

УДК 620.22: 661.66

Б.П. Середа, зав. кафедрой, д.т.н., профессор

А.Н. Онищенко, аспирант

Д.О. Кругляк, аспирант

Ю.Н. Пышнограев, доцент, к.ф.-м.н.

Д.Б. Середа, студент

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ПРИ НАНЕСЕНИИ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В УСЛОВИЯХ СВС

Запорожская государственная инженерная академия

З метою аналізу процесу одержання покриттів на основі карбіду хрому за умов високотемпературного синтезу, що сам поширюється, застосовано комплекс програм щодо розрахунків параметрів рівноважного стану багатокomпонентних систем.

Для анализа процесса получения покрытий на основе карбида хрома в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза применен программный комплекс для расчета параметров равновесных состояний многокомпонентных систем.

Введение. Традиционные технологии химико-термической обработки характеризуются высокой энергоемкостью и продолжительностью процессов. Технология получения покрытий в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), 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.

Химико-термическая обработка сочетает термическое и химическое воздействия с целью изменения химического состава, структуры и свойств поверхностного слоя требуемого металла, сплава или других материалов. Химико-термическая обработка осуществляется в результате насыщения поверхности металла, сплава или углеродного материала неметаллами (*B*, *Si* и др.) или металлами (*Al*, *Cr*, *Ti*, *Mo* и др.) при определенной температуре в активной насыщающей среде [1].

Выбор способа насыщения осуществляется в соответствии с видом производства, габаритами обрабатываемого изделия, требуемой толщиной слоя и т.д. Процесс химико-термической обработки методом СВС является гетерогенным и происходит в различных соприкасающихся фазах, отделенных друг от друга поверхностью раздела (рис. 1). Гетерогенные процессы протекают многостадийно и проходят в несколько стадий:

– реакции в насыщающей среде – на этой стадии массопереноса следует различать два процесса: образование активных атомов в насыщающей среде и диффузию их к поверхности детали;

– реакции на границе фаз – адсорбция (хемосорбция) образовавшихся активных атомов поверхностью насыщения. При хемосорбции происходит взаимодействие между атомами насыщающего элемента и обрабатываемой поверхностью, которое по своему характеру и силе близко к химическому;

– диффузия – перемещение адсорбированных атомов внутри обрабатываемого металла (сплава и др.); по мере накопления атомов диффундирующего элемента на поверхности насыщения возникает диффузионный поток от поверхности вглубь обрабатываемого материала детали [1,2].

Приток активных атомов к поверхности насыщения должен превышать число атомов, отводимых от поверхности вглубь в результате диффузии. При протекании процессов химико-термической обработки в большинстве случаев скорость процесса контролируется диффузией, а факторы, ускоряющие процесс диффузии (повышение температуры и градиента концентрации), сокращают длительность технологического процесса химико-термической обработки.

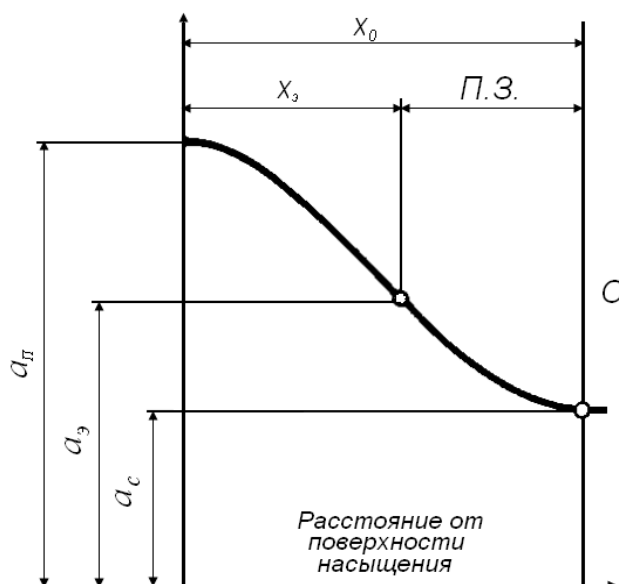


Рисунок 1 – Схема диффузионного слоя:

