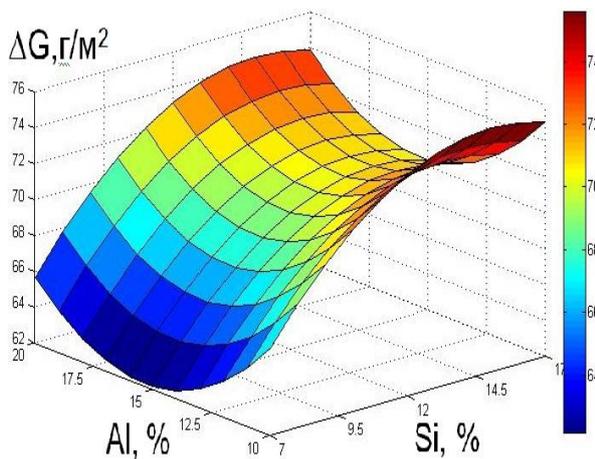


Рис. 2. Оптимизация жаростойкости для системы Cr-Al-Si.

Результаты исследований и их обсуждение

Анализ реакций, протекающих при СВС-процессе, а также результатов экспериментов и металлографических исследований позволили получить схему образования защитных покрытий. Процесс формирования защитных покрытий в режиме теплового самовоспламенения условно можно разделить на пять стадий — инертный прогрев СВС-смеси до температуры самовоспламенения, тепловое самовоспламенение, прогрев деталей, изотермическая выдержка и охлаждение.

На начальной стадии (стадия 1) происходит инертный прогрев смеси. При использовании в качестве поставщика диффундирующего элемента — титана или кремния.

На стадии 2 — стадии теплового самовоспламенения, происходит подъем температуры самовоспламенения со скоростью 200—400 °C/с до максимального значения. На этой стадии наряду с образованием активных атомов бора и кремния происходит протекания реакций образования элементарного хрома и их соеди-

нения с носителями (фтором, хлором и йодом), с образованием летучих галогенидов. Если энергия активации взаимодействия элементов шихты с носителем меньше, чем энергия активации основного восстановительного процесса, то реакции образования летучих галогенидов будут протекать квазистационарно по мере протекания основной реакции. Если температура самовоспламенения ниже температуры начала интенсивного образования летучего галогенида, то для этого случая образования галогенидов происходит лишь на стадии нестационарного роста температуры. При достижении максимальной температуры, превращающей температуру пиролиза диоксида хрома, кремния, происходит его быстрый распад.

На 3 стадии — стадии прогрева изделий, происходит падение температуры до температуры процесса T_n за счет приема выделившегося тепла изделиями. Активные атомы, начинают диффундировать в подложку и происходит легирование карбидных фаз титаном и кремнием.

На 4 стадии — стадии изотермической выдержки, происходит формирования постоянного диффузионного потока образующихся активных атомов хрома, алюминия, кремния и титана. Диффузионный увеличивается и происходит легирование хромоалитированных покрытий титаном и кремнием. С увеличением изотермической выдержки происходит увеличение толщины покрытия. Рост покрытия подчиняется параболическому закону.

На 5 стадии — стадии охлаждения, происходит формирования диффузионного покрытия с меньшей интенсивностью за счет уменьшения коэффициента диффузии кремния и титана из-за падения температуры.

Жаростойкость защитных покрытий исследовали согласно ГОСТ-6130-71. Применяли плоские образцы (толщина = 3 мм, длина = 30 мм, ширина = 20 мм) изготовленный из УУКМ. Температура испытаний составляла: 900°C — 1100°C. Испытания проводились в электрической муфельной печи ТК20.1150.М.3Ф.

Взвешивание испытуемых образцов осуществлялось через каждые 5 часов испытаний, на аналитических весах ВЛР-200 с точностью до 10^{-4} г. Общее время испытаний 25ч.

