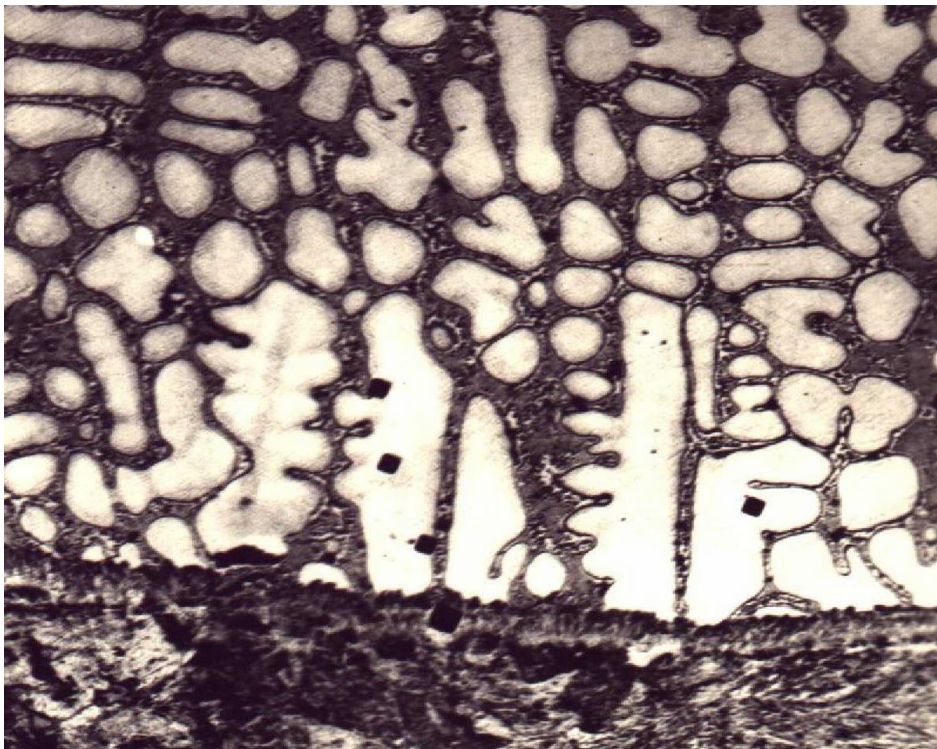


В. І. САВУЛЯК

**Синтез зносостійких
композиційних матеріалів
та поверхневих шарів
з екзотермічних компонентів**



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

В. І. САВУЛЯК

**Синтез зносостійких
композиційних матеріалів
та поверхневих шарів
з екзотермічних компонентів**

МОНОГРАФІЯ

УДК 669.017.11
С13

Рецензенти:

Доктор технічних наук, професор Панасюк А.Д.
(Інститут проблем матеріалознавства НАН України)

Доктор технічних наук, професор Петрук В.Г.
(Вінницький державний технічний університет)

Рекомендовано до видання Ученою Радою Вінницького державного технічного університету міністерства освіти і науки України (Протокол № 8 від 28 лютого 2002 року)

Савуляк В.І.

С 13 Синтез зносостійких композиційних матеріалів та поверхневих шарів з екзотермічних компонентів. Монографія. – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2002.–161 с.

ISBN 966-641-041-9

Розглянуто методи розрахунків складу та параметрів технологічних процесів синтезу металокарбідних матеріалів та формування зносостійких поверхневих шарів на деталях із залізо-вуглецевих сплавів за умов використання екзотермічних компонентів. Наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень з прикладами конкретної реалізації для виробництва.

Рекомендується викладачам, науковцям, інженерно-технічним працівникам в області машинобудування, ливарного виробництва, матеріалознавства та зварювання, студентам та аспірантам.

УДК 669.017.11

ISBN 966-641-041-9

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень та символів	5
Вступ.....	8
1. Зносостійкі композиційні матеріали та вимоги до них.....	10
2. Використання екзотермічних композицій в процесах синтезу матеріалів	22
2.1. Огляд основних процесів синтезу	22
2.2.Структурування в сплавах-продуктах реакцій синтезу в екзотермічних композиціях	26
2.3.Методики аналізу процесів в екзотермічних системах	45
3. Математичні моделі процесу синтезу композиційного матеріалу.....	49
3.1.Послідовність визначення технологічних параметрів синтезу ..	49
3.2.Моделювання процесів синтезу для закритої системи	50
3.3.Визначення складу багатокомпонентних сумішей для одержання евтектичних композитів.....	52
3.4.Аналіз процесів евтектичного плавлення в системі на основі Cr-C. Вплив легувальних елементів на утворення евтектичних структур	59
3.5.Утворення хромокарбідних матеріалів в газовому середовищі.	68
4.Механізми процесів утворення металокарбідних матеріалів в екзотермічних композиціях	78
5.Нанесення на деталі покриттів з використанням екзотермічних композицій	88
5.1.Загальні положення.....	88
5.2.Формування металокарбідних покриттів з екзотермічних композицій.....	91
5.3.Мікроструктура та характеристики синтезованих покриттів.....	94
5.4.Багатокомпонентні покриття.....	100
5.5.Механізм синтезу композиційного евтектичного матеріалу	107
5.6.Розрахунок процесів карбідизації хрому.....	113
6.Проведення триботехнічних випробувань композиційних матеріалів.....	115
6.1. Вибір та обґрунтування методики випробувань	115

