

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 620.22: 661.66

DOI 10.31319/2519-2884.33.2018.195

СЕРЕДА Б.П., д.т.н., профессор
КРУГЛЯК И.В., докторант
ГАЙДАЕНКО А.С., аспирант
СЕРЕДА Д.Б., ассистент

Днепропетровский государственный технический университет, г. Каменское

**АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЯХ,
РАБОТАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Введение. Для конструкционных материалов, работающих в условиях коксохимического производства, актуальным является защита их поверхности. Для защиты сталей от коррозионного воздействия в работе предложен метод получения защитных алитированных покрытий в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1-2]. Алитирование производят в твердой, жидкой и газовой средах, однако в промышленности наибольшее применение находит способ алитирования в порошкообразных смесях и ваннах с расплавленным алюминием (твердая среда) [3-4]. Нанесенное покрытие имеет на порядок более высокую стойкость к абразивному износу, чем любой лакокрасочный материал. Для повышения защиты возможно комплексное использование металлического покрытия с последующей пропиткой полимерной композицией. Металлическое покрытие обеспечивает защиту от коррозии и износа, полимер закрывает поры и обеспечивает дополнительную защиту поверхности.

Безаварийная эксплуатация конструкций зданий и сооружений является обязательным условием стабильного развития предприятия. Анализ возрастного состава производственных объектов ПАО «Авдеевский КХЗ» показывает, что около 25% имеют срок службы свыше 35 лет, 20% характеризуются возрастом свыше 25 лет, 40% – от 15 до 25 лет и 15% – до 15 лет. Анализ зарубежного опыта в области снижения рисков аварийных ситуаций техногенного характера свидетельствует, что система техногенно-экологической безопасности должна включать показатели технического состояния основных производственных фондов [5].

Коксохимическое производство характеризуется весьма высокой агрессивностью атмосферы предприятия, термическими воздействиями на рабочие органы машин и конструкции, абразивностью коксовой пыли, адгезией к поверхности аппаратуры конденсата, смол, фусов и т. п. Для производственной среды коксохимического предприятия свойственна неравномерность распределения агрессивных веществ в рабочей зоне. Источники агрессивного воздействия на материал конструкции можно разделить на источники энергетического и химического воздействия. Состав и концентрация компонентов эксплуатационной среды в результате физико-химических процессов коксохимического производства соответствует средне- и сильноагрессивным воздействиям на строительные конструкции зданий и сооружений. Обеспечение постоянного уровня надежности и долговечности эксплуатируемых конструкций связано с эффективной организацией службы технической эксплуатации, которая осуществляет надзор за конструкциями собственными силами или путем привлечения специализированных организаций. Целью надзора является своевременное выявление и правильная оценка существующих дефектов и повреждений стальных конструкций. Надзор включает текущие и периодические осмотры конструкций, а также специальное обследование.

Изменение характеристик процесса разрушения протекает в различные периоды эксплуатации основных металлоконструкций и в различных зонах завода по-разному.

Поэтому важно установить некоторые средние значения этих характеристик и общие закономерности процесса разрушения основных металлоконструкций на коксохимических предприятиях.

Работоспособность и долговечность покрытия в значительной степени зависит от защитного действия образующегося оксидного слоя, который препятствует диффузионному рассасыванию покрытия. Поскольку при высокотемпературном взаимодействии с кислородом преимущественно образуются оксиды легкоокисляющихся компонентов покрытия (т.е. имеющих высокое сродство к кислороду), то наиболее часто в состав коррозионностойких покрытий вводят такие элементы, как *Cr*, *Ti*, *Al*, *Si*, *Zr* и др., имеющие высокое сродство к кислороду и образующие на поверхности тугоплавкие оксиды этого элемента (Al_2O_3 , SiO_2 и др.) [6].

Открытие и исследование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза позволило связать структуру образующихся при горении материалов с кинетикой быстрых экзотермических реакций [7-11]. Исследование СВС процессов начали советские ученые Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М., к которым присоединились американские и японские коллеги N.N.Thadani, В.Н. Rabin, D.K. Kim, M.J. Koizumi, С.К. Law [12]. Были предложены оригинальные подходы, которые нашли многочисленные практические применения в горении, химии, металлургии, химической промышленности.