Наилучшую жаростойкость среди рассматриваемых покрытий имеют хромоалюмосилицированные покрытия. Их показатель потери массы составил $33\text{--}50 \cdot 10^{-4}$ г/м², что в 1,5—1,7 раз выше чем у покрытий полученных при изотермических условиях.

Газотранспортный метод нанесения покрытий с помощью СВС позволяет получить УУКМ с повышенными физико-механическими свойствами, не требуя высоких энергозатрат и времени.

ЛИТЕРАТУРА

- Трефилова Н.В. Анализ современных методов нанесения защитных покрытий // Современные наукоемкие технологии. — 2014. — № 10. — С. 67–67
- Лахтин Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов. / Ю.М. Лахтин // — М.: Металлургия, 1993. — 448 с.
- Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов/Под ред. И.Т. Телепы, А.П. Хачояна. Черноголовкам ИСМАН, 1998. 512с.

4. Серета Б.П. Современное состояние и перспективы развития технологий нанесения защитных покрытий в условиях СВС / Б.П. Серета, И.В. Кругляк, В.И. Иванов // Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении. – 2004. – №1. – С. 88–93.
5. Серета Б.П. Поверхневе зміцнення матеріалів: Монографія / Серета Б.П., Калініна Н.Є., Кругляк І.В. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, – 2004. – 230 с.
6. Хусаинов М.А. Химическая газофазно-диффузионная кристаллизация и структура покрытий из карбидов переходных металлов IVa – Va подгрупп на графите / М.А. Хусаинов, Г.М. Демяшев, М.М. Мышляков // Изв. АН СССР. Металлы. – 1991. – №4. – С. 152–157.
7. Защитные покрытия конструкционных углеграфитовых материалов / В.С. Дергунова, Г.А. Кравецкий, А.В. Емяшев [и др.] // Защитные покрытия. – Л.: Наука, 1978. – С. 114–117.
8. Дзядикевич Ю.В. Шляхи захисту графітових матеріалів від окислення (Огляд) / Ю.В. Дзядикевич, В.Е. Олійник // Порошковая металлургия. – 1996. – № 3/4. – С. 41–47.
9. Серета Б.П., Палехова И.В., Белоконь Ю.А., Серета Д.Б. Получение интерметаллидных соединений и покрытий при нестационарных температурных условиях. Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении: Научный журнал № 2, 2014. ЗНТУ, Запорожье., С.67–71
10. Серета Б.П., Белоконь Ю.А., Кругляк И.В., Серета Д.Б., Получение хромоалитированных покрытий на углеродистых материалах в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. трудов. Вып. 80 – Дн-вск., ПГАСА, 2015.– С.296–301.
11. Ягодкин Ю.Д. Жаростойкие покрытия (обзор) / Ю.Д. Ягодкин, В.С. Терентьева // Итоги науки и техники. Сер. Металловедение и термическая обработка. – 1991. – №25. – С. 183–254.
12. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник. Борисенок Г.В., Васильев Л.А., Ворошин Л.Г. и др. М.: Металлургия, 1981. 424 с.
13. Серета Б.П., Бабаченко Є.В., Серета Д.Б. Утворення жароміцних сплавів на основі інтерметалідних сполук, отриманих в умовах СВС. Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. трудов. Вып. 74 – Дн-вск., ПГАСА, 2014.– С.29–33.
14. Sereda B., Sereda D. Kinetics formation of aluminized multifunctional coating on steel in SHS condition. Material science and technology 2011. Conference and Exhibition. Columbus, Ohio USA. 2011–1741p.–P.1667–1671
15. Sereda B., Sereda D. Modeling Deformation in Material Processing and Laws of Phasic by SHS Pressing Intermetallics Alloys. Material science and technology 2015. Conference and Exhibition. Columbus, OH, USA. 1821p. P.611–617
16. Серета Б.П. Теорія будови рідкого, кристалічного та аморфного стану речовини. Навчальний посібник з грифом МОНУ, гриф № 1.4/8-Г-80.–Запоріжжя РВВ ЗДІА, – 2008. – 238 с.

пост. 17.11.2017