Робота на здобуття щорічної премії Президента України

для молодих учених

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ САМОРОЗПОВСЮДЖУВАЛЬНОГО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ

Кулинич Вікторія Дмитрівна[1)]

Бєлоконь Юрій Олександрович[2)]

Середа Дмитро Борисович[3)]

[1)] Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського

[2)] Запорізький національний університет

[3)] Дніпровський державний технічний університет

Мета роботи

Підвищення ефективності використання легованих бором, кремнієм та титаном хромоалітованих захисних покриттів, отриманих в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу на конструкційних матеріалах шляхом розробки методу фізико-хімічного моделювання процесу та визначення оптимальних складів СВС-шихт.

Об’єкт дослідження

Конструкційні матеріали і покриття, отримані в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу.

Предмет дослідження

Закономірності процесу отримання легованих хромоалітованих захисних покриттів в умовах теплового самозаймання шихт для саморозповсюджувального високотемпературного синтезу та їх фізико-механічні властивості. Пропонується дослідження механізму отримання покриттів, а також –експлуатаційні випробування отриманих зразків, наведено комп’ютерне моделювання та спектральний аналіз.

Задачі роботи:

1. Проведення термодинамічного аналізу реакцій, що проходять в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу та встановлення складу газової фази при ХТО.

2. Дослідження температурних характеристик режиму теплового самозаймання порошкових шихт для саморозповсюджувального високотемпературного синтезу.

3. Розробка фізико-хімічної моделі отримання покриттів в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу, яка дозволяє встановити вплив компонентів СВС-шихт на структуру, фазовий склад та товщину покриттів.

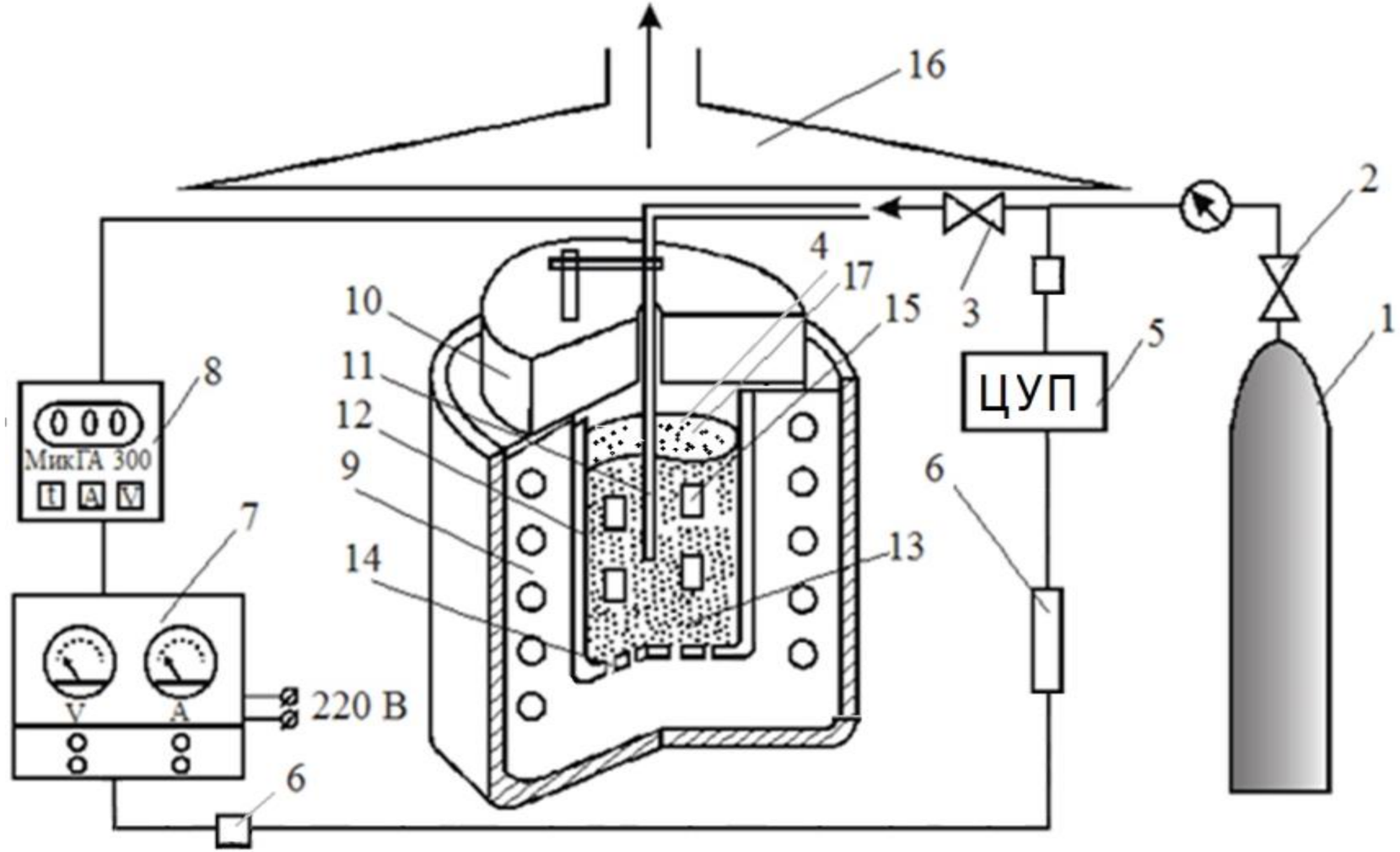
4. Оптимізація складу СВС-шихт для отримання захисних покриттів з заданими експлуатаційними характеристиками;

5. Встановлення впливу бору, кремнію і титану на структуру, фізико-механічні та експлуатаційних властивості конструкційних матеріалів із захисними покриттями отриманими в умовах СВС.

6. Розробка раціональної енергоефективної технології отримання легованих хромоалітованих покриттів на конструкційних матеріалах.

7. Дослідно-промислове випробування деталей технологічного обладнання з захисними покриттями отриманим з використанням розроблених СВС-шихт.

Принципова схема та загальний вид установки ДДТУ-7 для отримання захисних покриттів в умовах СВС для деталей і зразків



1 – газовий балон;

2 – редуктор;

3 – вентиль для ТС;

4 – SiC;

5 – центр управління процесами;

6 – датчик передачі та інформації;

7 – блок живлення;

8 – самописний потенціометр;

9 – електропіч; 10 – кришка реактора;

11 – термопара; 12 – реактор;

13 – реакційна суміш;

14 – пориста решітка;

15 – деталі;

16 – система видалення газів;

17 – захисна сталева пластина.

Моделювання процесів формування легованих хромоалітованих покриттів

СВС-шихти для режиму теплового самозаймання

№	Співвідношення компонентів					
	ХС	Al	Al_2O_3	Si	Ti/B	$I_2/NH_4F(NH_4Cl)$
1	0,21	0,11	0,58		-/0,05	0,02/0,03
2	0,24	0,13	0,52	0,06	-/-	0,02/0,03 NH_4Cl
3	0,22	0,17	0,36		0,2/-	0,02/0,03 NH_4Cl

Взаємодія оксидів металів з алюмінієм може бути представлена в загальному вигляді рівнянням

$$Me_nO_m + 2/3mAl = nMe + 1/3mAl_2O_3$$

Запропоновані для досліджень СВС-шихти (% по масі)

18-24ХС + 10-14Al + 5-10B + 46-65Al_2O_3 + 1-3I_2 + 1-3 NH_4F;

20-28ХС + 12-15Al + 5-7Si + 44-61Al_2O_3 + 1-3I_2 + 1-3NH_4Cl ;

19-25ХС + 15-20Al + 15-20Ti + 30-48Al_2O_3 + 1-3I_2 + 1-3NH_4Cl.