Твердое пламя как физико-химическое явление может реализовываться при соблюдении двух условий [13]:

- смесь исходных реагентов должна быть высокодисперсной и обладать большим запасом химической энергии (высокой теплотворной способностью) для того, чтобы обеспечить необходимые для быстрого взаимодействия твердых веществ высокие температуры горения;

- продукты горения должны быть тугоплавкими, чтобы при высоких температурах горения находиться в твердом состоянии.

Твердое пламя в чистом виде – редкое явление [13], оно может иметь место только в системах с очень развитой поверхностью контакта реагентов. Пример тому – горение смеси плакированных порошков, в которых частицы одного вещества покрыты слоем другого, что обеспечивает достаточно большую удельную поверхность контакта реагентов, если, конечно, частицы достаточно малы. Микронные размеры в таких условиях являются удовлетворительными. Если частицы не плавятся, то взаимодействие между реагентами происходит твердофазным путем в режиме реакционной диффузии. Низкие значения констант массопереноса в твердой фазе могут быть скомпенсированы большой поверхностью контакта. Высокая температура является важным интенсифицирующим фактором. Режим чистого твердого пламени может быть реализован в случае, при котором все вещества (не только исходные и конечные, но и промежуточные) находятся в твердом состоянии.

Традиционные технологии химико-термической обработки характеризуются высокой энергоемкостью и продолжительностью процессов. Технология получения покрытий в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, совмещенного с химическими транспортными реакциями, лишена этих недостатков и обеспечивает высокую (до 95%) стабильность результатов обработки. Однако теория этих процессов, методы управления ими и пути широкого регулирования составов и свойств их продуктов изучены недостаточно. Мало исследованы вопросы кинетики и равновесий в СВС-системах, а также условия, повышающие степень восстановления кислородных и других соединений до металла.

Постановка задачи. Задачей настоящей работы является проведение термодинамического исследования процессов нанесения алитированных покрытий на конструкционные материалы в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Результаты работы. Существование предельных температур, до которых возможно распространение фронта горения, вносит определенные ограничения по исполь-

зованию режима горения в качестве технологического. Напротив, режим теплового самовоспламенения свободен от этих ограничений. Разбавляя исходную порошковую смесь инертным веществом, вплоть до 85 - 90% масс., можно добиться снижения максимальной температуры процесса до технологически необходимых температур. Равновесный состав порошковых СВС-шихт в режиме теплового самовоспламенения рассчитывался для широкого диапазона изменения исходных компонентов в зависимости от температуры.

Формирование многокомпонентных алитированных покрытий происходит в условиях теплового самовоспламенения или горения порошковых сред, содержащих газотранспортные добавки. Изменяющаяся во времени температура вначале за счет внешнего прогрева, а затем за счет воспламенения ведет к тому, что ни тепловое, ни химическое равновесие до полного окончания процесса и остывания продуктов невозможно. Скорости протекания химических процессов определяются кинетическими закономерностями, зависящими как от температуры, так и от диффузионных факторов. Однако, предполагая, по крайней мере, на стадии прогрева, что торможение диффузионных процессов газовой фазы невелики, а скорость изменения температуры мала по сравнению со скоростью протекания газофазных химических реакций, можно считать, что каждому температурному значению соответствует равновесный состав продуктов.

Тогда, рассчитав равновесный состав продуктов реакции для ряда конкретных температур из диапазона ее изменения, можно проследить за химической картиной развития процесса.

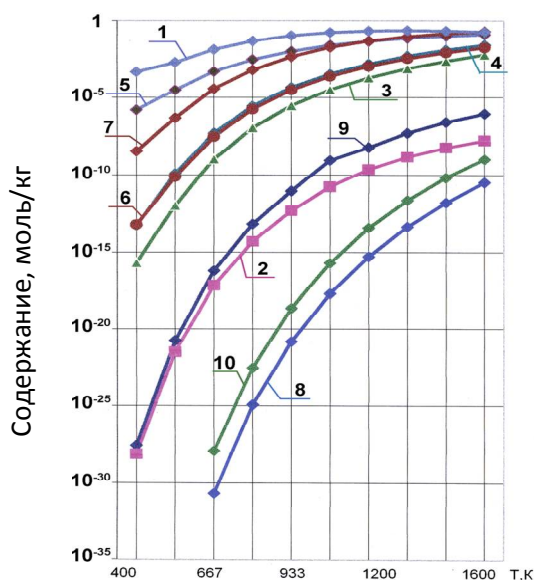
Расчет равновесного состава продуктов реакции в порошковых СВС-смесях выполняли при помощи прикладного пакета программы «Астра» [14].