6.2.Конструкція експериментальної установки.....	122
6.3.Результати досліджень на зносостійкість.....	124
6.4.Дослідження зносостійкості в процесі абразивного зношування композиційних покриттів з використанням багатофакторного експерименту	127
7.Технологічні процеси нанесення поверхневих зносостійких шарів	135
7.1.Алгоритм розрахунку параметрів процесу синтезу металокарбідного покриття.....	135
7.2.Маршрутна схема розробки технологічних процесів нанесення металокарбідних покриттів.....	139
7.3.Нанесення карбідохромового покриття на коромисло газорозподільного механізму двигунів внутрішнього згорання.....	141
7.4.Синтез зносостійких високовуглецевих поверхневих шарів.....	143
Резюме.....	147
Список літератури.....	149

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ

a_i - термодинамічна активність i - го компонента;

$e_i^{(j)}$ - коефіцієнт взаємодії 1-го порядку i -го компонента (для концентрації в масових процентах);

i - нижній індекс для позначення i -го компонента;

k_2 - коефіцієнт активності (за шкалою Генрі);

n - кількість молей, нахил коноди;

\dot{n} - тангенс кута нахилу коноди в координатах Скрейнемакерса;

p - тиск;

p_i - парціальний тиск i -го компонента;

x - концентрація (в мольних частках) компонента X;

y - концентрація (в мольних частках) компонента Y;

A - індекс для позначення аустеніту;

E - евтектика;

F - вільна енергія Гельмгольца;

H - ентальпія;

G - вільна енергія Гіббса;

K_i - коефіцієнт міжфазного розподілу компонентів;

L - ледебурит;

p - рідина;

M,C - верхні індекси для позначення відповідно метастабільної та стабільної систем;

X - кількість атомів, вміст компонента;

Q - тепловий ефект хімічної реакції;

R - універсальна газова стала;

S - ентропія;

T - температура;

U - внутрішня енергія системи;

V - об'єм;

Z - термодинамічний потенціал системи;

α - фаза системи;

β - фаза системи; кут при вершині конодного трикутника ;

β_i - коефіцієнт впливу i -го компонента на активність інших компонентів системи;

γ_i - фаза системи, коефіцієнт активності i - го компонента;

$\varepsilon_i^{(j)}$ - параметр взаємодії 1-го порядку i -го компонента (для концентрації в мольних долях);

$\eta_i^{(j)}$ - ентальпійний параметр взаємодії i -го компонента;

μ - хімічний потенціал;

ν - концентрація компонентів в координатах Скрейнемакерса;

$\rho_i^{(j,k)}$ - параметр взаємодії 2-го порядку i -го компонента (для концентрації в мольних долях);

$\sigma_i^{(j)}$ - ентропійний параметр взаємодії i -го компонента;

Δ - символ, що характеризує зміну термодинамічних величин (ΔH , ΔT);

θ - величина кута;

$^\circ$ - знак градуса;

0 - індекс для позначення стандартного стану;

r - індекс для позначення рідкого стану;

z_m - індекс для позначення зміни термодинамічних величин при змішуванні компонентів;

Me – метал як компонент хімічного з'єднання.

ВСТУП

Прогрес у сучасній техніці нерозривно пов'язаний з розробкою і впровадженням матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками. Нові, більш жорсткі вимоги до машин та механізмів, необхідність експлуатації на екстремальних режимах, підвищення швидкостей, тисків та ресурсу роботи потребують створення відповідних матеріалів, які можуть забезпечити надійність техніки. Не менш важливою є проблема розробки технологічних процесів, які дозволяють одержувати матеріали з потрібними характеристиками при забезпеченні екологічної безпеки, пониженої енергоємності та матеріалоємності.

На сьогодні найбільш поширеним конструкційним матеріалом залишаються залізобетонні сплави, сталі та чавуни. Їх використання як зносостійких матеріалів забезпечує в цілому досить високий ресурс роботи машин та механізмів. Відомі фундаментальні дослідження їх властивостей та структури, які відповідають високій зносостійкості. До найважливіших слід віднести дослідження Б. І. Костецького, М. М. Хруцова, І. В. Крагельського, П. А. Ребіндера, Ю. Н. Дроздова, В. А. Білого, В. Н. Виногорова, Г. М. Сорокіна, А. Г. Кузьменка, М. М. Тененбаума та інших. В них створені основи класифікації сталей та чавунів за зносостійкістю, вивчено основні закономірності процесів тертя та зношування.

Але в екстремальних умовах та при інтенсивному зношуванні залізобетонні сплави не завжди відповідають високим вимогам і значно поступаються композиційним матеріалам на основі високотвердих сполук. Високі триботехнічні характеристики мають матеріали та покриття на основі карбідів хрому. Їх характеризують висока твердість, зносостійкість, стійкість у агресивних середовищах. Між тим об'єм досліджень властивостей та структури таких матеріалів ще недостатній, деякі питання, наприклад, стосовно оптимальної структури композиційних матеріалів за різних умов зношування потребують свого вивчення.

На сьогодні інтенсивно розробляються перспективні нетрадиційні нанотехнології, які дозволяють одержувати матеріали з якісно новими властивостями і високими експлуатаційними характеристиками зі значною економією матеріальних коштів.