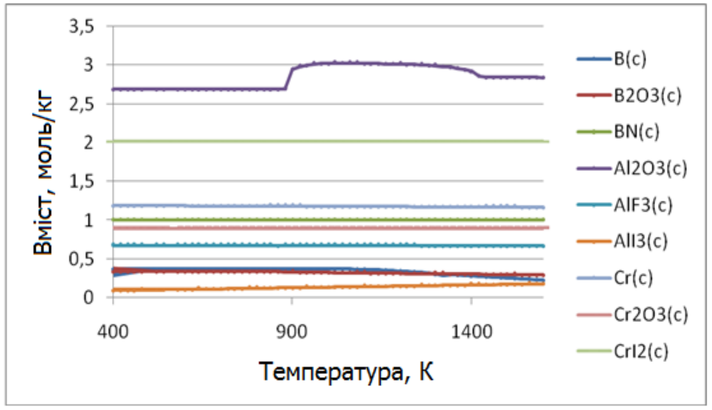
У розгорнутому виді рівняння теплового балансу набуває наступний вид

$$\left(m^I_{Me_{n1}O_{m1}}\Delta H^I_{Me_{n1}O_{m1}} + m^{II}_{Me_{n2}O_{m2}}\Delta H^{II}_{Me_{n2}O_{m2}} + ..m^N_{Me_{nn}O_{mn}}\Delta H^N_{Me_{nn}O_{mn}}\right)(1-q_n) = (m^I_{Me}C^{\prime\prime}_p + m^{II}_{Me}C^{\prime\prime}_p + ... + m^{II}_{Me}C^{\prime\prime}_p +$$

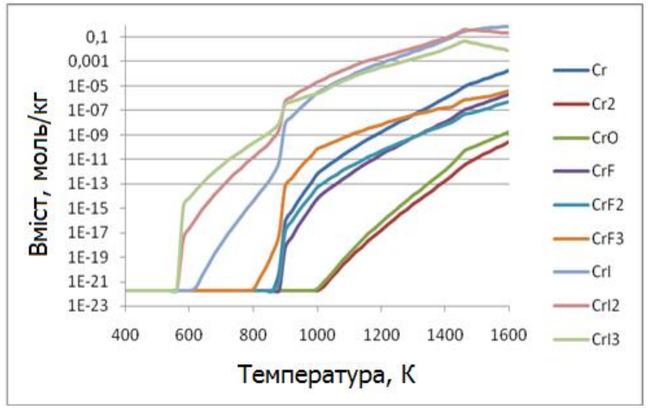
$$+ \sum m'_{Al2O3}C^{\prime\prime}_p + m'_{Me^I_{n1}O_{m2}}C^{\prime\prime}_p + m'_{Me^{II}_{n1}O_{m2}}C^{\prime\prime}_p + m'_{Me^N_{nn}O_{mn}}C^{\prime\prime}_p + m_б C^{\prime\prime}_p)(T_2 - T_1),$$

Термодинамічний аналіз можливих реакцій

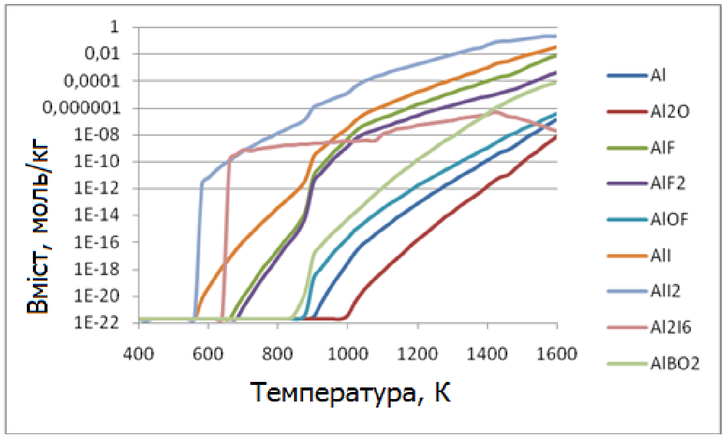
Вміст конденсованих продуктів в реакторі в режимі теплового самозаймання СВС-шихти для системи: 22% ХС + 12% Al + 11% B + 50% Al_2O_3 + 2% J_2+ 3% NH_4F



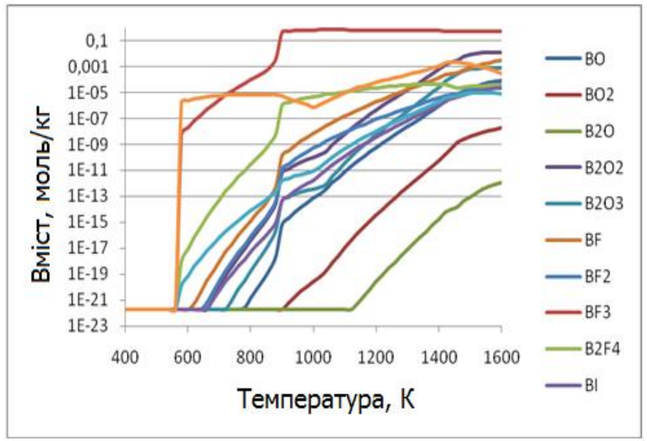
Вміст газоподібних сполук хрому в реакторі в режимі теплового самозаймання СВС-шихти для системи: 22% ХС + 12% Al + 11% B + 50% Al_2O_3 + 2% J_2 + 3% NH_4F



Вміст газоподібних сполук алюмінію в реакторі в режимі теплового самозаймання СВС-шихти для системи: 22% ХС + 12% Al + 11% B + 50% Al_2O_3 + 2% J_2+ 3% NH_4F

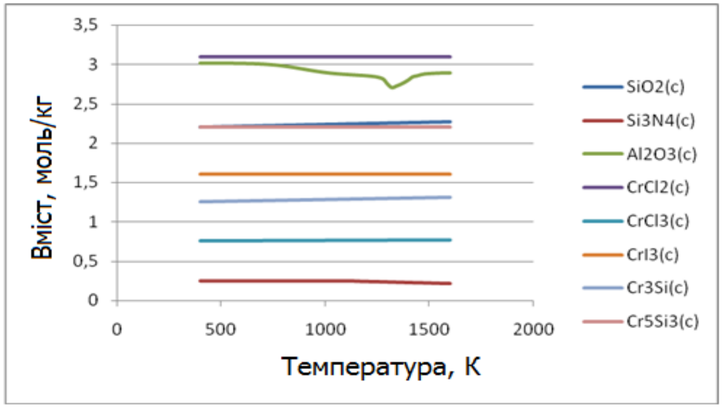


Вміст газоподібних сполук бору в реакторі в режимі теплового самозаймання СВС-шихти для системи: 22% ХС + 12% Al + 11% B + 50% Al2O3 + 2% J2 + 3% NH_4F

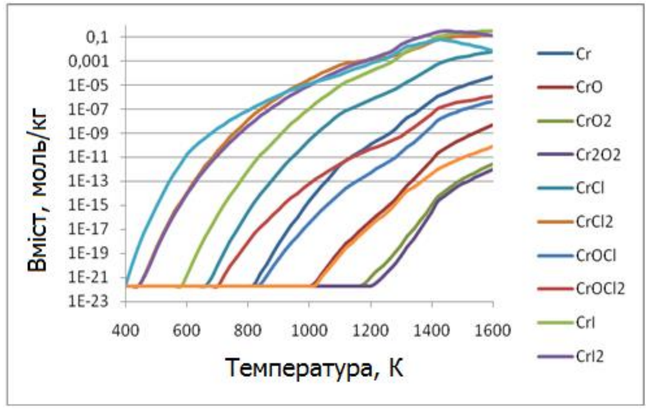


Термодинамічний аналіз можливих реакцій

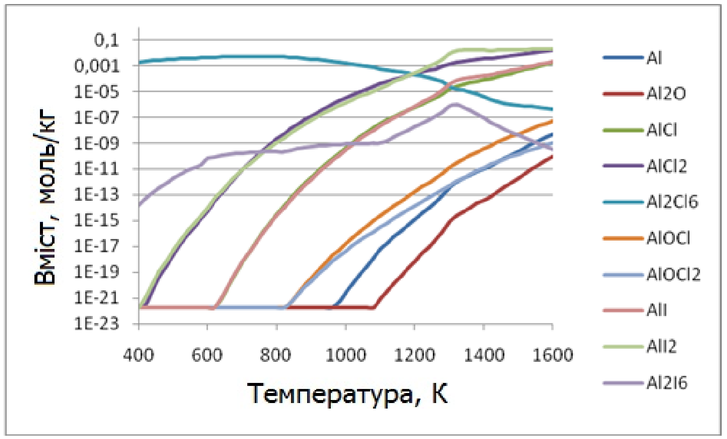
Вміст конденсованих продуктів в реакторі в режимі теплового самозаймання СВС-шихти для системи:
24% ХС +15% Al + 7% Si + 49% Al_2O_3 + 2% J_2 + 3% NH_4Cl



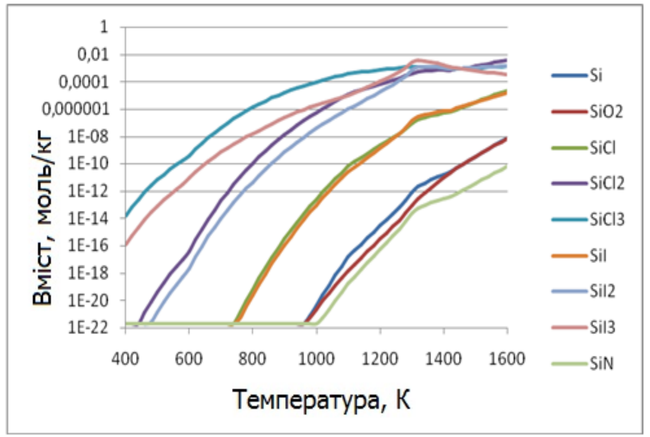
Вміст газоподібних сполук хрому в реакторі в режимі теплового самозаймання СВС-шихти для системи:
24% ХС +15% Al + 7% Si + 49% Al_2O_3 + 2% J_2 + 3% NH_4Cl