С увеличением температуры количество продуктов в газообразной фазе возрастает и выделяются конденсированные продукты (рис. 1).

Определение продуктов реакций позволяет смоделировать процесс формирования защитных слоев в условиях СВС, а на основании расчета адиабатических температур горения СВС-систем мы сможем решить уравнение теплового баланса рассматриваемых систем.

Основными соединениями в газовой фазе в диапазоне температур 400-1600 К являются: $SiCl$, $SiCl_2$, $SiCl_3$, $SiCl_4$, SiI_2 , SiI_3 , AlI , AlI_2 , $AlCl$, $AlCl_2$, $CrCl_2$, CrF , CrF_2 , CrF_4 , BF_3 , $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$, и др.

Характерно, что в области температур 400-1600 К доля конденсированной фазы падает, что связано с испарением используемых носителей. Одновременно, начиная с температуры 800 К, происходит распад продуктов реакции, что подтверждает появление продуктов разложения и резкое увеличение количества молей газа. Газообразные продукты взаимодействуют с элементами порошковой системы (Al, Si, B, Ti, W, Cr) и переводят их в газовую фазу (появляются $SiCl$, $SiCl_2$,



1 – SiI_3 ; 2 – SiI_4 ; 3 – $AlCl$; 4 – $AlCl_2$; 5 – $AlCl_3$; 6 – AlI ; 7 – AlI_2 ; 8 – AlI_3 ; 9 – Cr ; 10 – $CrCl$

Рисунок 1 – Зависимость концентрации газообразных продуктов реакций от температуры в режиме СВС для системы $26XC + 8Si + 6Al + 57Al_2O_3 + 2NH_4Cl + I_2$

SiCl₃, SiCl₄, SiI₂, SiI₃, AlCl, AlCl₂, AlCl₃, BF₃, CrF, CrF₂, CrF₄, TiCl₂, TiCl₃, TiCl₄, и др.).

При температурах выше 800 К доля конденсированной фазы практически не меняется. Этот факт дает основание предположить, что в температурном интервале 800-1600 К происходят реакции с выделением конденсированной фазы, но без изменения числа молей, что характерно для реакций распада, диспропорционирования либо обмена с подложкой, т.е. по существу происходит химический транспорт элементов.

Выводы.

1. Режим теплового самовоспламенения, характеризующийся небольшой длительностью, рекомендуется использовать вместо традиционных способов химико-термической обработки сплавов меди (азотирования, хромирования и др.).

2. Выполненный термодинамический анализ позволяет смоделировать процесс формирования защитных алитированных покрытий в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Установлено, что для получения алитированных покрытий в качестве активатора предпочтительнее использовать хлорид аммония и йод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Середя Б.П. Поверхневе зміцнення матеріалів: монографія / Б.П.Середя, Н.Є.Калініна, І.В.Кругляк. – Запоріжжя: Вид-во ЗДІА, 2004. – 230с.
2. Быкадорова Л.Б. Исследование алюмосилицирования и алюмохромирования меди и медных сплавов / Л.Б.Быкадорова // Защитные покрытия на металлах. – Киев: Наукова думка. – 1975. – Вып. 9. – С.122-125.
3. Удовичкий И.В. Механизм протекания при температурах близких к плавлению / И.В.Удовичкий // Физика твердого тела. – 1990. – Т. 32. – С.2515-2517.
4. Термодинамічний аналіз реакцій СВС-систем одержання багатокомпонентних силіційованих покриттів у режимі горіння / Б.П.Середя, І.В.Кругляк, Ю.О.Белоконь, Д.О.Кругляк // Металургія: наукові праці ЗДІА. – 2009. – Вип. 19. – С.67-72.
5. Гайдаенко А.С. Влияние технологических факторов на безопасность эксплуатации конструкций зданий и сооружений / Гайдаенко А.С. // Збірник наукових праць Українського інституту сталевих конструкцій імені В.М. Шимановського. – К.: Вид-во «Сталь». –2011. – Вип. 7. – С.96-102.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание в 4-х т. / Л.В.Гурвич, И.В.Вейц, В.А.Медведев и др. – М: Наука, 1981. – С.1978-1982.
7. Sereda B. Aluminized Multifunctional Coating on Steel in SHS Condition. / B.Sereda, D.Sereda // Material science and technology. – Pittsburgh. Pennsylvania, USA. – 2014. – P.482-486.
8. Дифузійне хромоалітування попередньо хромованої сталі У8А / Т.В.Лоскутова, С.С.Левашов, І.С.Погребова [та ін.] // Фізико-хімічна механіка матеріалів «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів». – Львів. – 2012. – С.250-255.
9. Лоскутова Т.В. Будова і захисні властивості комплексних хромотитаноалітованих дифузійних покриттів на сталі У8А / Т.В.Лоскутова // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2015. – №6. – С. 38-46.
10. Жаростійкість і корозійна стійкість комплексних хромоалітованих покриттів на титановому сплаві ВТ6 / І.Я.Смокович, Т.В.Лоскутова, В.Г.Хижняк, І.С.Погребова // Наукові вісті НТУУ КПІ. – 2013/1. – С.84-88.
11. Jung Hwan Gyo et al., “Effect of Cr Addition on the Properties of Aluminide Coating Layers Formed on TiAl Alloys”. – Surface and Coatings Technol. – 2002. – Vol. 154. – PP.75-81.
12. Бахрунов К.К. Анализ свойств хромоалитированных покрытий на никелевых жаропрочных сплавах / К.К.Бахрунов // Ползуновский Вестник. – 2012 (1/1). – С.28-31.
13. К вопросу об эффективности многокомпонентных покрытий для жаропрочных спла-