Широкі можливості в цьому плані надає синтез зносостійких матеріалів та покриттів з використанням екзотермічних порошково-волокнистих компонентів. Це дозволяє одержувати матеріали та покриття з широким спектром властивостей і структур з використанням нетрадиційного джерела енергії - тепла, яке виділяється під час взаємодії компонентів суміші. Особливості процесів синтезу за такими технологіями досліджувались стосовно конкретних областей застосування. Найбільше детально вони розроблені в працях О.Г.Пермінова, М.П.Лякішева, О.Г.Мержанова, В.В.Скорохода, І.В.Уварової, А.Д.Панасюк, В.І.Юхвида, А.О.Жукова, Б.П.Середі, О.С.Дубровіна, В.А.Новохацького. Показано, що за певних визначених умов сформований матеріал або покриття може мати евтектичну структуру. З численних досліджень відомо, що матеріали з такою структурою мають високу зносостійкість, тому регулювання процесів з метою утворення евтектики є перспективним напрямком. Закономірності структуроутворення з евтектичними перетвореннями досліджені і описані в роботах Ю.М.Тарана, Н.В.Сомова, В.М.Голубця, М.І.Пашечко, Р.Елліота та інших.

У високоекзотермічних сумішах тепловиділення вистачає для утворення монолітних спечених або литих матеріалів. Але для формування композиційних матеріалів та покриттів, які поруч з високотвердими сполуками мають містити в'язку цементуючу матрицю, необхідно використовувати багатокомпонентні суміші з легуючими та інертними добавками. Їх екзотермічність менша і процеси синтезу покриття в них відбуваються лише з додатковим підігрівом. Але на даний час їх використання в багатьох випадках є простішим, економічнішим і забезпечує необхідні результати. Недоліком більшості відомих технологій є те, що склад сумішей не розраховується, а підбирається методом випадкового пошуку, температурний режим - також. Це призводить до значного збільшення об'єму необхідних експериментів та труднощів з оптимізацією параметрів процесів. Відомі методики визначення параметрів процесу базуються на термодинамічних розрахунках фазового складу ідеалізованих систем, що не дозволяє одержати необхідну інформацію для забезпечення бажаного структуроутворення в реальних сумішах за певних умов.

В запропонованій роботі зроблена спроба систематизувати наявні дані та заповнити виявлені прогалини з проблем синтезу металокарбідних ма-

теріалів та покриттів з необхідними властивостями, а також запропонувати методику визначення основних параметрів технологічних процесів.

1 ЗНОСОСТІЙКІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ТА ВИМОГИ ДО НИХ

Процеси, які відбуваються в процесі тертя ковзання між парами, обумовлені силами молекулярної та механічної взаємодії [1,2]. Фрикційна взаємодія може проходити як за відсутності впливу зовнішнього середовища (сухе тертя в умовах вакууму або інертної атмосфери), так і за його активної участі, яке може суттєво змінювати властивості поверхонь. Основні процеси тертя протікають на реальних плямах контакту.

Молекулярна (адгезійна) взаємодія обумовлена перш за все тим, що на поверхні твердого тіла атоми мають підвищену поверхневу енергію, активно взаємодіють з компонентами оточуючого середовища - газу, рідини, іншого твердого тіла. При з'єднанні двох тіл (холодному зварюванні, схопленні, адгезії) значна доля поверхневої енергії звільнюється. Адгезія залежить від сил взаємодії між атомами, молекулами або функціональними групами атомів, які зумовлені їх природою. Найменшою енергією зв'язку характеризуються ван-дер-ваальсові сили ($\sim 0.15 \cdot 10^{19}$ Дж), найбільшою - іонний хімічний зв'язок ($\sim 13,6 \cdot 10^{19}$ Дж). Металевий зв'язок, який найчастіше реалізується при контакті деталей з конструкційних сплавів, має енергію $\sim 4 \cdot 10^{19}$ Дж. За теорією Є.М.Ліфшиця, згідно з поглядами Б.В.Дерягіна, Н.В.Кротової, В.П.Спілга [3,4] в зоні контакту між тілами виникає подвійний електронний шар.

Характер руйнування адгезійного зв'язку визначається низкою факторів. Це руйнування може здійснюватись в місці виникнення зв'язку (адгезійне руйнування) або на певній глибині (когезійне руйнування). Перший його вид реалізується, коли у поверхневому шарі концентрується надлишкова кількість дислокацій, утворюються захисні плівки з пониженою зсувною протидією, нагрівається контактна зона. Другий вид - при наклепі (поверхневому зміцненні) поверхні тертя. Для нормального протікання (без катастрофічних руйнувань поверхні) тертя та зношування необхідно забезпечення першого виду - адгезійного руйнування.

Явище когезії відбувається при наклепі поверхневого шару, при утворенні на металевих поверхнях міцніших сплавів, взаємному розчиненні пар тертя. Особливо сильно когезія проявляється при терті у вакуумі,

інертній атмосфері, тому що за цих умов на поверхні металів не утворюються плівки, які легко руйнуються.

Коефіцієнти тертя та зношування нижчі, а схильність до схоплювання менша у металів з гексагональною граткою, ніж у металів та сплавів, для яких характерні гранецентровані та об'ємноцентровані кубічні структури. В працях [5,6] це пояснюється наявністю у металів з гранецентрованими та об'ємноцентрованими кубічними структурами більшої кількості систем легкого ковзання та їх більшої здатності до зміцнення в процесі поверхневого деформування.

Вплив електронної будови металів на адгезію досліджено в працях [7-9]. Показано, що міцний адгезійний зв'язок виникає при взаємодії металів донорного та акцепторного типу.