Вміст газоподібних сполук алюмінію в реакторі в режимі теплового самозаймання СВС-шихти для системи:
24% ХС +15% Al + 7% Si + 49% Al_2O_3 + 2% J_2 + 3% NH_4Cl

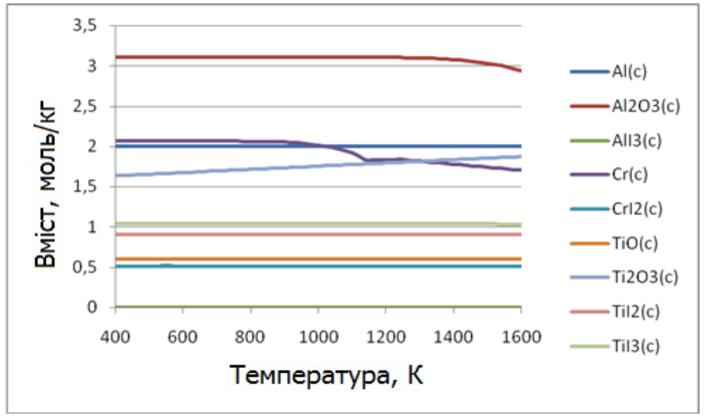


Вміст газоподібних сполук кремнію в реакторі в режимі теплового самозаймання СВС-шихти для системи:
24% ХС + 15% Al + 7% Si + 49% Al_2O_3 + 2% J_2 + 3% NH_4Cl

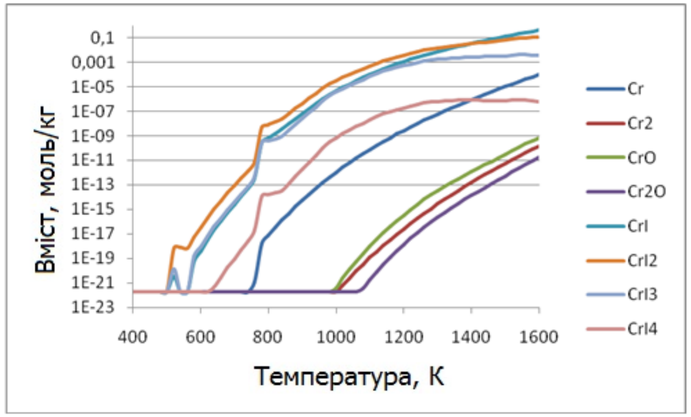


Термодинамічний аналіз можливих реакцій

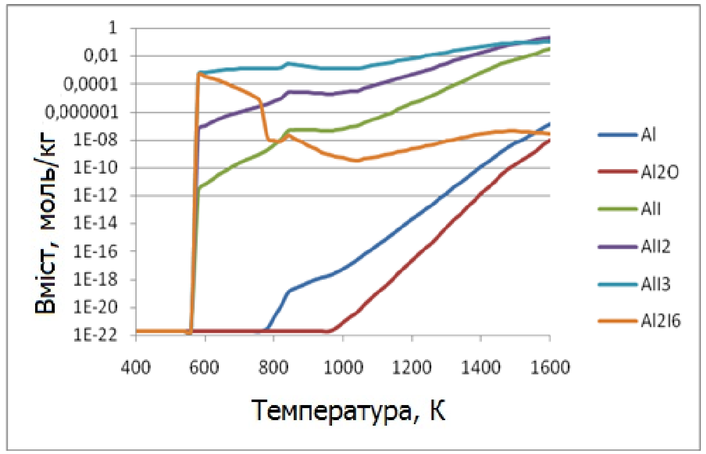
Вміст конденсованих продуктів в реакторі в режимі теплового самозаймання СВС-шихти для системи: 25% ХС +15% Al +20% Ti+35% Al_2O_3 2% J_2 ++ 3% NH_4Cl



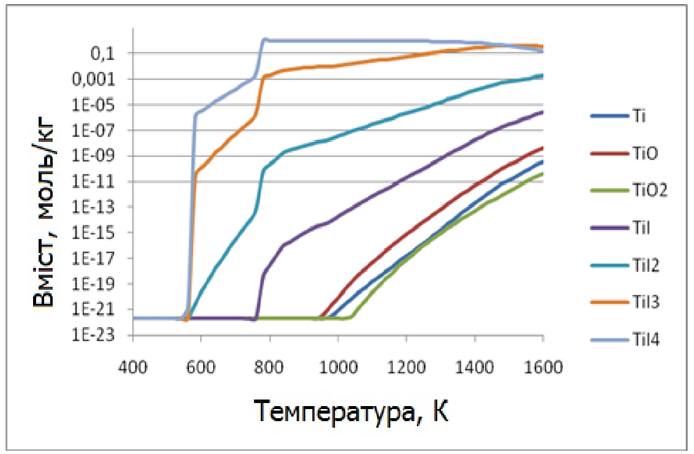
Вміст газоподібних сполук хрому в реакторі в режимі теплового самозаймання СВС-шихти для системи: 25% ХС +15% Al +20% Ti+35% Al_2O_3 2% J_2 ++ 3% NH_4Cl



Вміст газоподібних сполук алюмінію в реакторі в режимі теплового самозаймання СВС-шихти для системи: 25% ХС +15% Al +20% Ti+35% Al_2O_3 2% J_2 ++ 3% NH_4Cl



Вміст газоподібних сполук титану вреакторі в режимі теплового самозаймання СВС-шихти для системи: 25% ХС +15% Al +20% Ti+35% Al_2O_3 2% J_2 ++ 3% NH_4Cl



Дослідження температурних характеристик СВС- процесу

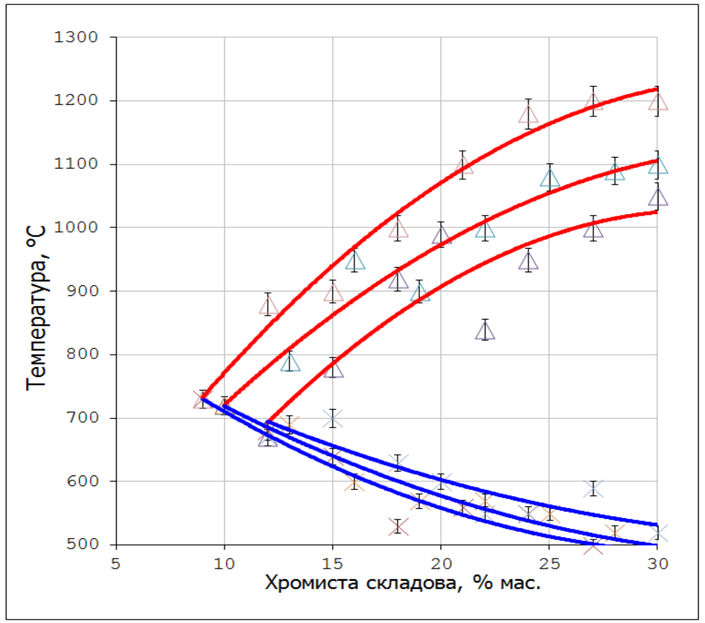
Залежність температури самозаймання та максимальної температури від вмісту ХС (% мас.) для СВС-шихти: ХС + 12Al + B + Al_2O_3 + $2J_2$ + $3NH_4F$:

1 – 5% B мас; 2 – 10% B мас;

3 – 15% B мас;

× – температура самозаймання;

Δ – максимальна температура



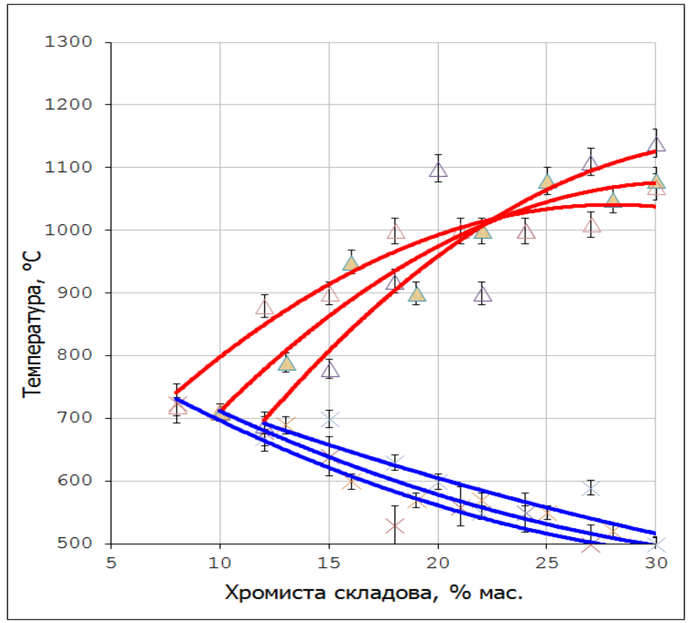
Залежність температури самозаймання та максимальної температури від вмісту ХС (% мас.) для СВС-шихти: ХС + 15Al + Ti + Al_2O_3 + J_2 + NH_4Cl:

1 – 10% Ti мас; 2 – 15% Ti мас;

3 – 20% Ti мас;

× – температура самозаймання;

Δ – максимальна температура



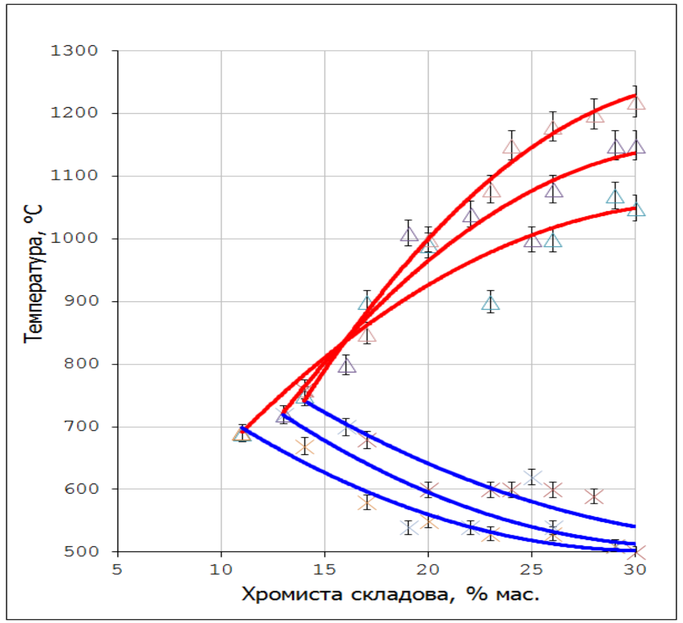
Залежність температури самозаймання та максимальної температури від вмісту ХС (% мас.) для СВС-шихти: ХС + 15Al + Si + Al_2O_3 + J_2 + NH_4Cl:

1 – 5% Si мас; 2 – 7% Si мас;

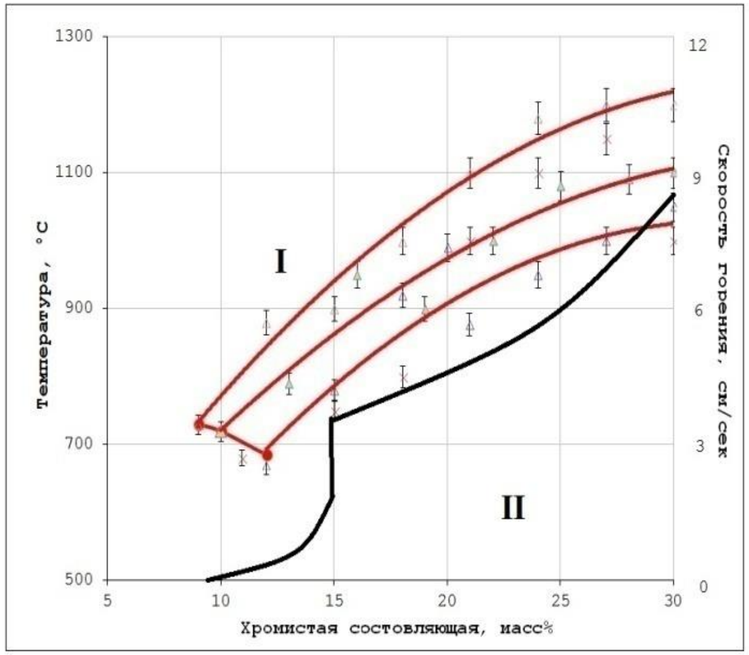
3 –9% Si мас;

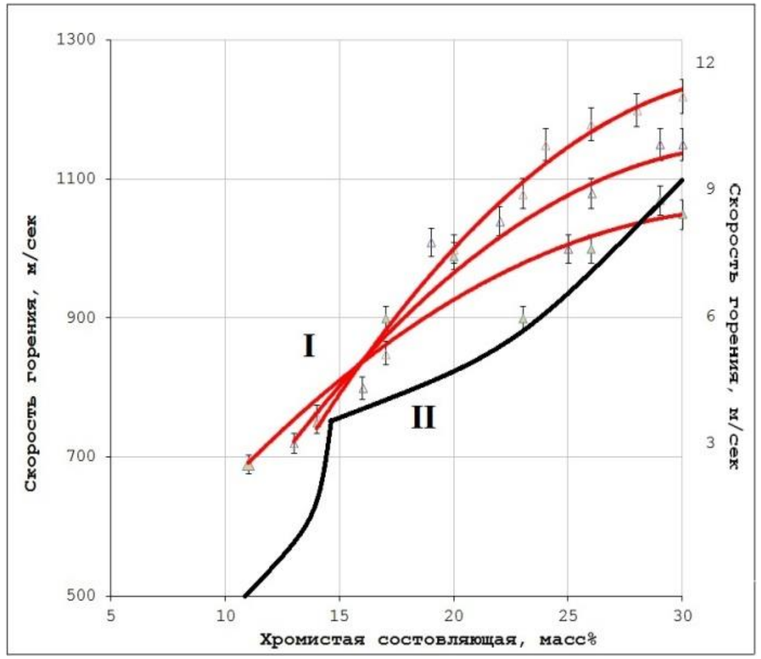
× – температура самозаймання;

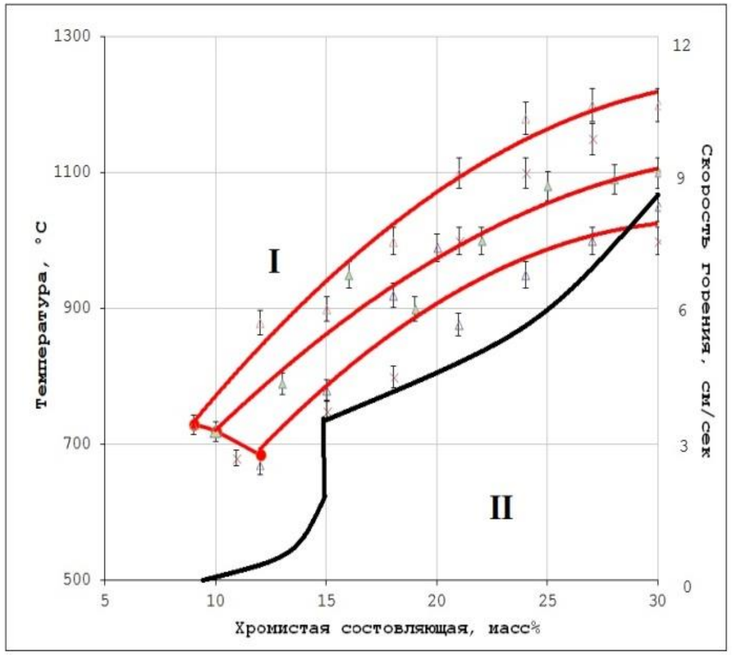
Δ – максимальна температура



Залежність швидкості горіння *U* і максимальної температури *Tm* від кількості ХС % мас







Стадії формування легованих ХЗП на сталі, отриманих в режимі теплового самозаймання СВС-шихт

Стадії	Склад газового середовища	Фазовий склад покриття	Товщина покриття, мкм
Початкова T↑	NH_3, HCl, HF, J_2	-	
Самозаймання $T\uparrow \frac{dc}{Dx}\uparrow$	CrCl, $CrCl_2$ AlCl, $AlCl_2$ CrF, CrF_2, CrF_4, AlI, AlI_2,AlI_3, BF_3, TiCl2, $TiCl_3$, SiCl, $SiCl_2$, $SiCl_3$ TiF_3		
Прогрів виробів $T_п\downarrow \frac{dc}{Dx}\uparrow$,	CrCl, $CrCl_2$, AlCl, $AlCl_2$ CrF, CrF_2, CrF_4 AlI, AlI_2,AlI_3, BF_3, $TiCl_2$, $TiCl_3$, SiCl, $SiCl_2$, $SiCl_3$ TiF_3	α-фаза Cr,B,Si,Ti, $(FeCr)_{23}C_6$, $(FeCr)_7C_3$, Fe_3Al	3-5
Витримка $T_п$=пост.$\frac{dc}{Dx}\uparrow$	CrCl, $CrCl_2$, AlCl, $AlCl_2$, CrF, CrF_2, CrF_4 AlI, AlI_2,AlI_3, BF_3, $TiCl_2$, $TiCl_3$, SiCl, $SiCl_2$, $SiCl_3$ TiF_3	$(FeCrAl)_2B$, Fe_3Al, $(FeCr)_{23}C_6$, Fe_2Al_5, $(FeCr)_7C_3$, $(FeCrAl)Ti_2$, $(Fe,Cr)_3Si$, $(Fe,Cr,Al)_2B$	5-80
Охолодження $\frac{dc}{Dx}\downarrow$, $T_п\downarrow$	CrCl, $CrCl_2$, AlCl, $AlCl_2$, CrF, CrF_2, CrF_4 AlI, AlI_2,AlI_3, BF_3, $TiCl_2$, $TiCl_3$, SiCl, $SiCl_2$, $SiCl_3$ TiF_3	$(FeCrAl)_2B$, Fe_3Al, $(FeCr)_{23}C_6$, Fe_2Al_5, $(FeCr)_7C_3$, $(FeCrAl)Ti_2$, $(Fe,Cr)_3Si$, $(Fe,Cr,Al)_2B$	80-90