вов / Абраимов Н.В., Шкретов Ю.П., Терёхин А.М. [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 10 – С.10-13.

14. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / [Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г. и др.]. – М.: Наука, 1982. – 263с.

Поступила в редколлегию 03.12.2018.

УДК 621.793.6:669.35

DOI 10.31319/2519-2884.33.2018.196

СЕРЕДА Б.П., д.т.н., профессор
КРУГЛЯК И.В., докторант
СЕРЕДА Д.Б., ассистент
КРУГЛЯК Д.О.*, к.т.н., доцент

Днепропетровский государственный технический университет, г. Каменское
*Запорожская государственная инженерная академия

ПОЛУЧЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДНЫХ СПЛАВАХ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЯХ

Введение. В связи с ускоренным развитием техники крайне актуальными стали вопросы повышения надежности и долговечности деталей машин, приборов, установок, улучшения их качества и эффективности работы, а, следовательно, вопросы экономии металлов, борьбы с коррозией и износом деталей машин и узлов ответственного назначения.

Решение этих задач связано с упрочнением поверхностных слоев изделий. Роль процессов поверхностного упрочнения в долговечности машин и механизмов особенно возросла в настоящее время, так как развитие машиностроительных отраслей промышленности связано с повышением механических нагрузок, температур, агрессивности сред, в которых работают ответственные детали.

Медь выделяется среди других металлов высокой тепло- и электропроводностью. Однако повышенные требования к металлу, предъявляемые новой техникой (в первую очередь, морским судостроением, авиастроением, электротехнической промышленностью, атомной техникой и космонавтикой), вызывают необходимость изучения создания надежных защитных покрытий на меди и сплавах [1]. Это позволит решить актуальные вопросы, связанные с повышением надежности и долговечности деталей из меди, – снижение коррозии металла при высоких температурах и увеличение износостойкости.

Одним из наиболее эффективных методов создания покрытий, обладающих высокими механическими и физико-химическими свойствами, является диффузионное поверхностное легирование металла в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2-9].

Защита меди и сплавов на ее основе путем их химико-термической обработки оказывается не только перспективным, но иногда и единственно возможным способом получения изделий с необходимым комплексом эксплуатационных свойств: повышенных значений механической прочности, коррозионной стойкости, сопротивления истиранию и окислению при высоких температурах с сохранением основных качеств сплавов на основе меди – высокой электро- и теплопроводности. Большое преимущество имеет насыщение поверхности металлов и сплавов одновременно несколькими элементами, что позволяет получать, как правило, более существенное улучшение свойств поверхностного слоя [10].

Постановка задачи. Задачей исследований является получение многокомпонентных защитных покрытий на медных сплавах для деталей трения, работающих при