Взаємодія між металами і нагрівання їх поверхні можуть призвести до появи в місці контакту рідкої фази, яка є результатом їх контактного плавлення. В зоні контакту виникають нерівноважні розчини, пересичені вакансіями.

Таким чином, енергія схоплювання визначається енергією зближення двох твердих тіл та структурної перебудови поверхонь. В цьому випадку лімітує процес геометричний фактор (утворення площі істинного або фактичного контакту).

Механічна взаємодія реалізується за трьома механізмами: пружному, пластичному контакті та мікрорізанні. Локалізується механічна взаємодія на окремих плямах контакту і призводить до розплющування, втілення нерівностей або їх руйнування. Питомий тиск досягає від 1/5 до 1/10 теоретичної міцності матеріалу. Робота сил тертя переходить в тепло і нагріває поверхневий шар до температур, що можуть досягати температури плавлення більш легкоплавкого компонента. За цих умов в поверхневому шарі відбуваються певні структурні зміни. В залізобуглецевих сплавах ці зміни досліджено в роботах [10-13] та ін. Оптимальними властивостями щодо протистояння тертю та зношуванню характеризуються сталі з аустенітною структурою поверхневого шару, структурні перетворення в яких зворотні. За наявності дрібнодисперсної карбідної фази вона розчиняється або розпадається під впливом тепла в поверхневому шарі. Інтенсивне протікання дифузійних процесів викликає значні структурні перетворення.

Але контакт двох тіл пари тертя рідко відбувається за відсутності зовнішнього середовища. Звичайно це система *“конструкційний метал*

[Me1] - середовище - конструкційний метал [Me2]”. Тому поверхня тіл пари тертя покрита оксидними плівками, адсорбованими молекулами води, газів, жирних речовин.

В роботах [14-16] висунуто кілька гіпотез, що пояснюють явище схоплення: плівкова теорія, дифузійна, хемосорбційна. В роботі [17] цей процес описується як багатостадійний і є результатом дії трьох основних факторів (стадій):

- 1) зближення тіл за рахунок пластичної деформації;
- 2) активація контактних поверхонь;
- 3) масоперенос по межі контакту.

Третя стадія призводить до збільшення площі фактичного контакту за рахунок поверхневої дифузії. В парах тертя утворюються на поверхні тверді розчини і сполуки, як результат реактивної дифузії. При контакті двох пластичних матеріалів їх метастабільний стан посилюється, тверді розчини і сполуки виділяються в зоні контакту, що призводить до схоплення шляхом утворення між контактуючими поверхнями нової фази. У випадку використання пар із хромистих та хромонікелевих сталей виділяються карбідні надлишкові фази. Площа, яка зайнята частинками, що виділилися, залежить від контактних напруг, температури і часу контактування.

Адсорбційно-активне середовище змінює механізм формування фактичного контакту. Воно полегшує проходження реологічних процесів.

Середовище має вплив і на механізм взаємодії контактуючих поверхонь. Перенесення компонентів пари може відбуватись через середовище. Так, в контакті пар, які складаються із матеріалів з карбідоутворюючих компонентів та вуглецю, через середовище відбувається перехресне перенесення основних і легувальних компонентів.

В контактах легованих та нелегованих сталей за рахунок дифузії компонентів відбувається вирівнювання їх хімічного складу. Схоплювання при цьому не буває. Таким чином, при виборі та проектуванні матеріалів для пар тертя треба розглядати систему *Me1 - середовище - Me2*. Такий підхід використано в роботі [18]. В ній розглянуто різні типи середовища, які беруть участь у такій системі, та супутні процеси. Найчастіше в якості одного з елементів пари виступає деталь з залізовуглецевих сплавів. Другий елемент виготовляють з антифрикційних матеріалів, тобто матеріалів, які понижують тертя та зношування даної пари.

Взагалі до антифрикційних матеріалів відносять ті, які мають низький коефіцієнт тертя, високу зносостійкість, припрацьовуваність, несучу здатність матеріалу. Аналіз процесів, що відбуваються в парах тертя, в присутності середовища та без нього показує, які матеріали можна використовувати в парі тертя для обох деталей.

В парі з залізвуглецевими сплавами часто використовують порошкові спечені пористі матеріали, які просякнуті мастильними або антифрикційними компонентами [19]. Розповсюджені антифрикційні матеріали - олов'яні, свинцеві, мідні, алюмінієві, цинкові сплави [20].

Одним з найвідоміших антифрикційних сплавів є бабіти. Але області їх використання обмежені, тому що вони містять досить крупну (до сотень мікронів) тверду складову. Тому під час виготовлення тонкошарових підшипників (менше 1 мм) з такого матеріалу в них розвиваються втомні тріщини, джерелами яких є кристали твердої фази. В цьому випадку необхідно використовувати однофазні сплави.

Серед антифрикційних сплавів на мідній основі найбільш відомі бронзи (олов'яні та безолов'яні).

Для виготовлення монометалевих деталей використовують антифрикційні сплави на алюмінієвій основі. Їх класифікують за структурною ознакою. До першої групи відносять сплави, що мають включення твердих структурних складових ($FeAl_3$, Mg_2Si та інші) в пластичній металевій основі. В сплавах другої групи разом з твердими складовими є м'які включення. Останні відіграють важливу роль у зменшенні зношування і збільшенні опору утворенню задирів пари тертя [21]. Цинкові антифрикційні сплави мають низьку температуру плавлення і тому під час нагрівання розм'якшуються, завдяки чому легше припрацьовуються.