Розробка оптимальних СВС- шихт для отримання зносостійких ХЗП

Фактори, які досліджуються, для системи Cr-Al-Ti

Характеристика	Фактори		
	ХС %, мас.	Ti %, мас.	Al %, мас.
Код	X_3	X_2	X_1
Основний рівень	25	15	15
Інтервал варіювання	5	5	5
Нижній рівень	20	10	10
Верхній рівень	30	20	20

Фактори, які досліджуються, для системи Cr-Al-B

Характеристика	Фактори		
	ХС %, мас.	B %, мас.	Al %, мас.
Код	X_3	X_2	X_1
Основний рівень	20	10	10
Інтервал варіювання	5	5	5
Нижній рівень	15	5	5
Верхній рівень	25	15	15

Фактори, які досліджуються, для системи Cr-Al-Si

Характеристика	Фактори		
	ХС %, мас.	Si %, мас.	Al %, мас.
Код	X_3	X_2	X_1
Основний рівень	20	12	10
Інтервал варіювання	5	5	5
Нижній рівень	15	7	5
Верхній рівень	25	17	15

Результати регресивного аналізу експериментальних даних

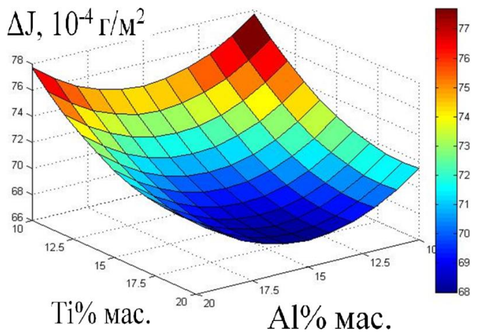
Параметр	Функції відгуку		
	Y_1	Y_2	Y_3
b_0	77,444	107,04	173,64
b_1	-0,9	-0,3	-0,8
b_2	0	3,8	-3,3
b_3	-3,1	-3	-2,4
b_4	-0,0556	-0,0556	0,4444
b_5	3,4444	1,4444	6,9444
b_6	1,9444	6,4444	0,4444
b_7	0,125	0,125	0
b_8	-0,125	-0,375	0,25
b_9	-1,875	1,875	-1,25
Δb	0,897	1,426	1,242
t- критерій	2,78	2,78	2,77
F- критерій	1,51<6,16	3,61<6,16	1,4<6,94

Відношення розрахункових та експериментальних даних

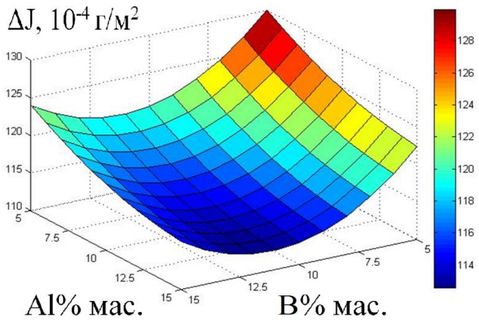
Показник	Розрахункове значення	Експериментальне	Похибка, %
ΔJ (B)	76,289	75	1,289
ΔJ (Si)	110,53	112	1,47
ΔJ (Ti)	176,49	176	0,49

Поверхні відгуку отриманих математичних моделей

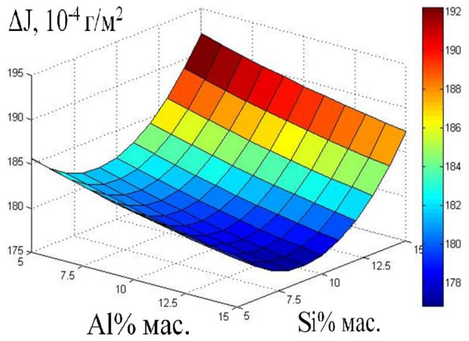
Вплив вмісту Ti та Al (% мас.) в СВС-шихті на зносостійкість ΔJ (10^{-4} г/м^2) КМ з легованим титаном ХЗП



Вплив вмісту B та Al (% мас.) в СВС-шихті на зносостійкість ΔJ (10^{-4} г/м^2) КМ з легованим бором ХЗП



Вплив вмісту Si та Al (% мас.) в СВС-шихті на зносостійкість ΔJ (10^{-4} г/м^2) КМ з легованим кремнієм ХЗП

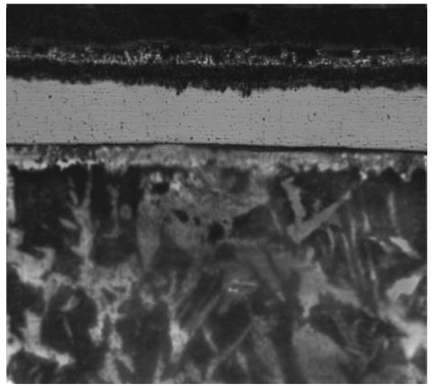


СВС-шихти для отримання зносостійких легованих ХЗП на сталі 50

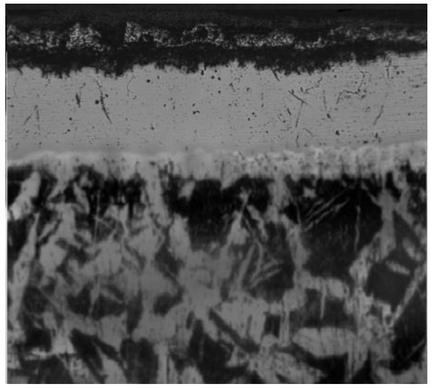
Покриття	Склад шихти, % мас.
Cr-Al-B	22% ХС + 12% Al + 11% B + 50% Al_2O_3 + 2% J_2+ 3% NH_4F;
Cr-Al-Si	24% ХС + 15% Al + 7% Si + 49% Al_2O_3 + 2% J_2+ 3% NH_4Cl;
Cr-Al-Ti	25% ХС + 15% Al + 20% Ti+ 35% Al_2O_3 + 2% J_2+ 3% NH_4Cl

Дослідження мікроструктури, фазового складу легованих ХЗП, їх експуатаційних характеристик

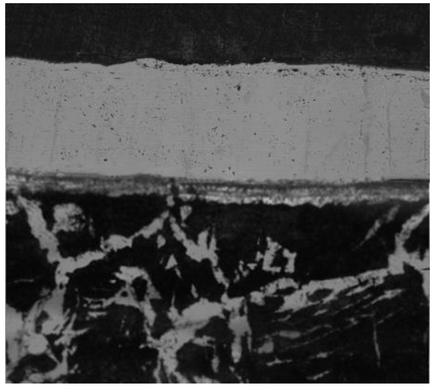
Мікроструктури легованих кремнієм ХЗП, отриманих при різному вмісті алюмінію в шихті при $t_п$ = 1000° С, $τ_в$ = 60хв., конструкційний матеріал – сталь 50, х100: а – 7%; б – 11%; в – 15%