П.З. - переходная зона диффузионного слоя; *С* - сердцевина;

x_0 - общая толщина диффузионного слоя; $x_э$ - эффективная толщина диффузионного слоя;
 $a_п$ - значение базового параметра у поверхности; $a_э$ - предельное значение базового параметра, установленного для $x_э$; a_c - значение базового параметра для сердцевины

Постановка задачи. Задачей данных исследований является проведение термодинамического исследования процессов нанесения покрытий из хрома на пирографит и углерод-углеродные композиционные материалы в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при использовании различных малолетучих галогенидов.

Основная часть исследований. Исходная среда для химико-термической обработки в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза должна быть рациональной, то есть содержать только те элементы или соединения, которые необходимы для осуществления данного вида диффузионного насыщения.

Однако многими исследователями установлено, что в практически применяемых средах для химико-термической обработки, наряду с основным процессом диффузионного насыщения, протекают дополнительные процессы, которые в ряде случаев являются нежелательными, так как противодействуют основному процессу или ухудшают свойства диффузионных слоев. Для получения рациональных исходных сред недостаточно установления физического контакта между насыщаемой поверхностью и диффундирующим элементом при высокой температуре, так как процесс диффузионного насыщения в этом случае будет слишком продолжительным. Кроме того, не всегда удастся осуществить такой контакт между физически чистыми поверхностями, так как часто между ними возникают оксидные пленки, препятствующие диффузионному взаимодействию [3].

Для анализа процессов нанесения многокомпонентных покрытий в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) была использована программная система Terra [4,5], состоящая из информационного фонда, содержащего сведения о термодинамических свойствах индивидуальных веществ и комплекса программ, осуществляющих расчет параметров равновесного состояния многокомпонентных химически реагирующих систем.

В данной работе исследовали возможность нанесения покрытий в неизотермических условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Состав насыщающей среды выбирали по стехиометрическим соотношениям, опираясь на диаграмму состояния системы «углерод-хром». Применяли смеси порошков оксида алюминия, оксида хрома (III), алюминия, а также порошков газотранспортных агентов (активаторов). При этом существенными, как показывают исследования, являются химические транспортные реакции, реализация которых в порошковых смесях связана с наличием транспортных носителей и градиентов температур.

Использование химической транспортной реакции основано на обратимой реакции типа [3]:



где M – наносимый элемент; G_n – галоген; MG_m – летучий галогенид.

Исследованиями установлено, что в результате химического переноса хрома галогенидами рост карбидных покрытий на углерод-углеродном композиционном материале и пирографите происходит по диффузионной кинетике. Процесс переноса хрома связан с химическими реакциями, как в газовой фазе, так и на границе раздела «газ-карбид». Скорости протекания исследуемых реакций при температурах процесса, по всей вероятности, значительно выше скорости диффузии хрома и углерода в карбиде.

Если скорости химических реакций не лимитируют процесс, то концентрация активных газов-переносчиков может оказывать влияние на интенсивность роста диффузионного слоя. При достижении максимальной скорости диффузионного потока углерода для данных условий дальнейшее увеличение концентрации субгалогенидов не будет оказывать положительное влияние на рост слоя. Для оценки роли субгалогенидов при поверхностном насыщении углерод-углеродного композиционного материала и пирографита, а также факторов, влияющих на

равновесную концентрацию субгалогенидов, необходимо термодинамически проанализировать химические реакции, возможные в реакционном пространстве [6,7].

Исходя из этого было выбрано три газотранспортных носителя: хлорид аммония NH_4Cl , йод J_2 и фторид натрия NaF , – для определения влияния активатора на интенсивность роста диффузионного слоя.