Сталі, як антифрикційні матеріали, використовують досить рідко, за простих умов - невеликих тисках і невисоких швидкостях ковзання. Вони мають високу твердість, високу температуру плавлення і тому погано припрацьовуються, легко схоплюються з спряженими поверхнями і викликають задир. Звичайно використовують м'якші та пластичніші маловуглецеві мідисті сталі [22]. Виключенням є також графітізовані сталі, які поєднують пружно-пластичні властивості сталей та антифрикційні властивості чавунів.

Антифрикційні властивості чавунів визначаються в значній мірі будовою графітної складової. Чавун з компактною формою графіту є більш

зносоустійким, ніж чавун з тонкими пластинками. В структурі антифрикційного чавуну повинна бути мінімальна кількість вільного фериту (не більше 15%) і не повинно бути вільного цементиту [22].

Особливу групу складають порошкові спечені матеріали на залізній і мідній основі [24]. Вони звичайно мають розвинену пористість і перед експлуатуванням їх насичують твердими або рідкими мастилами, що дає змогу використовувати за умов нестачі змащування в вузлах тертя замість бабітів та бронз. В якості твердих мастил широко застосовуються порошки графіту, дисульфиду молібдену, нітриду бору та ін.

Високою зносоустійкістю, в тому числі і при абразивному зношуванні, відзначаються сплави типу “металокераміка”, що містять високотверду карбідну фазу та м'яку пластичну матрицю мікротвердістю менше ніж 6000 МПа). До них відносяться передусім тверді сплави типу Т5К10, ВК3, ВК6 та інші. Вміст пластичної кобальтової матриці в них не перевищує 10%. В роботі [25] металокерамічні сплави типу “бронза - карбід кремнію” було досліджено в процесі роботи пари тертя, де контртіло було виготовлене зі сталі 45. Показано, що у фрикційному контакті в різних умовах зносоустійкість досліджуваних сплавів підвищується зі збільшенням розміру частинок твердої фази від 5 до 100 мкм. Автори пояснюють це тим, що при сильному деформуванні матриці дрібна фаза викришується і працює як абразив, а крупна (тобто, така, що перевищує розмір деформованого шару матриці) залишається в тілі зразка. У якості структурного критерію зносоустійкості подібних сплавів вони пропонують розмір зміцнюючої фази, який повинен в 1,5 - 1,8 разів перевищувати глибину робочого шару матриці, який піддається пластичній деформації під час навантажування тертям.

Керамічні антифрикційні матеріали (в тому числі карбідні) мають високу стійкість в багатьох агресивних середовищах. Але вони крихкі і схильні до тріщиноутворення під час різких перепадів температури. На валах та обоймах їх можна закріплювати та запресовувати лише по зовнішньому діаметру. Жорстка посадка цих матеріалів на металеві деталі призводить до руйнування їх під дією тепла в процесі тертя.

Численні дослідження проведено по встановленню закономірностей між зносоустійкістю та структурою карбідомістких сталей та чавунів. Ці сплави відрізняються від вищеописаних тим, що карбідна фаза в них міститься у значно меншому об'ємі (20-30%), а матриця має значно більшу

твердість, міцність, але й меншу пластичність. В роботі [26] показано, що в значній мірі зносостійкість залізвуглецевих сплавів залежить від кількості карбідів, але підкреслюється, що підвищення зносостійкості зі зростанням об'єму карбідної фази не є необмеженим. Крупні евтектичні карбіди мають тенденцію викришуватись. Автори [27] стверджують, що розміри карбідів впливають на зносостійкість сплавів, причому їх зменшення приводить до підвищення зносостійкості. Детальні дослідження цього явища проведено в роботі [28]. Авторами розроблено фізичну модель абразивного зношування чавунів та подібних їм твердих сплавів з різними розмірами карбідної фази, яка описує процеси взаємодії абразивних частинок з матеріалом в залежності від співвідношення між абразивними та карбідними частинками. При крупнодисперсній будові матеріалу виростає вірогідність безпосереднього контакту абразивної частинки або мікрровиступу контртіла з однофазною ділянкою. Це може бути або зміцнююча частинка, або матриця. В першому випадку відбувається крихке руйнування частинки, в другому - деформація та відтиснення матриці і викришування частинки.

Значний вплив механічних властивостей матриці на зносостійкість сплавів досліджено в роботах [29,30]. Загально визнаним є міркування, що вона поліпшується з підвищенням міцності, твердості, пружності матриці. У шкалі зносостійкості сталей найбільш високий бал мають сталі з мартенситно-аустенітною структурою [31]. Однак при визначенні кількісних залежностей зустрічаються дещо неоднозначні твердження. Так, в роботах Хрущова [32,33] доводилось, що залежність зносостійкості від мікротвердості матриці є лінійною. Автори [34] провели ряд експериментів з виявлення впливу мікротвердості матричної фази чавунів И4290Х12Г3М і показали, що зносостійкість їх зростає зі збільшенням мікротвердості матриці не лінійно, а за квадратичним законом. Міняється при цьому і характер зношування. Вони також зробили висновок, що зносостійкість чавунів визначається співвідношенням мікротвердості матриці і твердих карбідних частинок.