а

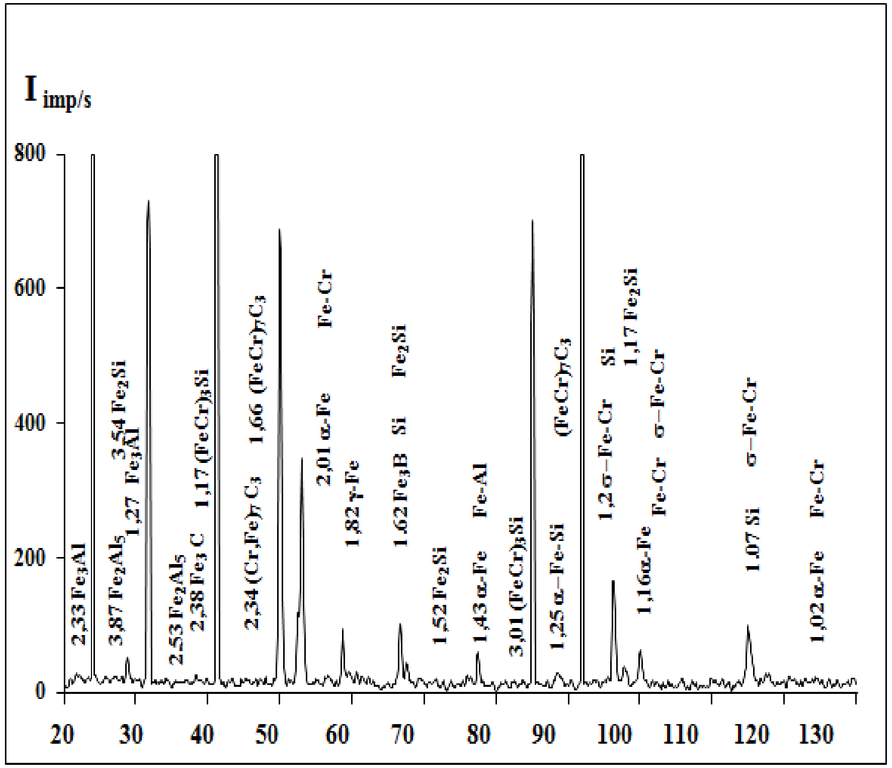


б



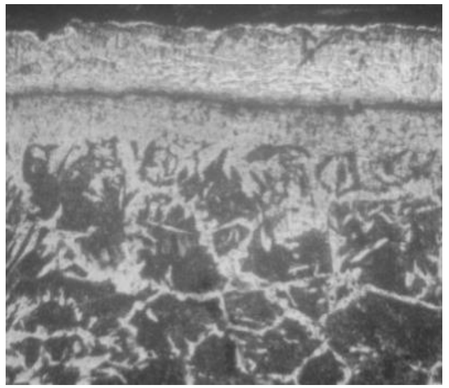
в

Дифрактограма зразка зі сталі 50, з легованим кремнієм ХЗП, отриманим при $τ_в$ = 60 хв, $t_п$ = 1000° С

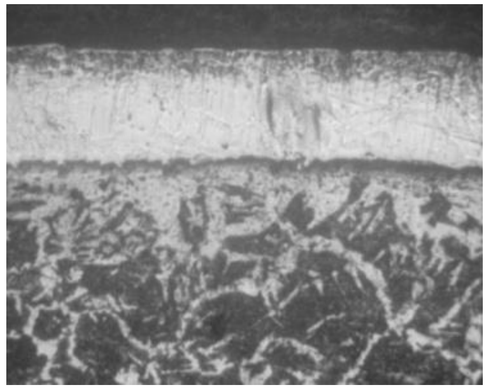


Дослідження мікроструктури, фазового складу легованих ХЗП, їх експуатаційних характеристик

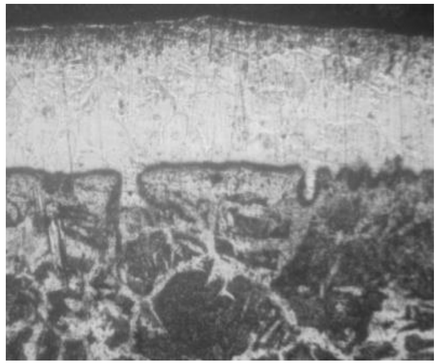
Мікроструктури легованих титаном ХЗП у режимі теплового самозаймання СВС-систем, отриманих при різному часі витримки ($t_п$ – 1050° С, матеріал – сталь 50), х100: а – 30 хв; б – 45 хв; в – 60 хв



а

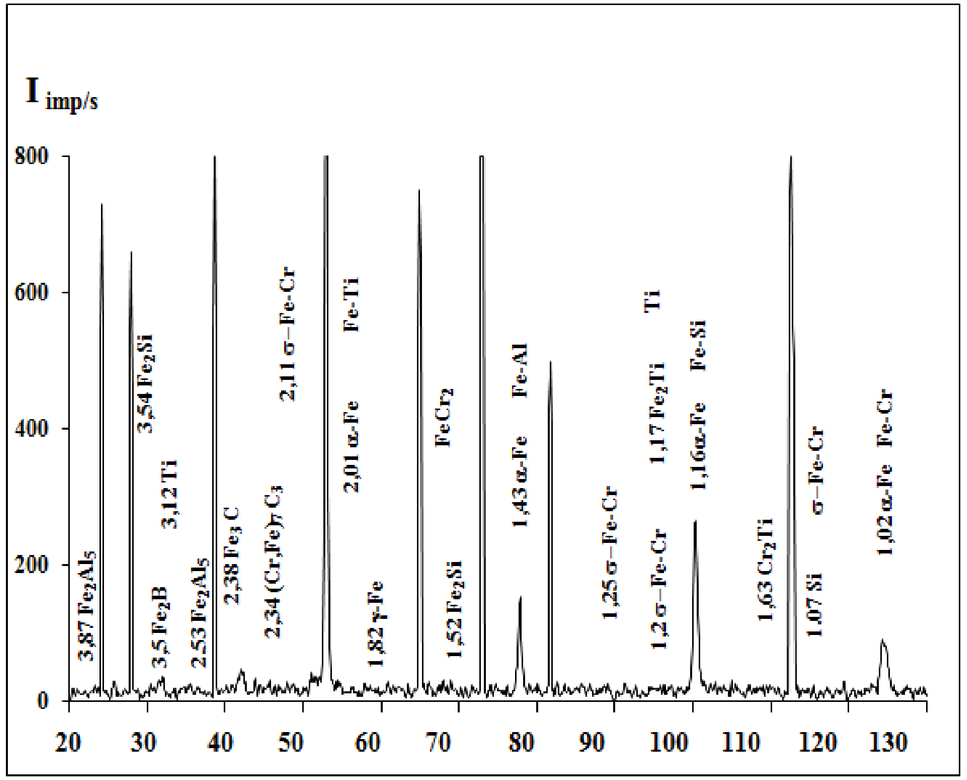


б



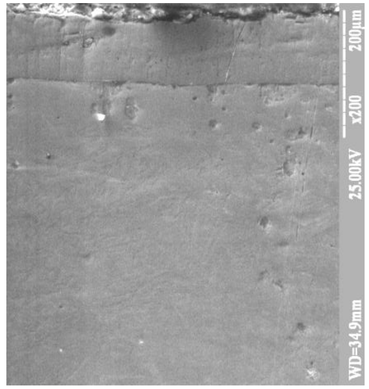
в

Дифрактограма зразка зі сталі 50, з легованим титаном ХЗП, отриманим при $τ_в$ = 60 хв, $t_п$ = 1000° С

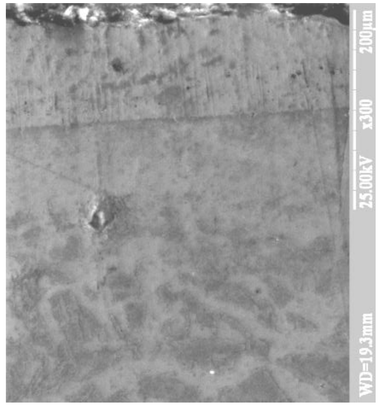


Дослідження мікроструктури, фазового складу легованих ХЗП, їх експуатаційних характеристик

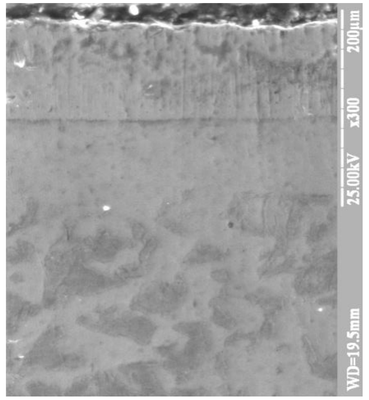
Мікроструктури легованих ХЗП в залежності від виду легування, отриманих при $t_п$ - 1050°С, $τ_в$=60 хв..матеріал – сталь 50: а – легування Ti (х200); б – легування B (х300); в – легування Si (х300)



а

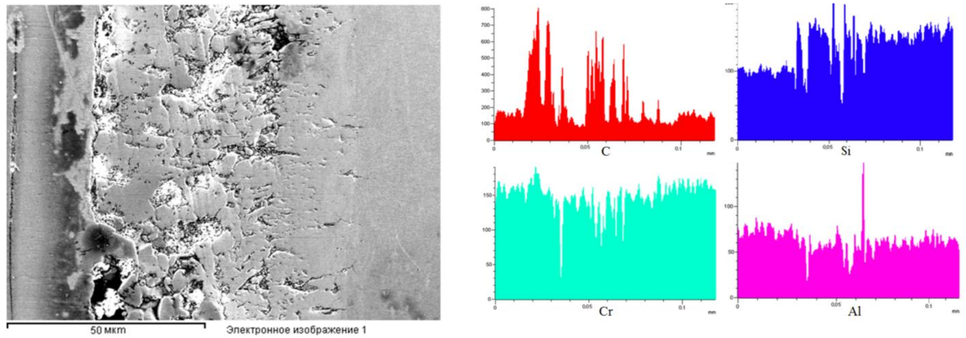


б

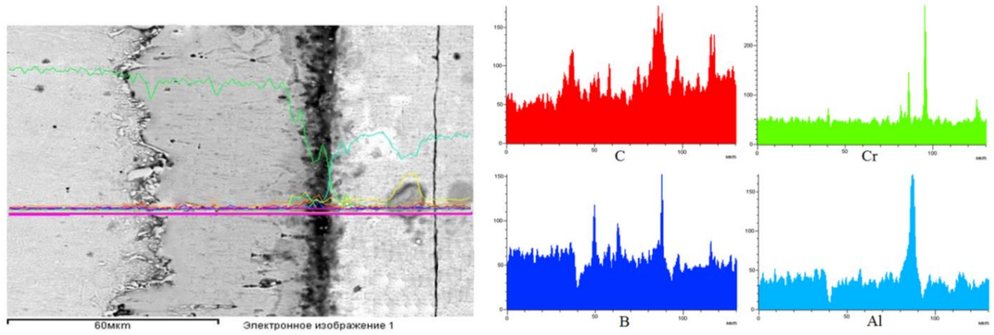


в

Характер розподілу елементів по товщині легованого кремнієм ХЗП на сталі 50 ($t_п$ =1050° С, $τ_в$=60 хв.)