:

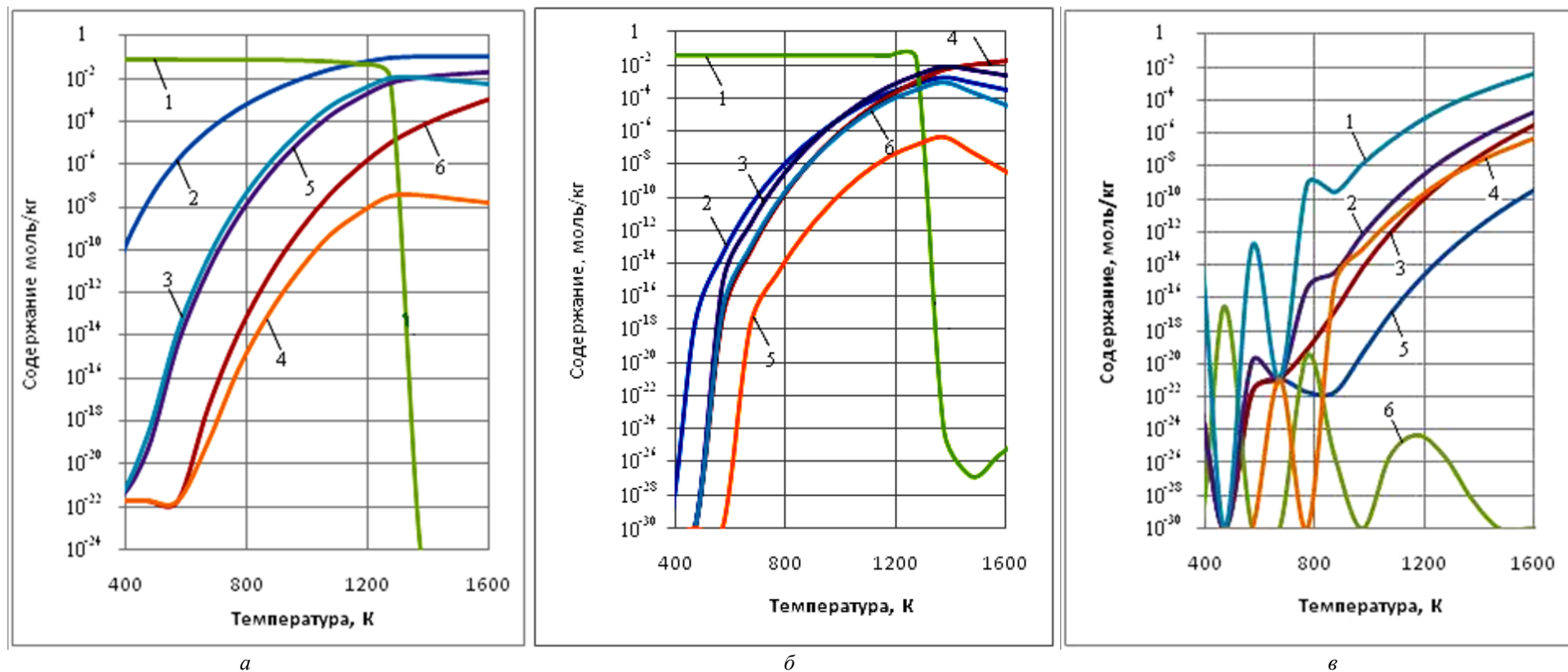


Рисунок 2 – Зависимость равновесного состава газовой фазы от температуры в системе:
 а (система «хром - хлорид аммония») – 1 - $\text{CrCl}_2(c)$, 2 - HCl , 3 - CrCl_3 , 4 - CrCl_4 , 5 - CrCl_2 , 6 - CrCl ;
 б (система «хром - йод») – 1 - $\text{CrJ}_2(c)$, 2 - I_2 , 3 - CrJ_2 , 4 - CrJ , 5 - CrJ_4 , 6 - CrJ_3 ;
 в (система «хром - фторид натрия») – 1 - CrF_3 , 2 - CrF_2 , 3 - CrF , 4 - CrF_4 , 5 - F , 6 - $\text{CrF}_3(c)$;
 (с) – конденсированная фаза

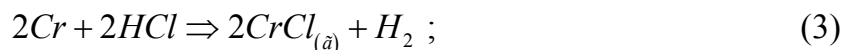
В результате горения порошковых смесей с газотранспортным носителем возможно образование газовой фазы йодидов, хлоридов, фторидов легирующих элементов. Зависимости концентрации газовой фазы и конденсированных продуктов реакции зависят от температуры в режиме горения (рис. 2). С увеличением температуры насыщения, а также максимальной температуры горения СВС-смеси происходит увеличение количества галогенидов, что подтверждает возможность перенесения хрома на поверхности углеродных материалов.