Для виготовлення деталей машин, які працюють в умовах абразивного зношування та в агресивних середовищах, часто використовують сплави на основі карбідів хрому. Вони мають високу зносостійкість в умовах абразивного та абразивно-корозійного зношування. Так, для виготовлення деяких деталей землерийної техніки використовуються зносостійкі білі ча-

вуни з підвищеним вмістом хрому [27]. Такі чавуни містять до 30% карбідів хрому, але якщо концентрація в них хрому більше 20%, то високотвердий карбід Cr_7C_3 переходить в карбід Cr_{23}C_6 , що приводить до зниження зносостійкості. Більший ефект дає комплексне легування з використанням для цієї мети насамперед ванадію. Відмічається разом з тим, що широкому використанню цих матеріалів перешкоджає понижена оброблюваність [27,28].

При поверхневому зміцненні широко використовуються наплавочні сплави на базі заліза, що звичайно містять хром та ферохром, а також добавки феросплавів інших металів, що здатні утворювати тугоплавкі карбіди. Покриття на основі таких сплавів наносяться різними методами і дозволяють значно підвищити зносостійкість деталей [29]. Такі процеси, як правило, характеризуються високою продуктивністю, використанням стандартного обладнання, але майже не дозволяють регулювати товщину покриття. Наплавочні покриття часто містять наплавочні дефекти та значну долю металу основи, мають грубодисперсну структуру [29].

Для нанесення наплавочних покриттів використовуються також гранульовані литі тверді сплави на основі карбідів хрому. Значного підвищення зносостійкості дозволяють досягти сплави системи Ni-Cr-B-Si-C - колмоной [30]. В своїй структурі вони містять тверді розчини на основі нікелю, карбіди, боріди. В роботі [31] їх було використано для одержання покриття методами механотермічного формування. Цей процес проходить за менших температур, ніж наплавлення, і дозволяє обмежити зростання карбідного зерна.

Роботи [35,36] показали, що в процесі зношування в поверхневих шарах матеріалу відбуваються структурні та фазові перетворення. Їх вплив на якість поверхні може бути як негативним так і позитивним. За даними [37] присутність в структурі чавуну метастабільних карбідів призводить до процесів графітизації і погіршення їх зносостійкості. До аналогічних результатів призводить також коагуляція карбідної фази, збільшення розмірів структурних складових. Навпаки, наклеп під час тертя, аустенітно-мартенситне перетворення, процеси деформаційного старіння можуть приводити до зміцнення матричної фази і підвищення зносостійкості сплаву. В роботі [38] встановлено вплив енергоємності карбідів на характеристики сплаву. Найбільш енергоємні карбіди сприяють одержанню нестабільної

аустенітної структури, в якій під час зношування відбувається мартенситне перетворення.

Високою твердістю, міцністю, в'язкістю характеризуються евтектичні структури. Це дозволяє очікувати, що евтектична матриця забезпечить гетерофазному матеріалу високу зносостійкість. Дійсно, в літературі є численні підтвердження цього факту щодо різних систем, причому підкреслюється, що максимуму зносостійкості подібні сплави досягають саме при евтектичній концентрації. Так, в роботі [39] показано, що білі зносостійкі чавуни мають максимум зносостійкості, що відповідає їх евтектичному складу. Автори пояснюють це явище наявністю в структурі чавунів армуючих евтектичних колоній у вигляді ґратки, які створюють ефект композиційного, тобто об'ємного зміцнення. До аналогічних висновків прийшли автори [40], які дослідили зношування сплавів хрому з металами (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) і виявили закономірність між зносостійкістю та ступенем легуваності хрому, яка полягає в тому, що зносостійкість підвищується з наближенням до евтектичних сплавів. Заевтектичні сплави, як занадто крихкі, досліджено не було. Об'ємні дослідження по створенню зносостійких евтектичних покриттів системи Fe-Mn-B-C було проведено в роботах В.М.Голубця та М.І.Пашечко [41,42]. Ними розроблено технологічні основи методу формування евтектичних покриттів, який базується на явищі контактного плавлення між компонентами суміші, нанесеної на поверхню деталі, та матеріалом деталі. При цьому деталь нагрівається до температури евтектики, яка складає біля 1550 К. Структура евтектичних покриттів містить тверді зміцнюючі фази та тверді розчини. До складу суміші можуть додаватись також легуючі елементи (нікель, хром), які утворюють разом з залізом тверді розчини. Авторами досліджено механізм формування покриттів, стадійність, але не приведено методики розрахунку складу суміші. Вони також стверджують, що дисперсність та інші характеристики порошкових компонентів не мають значного впливу на хід процесу, що суперечить даним літературних досліджень [46]. Недоліком методу є необхідність нагріву деталей до високих температур, що може призвести до погіршення механічних властивостей основного металу.

В роботах [43-45] відслідковано вплив структурних особливостей матеріалів на процеси фретингу, вивчено фізико-механічні аспекти фретингостійкості металів та підвищення працездатності трибосистем, що функ-

ціонують в умовах вібрації та циклічного навантаження, шляхом обґрунтованого вибору матеріалів та технологічних методів зміцнювальної обробки. Показано, що стан антифрикційності і сумісності пар тертя під час фретингу тісно зв'язаний з релаксаційними властивостями трибосистеми, що відповідають даному навантажувально-швидкісному і температурному режимам тертя. Трибосистема прагне повернутися в рівноважний стан, тому, чим менша власна рухливість системи (чим більший час релаксації), тим більші втрати на зовнішнє тертя. Початок схоплювання може визначатися процесами відновлення рівноважного стану. Руйнування зон адгезійних зв'язків відбувається на ділянках високої концентрації напруг. Структурні передумови антифрикційності сприяють деконцентрації контактних напруг, поверхневій локалізації і більш однорідному протіканню пластичної деформації. Антифрикційність більше пов'язана з певними мікромеханічними властивостями матеріалів, аніж із характеристиками макроскопічної міцності і пластичності.