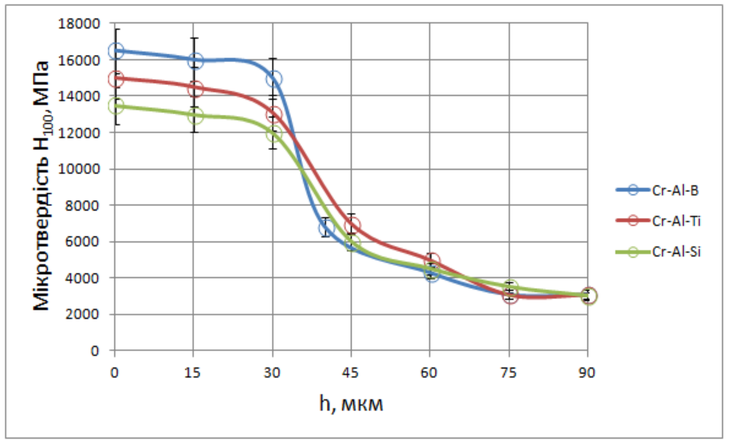


Характер розподілу елементів по товщині легованого бором ХЗП на сталі 50 ($t_п$ =1050° С, $τ_в$=60 хв.)

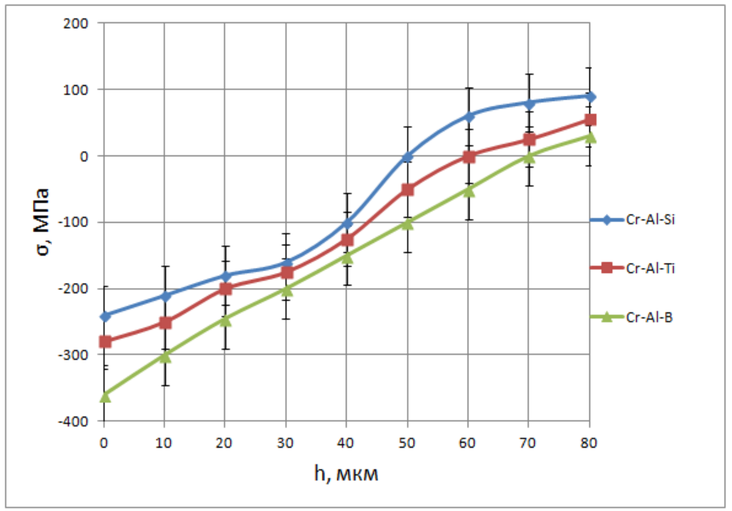


Фізико-механічні характеристики отриманих покриттів

Розподіл мікротвердості по товщині легованих ХЗП (сталь 50 ($t_п$ = 1050^0 С, $τ_в$ = 60 хв);)



Розподіл залишкових напруг по товщині легованих ХЗП на сталі 50, $t_п$ = 1050^0 С, $τ_в$ = 60 хв



Максимальні залишкові напруги стиску (-σ), МПа легованих бором ХЗП

Температура процесу	$σ_{зап.}$, МПа	
	Сталь 50	Ізотерм. процес
900	350	300
1000	330	280
1050	310	265

Максимальні залишкові напруги стиску (-σ), МПа легованих кремнієм ХЗП

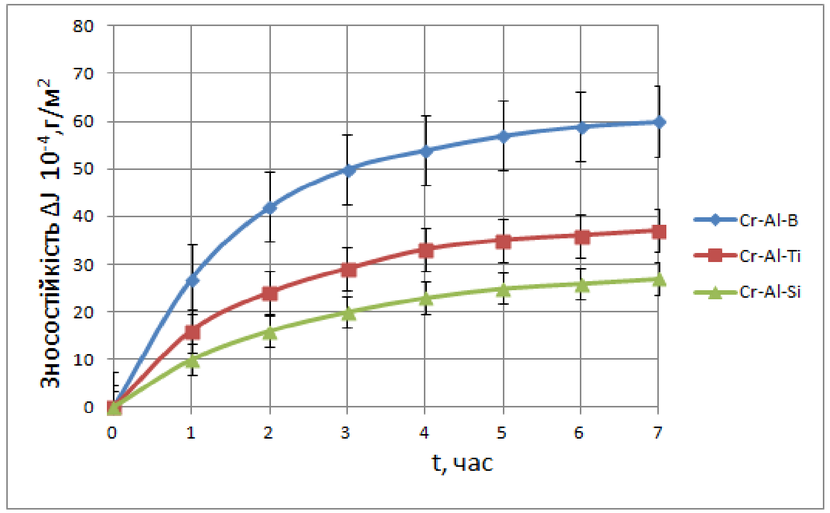
Температура процесу	$σ_{зап.}$, МПа	
	Сталь 50	Ізотерм. процес
900	300	240
1000	280	225
1050	260	210

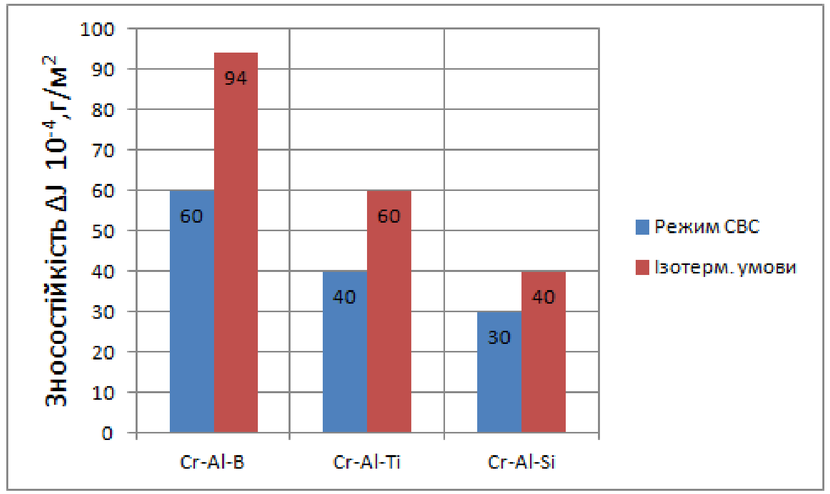
Максимальні залишкові напруги стиску (-σ), МПа легованих титаном ХЗП

Температура процесу	$σ_{зап.}$, МПа	
	Сталь 50	Ізотерм. процес
900	380	285
1000	360	270
1050	340	255

Фізико-механічні характеристики отриманих покриттів

Зносостійкість захисних покриттів на сталі 50, отриманих з використанням СВС та ХТО при ізотермічних умовах (випробування на машині тертя СМТ-1)

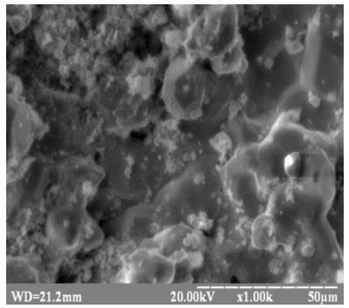




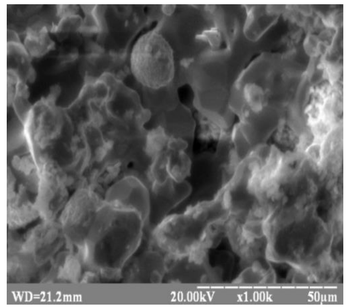
Адгезійна міцність легованих ХЗП на конструкційних матеріалах

Конструкційний Матеріал (режим обробки)	Вид покриття	Адгезія ХЗП отриманих в умовах СВС, МПа	Адгезія ХЗП отриманих при ХТО в ізотермічних умовах, МПа
Сталь 50 $t_п$ = 1050^{0}С, $τ_в$ = 60 хв	Cr-Al-B	4,5	3,5
	Cr-Al-Si	5,2	4,3
	Cr-Al-Ti	4,8	3,8