Термодинамический анализ равновесного состава продуктов во время протекания реакций указывает на возможность протекания следующих химических превращений

– реакции разложения газотранспортного носителя:

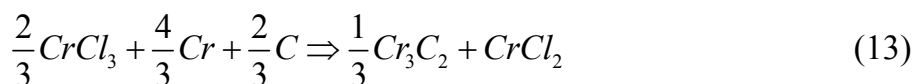
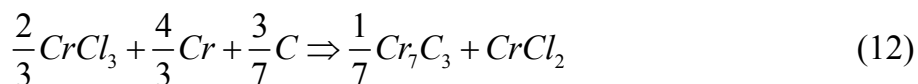


– химические транспортные реакции (диспропорционирование):



Из полученных зависимостей (рис. 2) следует, что наиболее вероятное осаждение хромового покрытия на УУКМ и пирографите происходит при наличии в качестве активатора хлористого аммония (рис. 2,а). В присутствии водорода (3) и хлористого водорода возможно образование $CrCl$, который является одним из переносчиков хрома. Кроме того, водород может восстанавливать до низших (субхлоридов) $CrCl_3$ (12), (13) и $CrCl_4$ – до металлического хрома.

Реакции обмена с подложкой:



Однако проведенные опыты по осаждению хрома на углерод-углеродном композиционном материале и пирографите в газовых смесях галогенидов хрома показали, что полученные покрытия имеют карбидную фазу только на поверхности раздела «покрытие-подложка», что можно объяснить низкой диффузионной активностью уг-лерода.

Выводы

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лахтин, М. Ю.* Химико-термическая обработка металлов [Текст]: / М. Ю. Лахтин, Б. Н. Арзамасов. – М. : Металлургия, 1985. – 257 с. – Библиогр. : с. 255-256. – ISBN 5-02-031632-6.
2. *Середа, Б. П.* Поверхневе зміцнення матеріалів [Текст] : монографія / Б. П. Середа, Н. Є. Калініна, І. В. Кругляк. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2004. – 230 с. – Бібліогр. : с. 219-229. – ISBN 966-7101-64-9.
3. *Середа, Б. П.* Термодинамический анализ реакций СВС-систем [Текст] : Б. П. Середа, Н. В. Ошур // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2001. – Вип. 5. – С. 37-39.
4. *Моисеев, Г. К.* Термодинамическое моделирование: содержание, применения, проблемы [Текст]: Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин // сб. науч. трудов Института металлургии УрО АН СССР. – Свердловск : РИО Института металлургии УрО., 1989. – Вып. 4. – С. 15-40.
5. *Ватолин, Н. А.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах [Текст] / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – М. : Металлургия, 1994. – 351 с. – Библиогр. : с. 299 – 301. – ISBN 5-229-00904-7.
6. *Шестаков, А. И.* Термодинамический анализ реакций при диффузионном хромировании графита [Текст] / А. И. Шестаков, Г. В. Земсков // Защитные покрытия на металлах. – Киев : Наукова думка, 1967. – Вып. 1. – С. 130-134.
7. *Евстюхин, А. И.* Термодинамическое исследование транспорта кремния иодидным методом для силицирования тугоплавких металлов [Текст]: / А. И. Евстюхин, В. А. Шулов, И. Л. Коленский // Защитные покрытия на металлах. – Киев : Наукова думка, 1978. – Вып. 12. – С. 13-15.

Стаття надійшла до редакції 27.03.2012

р.

Рецензент, проф. В.М. Михайлін