Твердість не може служити структурно-чутливою характеристикою матеріалу, що контролює схильність матеріалу до пошкодження в умовах фретингу. При знакозмінному проковзуванні поверхонь, що контактують, екрануюча роль захисних плівок зводиться до мінімуму, тому що явно виражений динамічний характер контактної взаємодії порушує динамічну рівновагу утворення і руйнування таких плівок, що неминуче призводить до пошкодження поверхонь тертя. Навіть за наявності мастила перехід від граничного тертя до безпосередньої взаємодії металевих поверхонь із розвитком схоплювання здається найбільш ймовірним. У цих умовах мінімізація процесів схоплювання або поверхневої їх локалізація повинні визначатися у першу чергу фізико-механічними властивостями пар матеріалів, які контактують, що, в остаточному підсумку, визначає сумісність поверхонь, що труться. Досліджені захисні і пошкоджуючі динамічні процеси релаксації, що характеризують енергетичний баланс при дисипації енергії. Встановлено, що втрата релаксаційної здатності зв'язана зі швидким розвитком незворотних реологічних процесів, що приводять до стабілізації структури і різкого підвищення релаксаційної стійкості поверхонь тертя. Для запобігання схоплювання і забезпечення стабільної фретингостійкості необхідна зворотність процесів.

Показано, що адгезія є основною причиною формування поверхневих розтягуючих напруг, достатніх для зародження тріщин. Чим більше

метал набуває здатність опиратись мікротечії, проявляючи вищу пружність, тим значніше знижується втомна довговічність, тому що із зростанням пружності металу в зоні тертя підсилюються адгезійні процеси, які в першу чергу впливають на втомну міцність. Для запобігання накопичування локальних напружень в зоні фретингу поверхневий шар деталі повинен мати високу демпфіруючу здатність, яка забезпечує за рахунок релаксаційних явищ зниження динамічної напруженості зони контакту. Зокрема, високі демпфіруючі властивості робочим поверхням надає хіміко-термічна обробка, при якій створюються покриття з різко вираженою гетерогенною структурою, що складається з міцної матриці та пластичних включень. При циклічному навантаженні матриця сприймає пружні деформації. Мікропластичність включень викликає високе розсіювання енергії.

Проведені дослідження показують, що утворення на поверхні внаслідок пластичного деформування текстур волокнистого характеру з високим запасом пластичності, оптимальним рельєфом, створення в поверхневому шарі напруг стиску, дозволяє значно підвищити фретинг-втомну міцність матеріалів.

Аналіз роботи пар тертя і антифрикційних матеріалів, які в них використовуються, показує, що основні вимоги створення нових матеріалів можна сформулювати так щодо:

1. Хімічного складу. Матеріали пар тертя не повинні утворювати між собою тверді сполуки, які утворюють між собою містки схоплювання. Проходження між ними процесів контактного плавлення, утворення нестабільних твердих розчинів, навпаки, полегшує процес припрацювання.

2. Когерентності ґраток матеріалів пар тертя - підсилює явище схоплювання, особливо - при сухому терті, в вакуумі або інертній атмосфері.

3. Однорідності або неоднорідності структур. Наявність в структурі твердих або м'яких структурних складових.

4. Регулярності розташування окремих складових в поверхневому шарі.

5. Утворення на поверхні вторинних структур.

Широкі можливості для створення антифрикційних матеріалів відкривають процеси, що використовують екзотермічні композиції. Особливості структуроутворення в сплавах-продуктах їх взаємодії, можливість гнучкого регулювання температурного режиму дозволяють створювати матеріали з якісно новими структурами та властивостями.

Використання екзотермічних композицій для одержання машинобудівних матеріалів різного призначення в окремих технологічних варіантах вже відоме, але не тільки не втратило свого значення, а навпаки, з розробкою нових методів набуло більшої актуальності. Звичайно під такими композиціями розуміють шихту з компонентів, які можуть знаходитись у різних агрегатних формах, але, найчастіше - з порошків металів, неметалів та їхніх сполук, в якій під час взаємодії компонентів виділяється певна кількість тепла. Останні розробки в цій галузі показали, що використання екзотермічних композицій дозволяє не тільки заощадити енергію, але й одержати матеріали з новими властивостями та підвищеними експлуатаційними характеристиками, впровадити у виробництво ефективніші технології, значно скоротити технологічний цикл одержання готових виробів.

Поруч із сумішами, що характеризуються високими температурами горіння, забезпечують проведення процесів синтезу переважно за рахунок власних енергетичних ресурсів, можливі низькоекзотермічні композиції, які можна використовувати для одержання матеріалів лише в умовах значного зовнішнього нагріву, але і в цих випадках одержувати суттєвий економічний ефект за рахунок зниження температур загального нагріву, підвищення якості виробів при локальному тепловиділенні, утворенні матеріалів з особливими якостями. До них можна віднести композиції на базі систем з компонентами, що реагують при невеликому тепловому ефекті, нестехіометричних сумішей, що містять значну кількість речовини, яка у тепловому відношенні є баластом, але грає значну роль в процесах структуроутворення. Часто такі суміші складаються з порівняно дешевих, недефіцитних компонентів. Вони використовуються для одержання композиційних матеріалів, покриттів, шаруватих матеріалів [46-50]. На сьогодні порошкові суміші нестехіометричного складу являють собою великий інтерес у виготовленні низьколегованих композиційних матеріалів і деталей із них. Вигідно їх використовувати у відсутності захисної атмосфери або вакуумного обладнання. Теоретичні основи процесів взаємодії в таких сумішах недостатньо глибоко розроблені та являють собою складну задачу внаслідок дії великого числа факторів, які до того ж змінюються в широких межах.