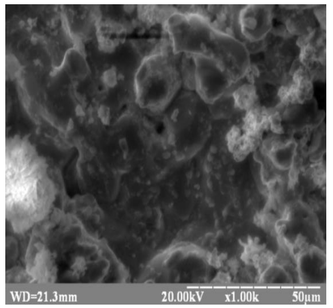
Морфологія поверхні зразків сталі 50 після випробувань на машині СМТ-1 при різному легуванні, режим обробки $t_п$=1050° С, $τ_в$=60 хв: а – легування В, б – легування Ti, в – легування Si



а



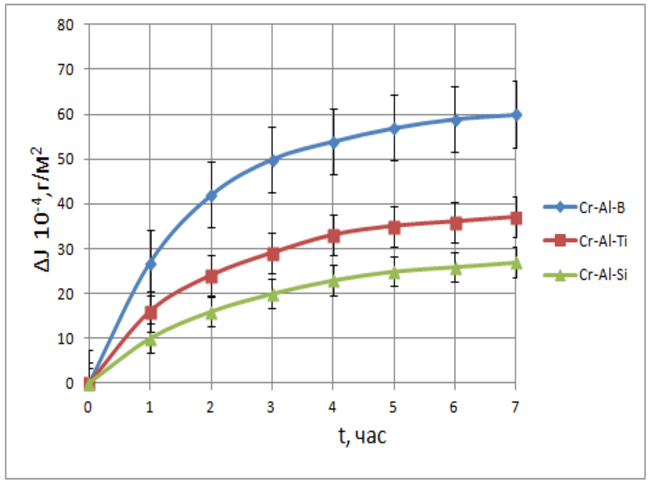
б

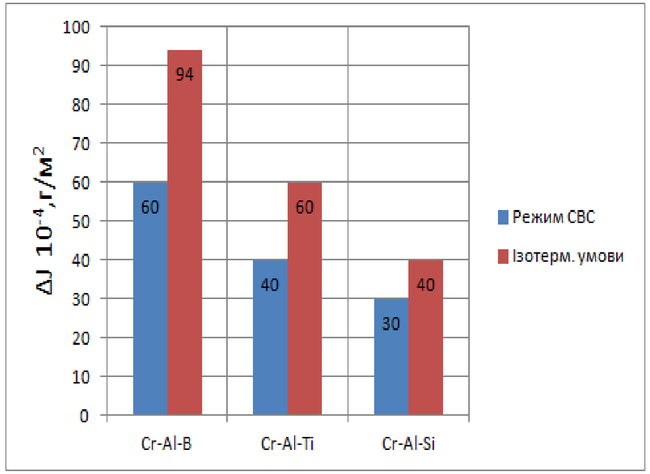


в

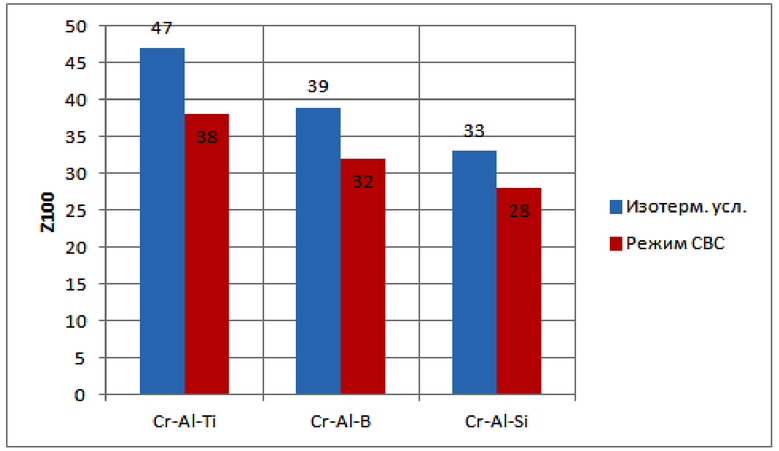
Фізико-механічні характеристики отриманих покриттів

Зносостійкість ХЗП на сталі 50, отриманих з використанням технології СВС та ХТО при ізотермічних умовах (випробування на машині тертя МТ-5)

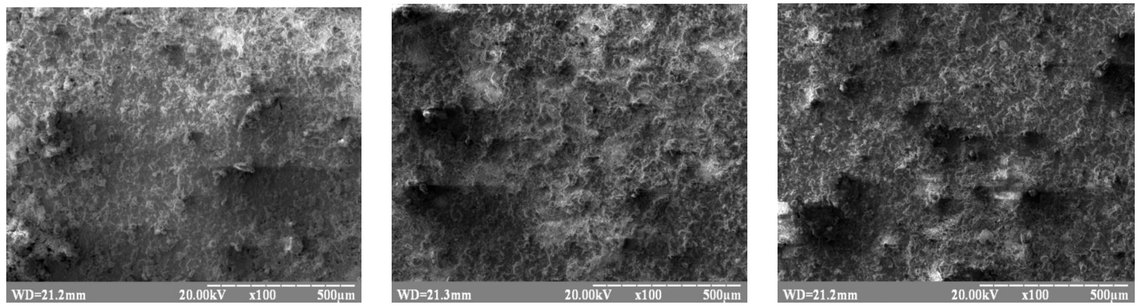




Порівняльна діаграма мікрокрихкості для ХЗП на сталі 50



Морфологія поверхні зразків зі сталі 50 після випробувань на машині тертя МТ-5 при різному легуванні (режим обробки: $t_п$=1050 °С, $τ_в$=60хв.): а – легування Si, б – легування B, в – легування Ti



а б в

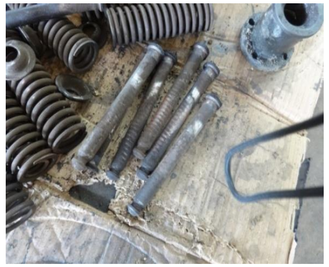
Апробація в промислових умовах

Рекомендовані СВС- шихти для отримання легованих ХЗП

№	Склад СВС-шихт, мас. %	Конструкційний матеріал
1 2 3	22% ХС + 12% Al + 11% B + 50% Al_2O_3 + 2% J_2+ 3% NH_4F; 24% ХС +15% Al + 7% Si + 49% Al_2O_3 + 2% J_2+ 3% NH_4Cl; 25% ХС +15% Al +20% Ti+35% Al_2O_3 2% J_2 ++ 3% NH_4Cl	сталь 50

Деталі бульдозера Б10, що пройшли зміцнення легованими ХЗП в умовах теплового самозаймання СВС – шихт: а - палець з покриттям; б – палець після експлуатації ; в - вал водяного насоса після СВС; г - вал водяного насоса після експлуатації

а



б

в

г

Деталі, що зміцнюються в умовах СВС легованими ХЗП: а – бандаж валка стана МКУ-280;б – валок стана 30-10

а

б

Деталі, що пройшли зміцнення легованими ХЗП в умовах теплового самозапалювання СВС-шихт після випробувань: а – бандажі валка стана МКУ-280; б – валки станів 30-10; в – елементи робочої кліті стана МКУ-280

а

б

в

Основні результати та висновки

На основі проведених досліджень і отриманих результатів розроблені нові леговані хромоалітовані захисні покриття і склади порошкових шихт для саморозповсюджувального високотемпературного синтезу, які мають пріоритетний характер, захищені патентами України. Розроблено раціональний процес поверхневого зміцнення. Крім того:

− Визначено стадії протікання процесу отримання легованих ХЗП, проведено аналіз стану на кожній стадії;

− Експериментально встановлено температури самозаймання та максимальні температури від кількості ХС в СВС-шихті

− Розроблено раціональний склад СВС-шихти для одержання зносостійких легованих ХЗП на сталі 50, що містять при легуванні бором 22% ХС + 12% Al + 11% B+ 50% Al_2O_3 + 2% J_2+ 3% NH_4F, при легуванні кремнієм 24% ХС + 15% Al + 7% Si + 49% Al_2O_3 + 2% J_2+ 3% NH_4Cl, при легуванні титаном 25% ХС + 15% Al + 20% Ti + 35% Al_2O_3 + 2% J_2+ 3% NH_4Cl.

− Досліджена кінетика формування захисних покриттів на сталі 50. Доведено, що залежності зміни товщини покриття від температури процесу є експоненціальною, а часова – параболічною; на базі отриманих даних спрогнозовано умови для отримання найбільшої товщини покриття.

− Розроблена раціональна технологія отримання легованих хромоалітованих захисних покриттів на конструкційних матеріалах, що дозволяє використовувати відпрацьовану шихту, в якості: баластового наповнювача для СВС-шихт, абразивного матеріалу для шліфування, порошкового матеріалу для напилення.