В наступних розділах запропонованої роботи зроблена спроба в певній мірі заповнити цю прогалину.

2 ВИКОРИСТАННЯ ЕКЗОТЕРМІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙ В ПРОЦЕСАХ СИНТЕЗУ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Огляд основних процесів синтезу

Використання екзотермічних композицій (сумішей) для одержання машинобудівних матеріалів різного призначення в окремих технологічних варіантах вже відоме, але не тільки не втратило свого значення, а навпаки, з розробкою нових методів набуло більшої актуальності. Звичайно під такими композиціями розуміють шихту з компонентів, які можуть знаходитись у різних агрегатних формах, але, найчастіше - з порошоків металів та неметалів, в якій під час взаємодії компонентів виділяється деяка кількість тепла. Останні розробки в цій галузі показали, що використання екзотермічних сумішей дозволяє не тільки заощадити енергію, але й одержати матеріали з новими властивостями та підвищеними експлуатаційними характеристиками, впровадити у виробництво ефективніші технології, значно скоротити технологічний цикл одержання готових виробів.

Найдавніші процеси одержання металів з екзотермічних сумішей - металотермічні. Теорію металотермічного (алюмотермічного, магнієтермічного, кальцієтермічного) відновлення металів розвинуто в працях О. Г. Пермінова, М. П. Лякішева, О. С. Дубровіна та інших вчених [32-34]. Ними були створені основи теорії гетерогенних процесів екзотермічної взаємодії компонентів з одержанням конденсованого цільового продукту - металу або сплаву із утворенням побічного продукту - шлаку з окислів металів-відновлювачів.

Такі процеси використовуються у виробництві феросплавів, зварюванні чорних та кольорових металів і сплавів. У ливарному виробництві вони знайшли своє використання в обігріві живильників виливків [35]. Відомі також розробки методів нанесення покриттів на деталі, внутрішньо-формового поверхневого зміцнення виливків. Широке впровадження цих

процесів стримується нерозв'язаністю питань забезпечення стабільності процесів та повноти протікання розділення фаз в поверхневих шарах виливків, що призводить до їх забруднення шлаковими частинками [36].

В 1967 році було відкрито новий вид екзотермічних процесів в порошкових сумішах з металів та неметалів – високотемпературний синтез, що саморозповсюджується (СВС). Ці процеси відбуваються в високоекзотермічних сумішах, тепловиділення в яких настільки велике, що при локальному ініціюванні реакції хвиля взаємодії розповсюджується самовільно по всьому об'єму шихти. Тому це явище було назване “безкисневим горінням” або СВС- процесом.

СВС складається з двох паралельних процесів, які можуть перекриватися в часі: 1 - горіння сумішей; 2 - структуроутворення у сплавах-продуктах реакції [50]. Універсальна хімічна схема процесу охоплює широкий спектр елементів, що вступають у високоекзотермічну реакцію та тугоплавких з'єднань, які при цьому утворюються:



Елемент-пальне + елемент-окислювач = цільовий продукт.

Елементами X являються метали, що використовуються у вигляді порошоків, Y - неметали у порошковому, рідкому або газоподібному стані, Z - продукт реакції, тугоплавка сполука. Можливе також утворення побічного продукту.

СВС як комплекс методів одержання матеріалів з різноманітними властивостями і як нетрадиційне джерело енергії, відкрив широкі можливості для розробників нових машинобудівних та інструментальних матеріалів, зміцнюючих і відновлювальних технологій. На сьогодні номенклатурний перелік СВС-матеріалів складається з десятків різномані-

тних позицій. Серед них порошки тугоплавких сполук, твердих сплавів, абразивні порошки, пластини для металорізального інструменту. СВС-технології з використанням додаткових процесів пресування і прокатки дозволяють одержувати готові деталі або заготовки [51,52], здійснювати процеси хіміко-термічної обробки [53].

Процес механосинтезу є спорідненим СВС-процесу і використовує вплив механічної активації порошків шляхом перемелювання у вібротліні до температури самозапалення порошкових сумішей. Проведені в роботах [54,55] дослідження впливу процесів підготовки порошкових сумішей перед проведенням СВС-процесу встановили, що температура самозапалення, тепловиділення та максимальна температура, що розвивається в ній під час горіння, залежать від часу і режиму механічної активації суміші, тобто процесу її обробки з метою підвищення поверхневої енергії частинок. В роботі [56] показано, що активація порошкової суміші має більший вплив на ці параметри, ніж дисперсність компонентів. Механосинтез полягає в тому, що активація суміші проводиться в енергонапруженому вібротліні до тих пір, поки не відбувається самозапалення суміші та її горіння з утворенням спеку з тугоплавких сполук або композиційного матеріалу, який потім розмелюється [57]. Дослідження процесів механосинтезу поруч з практичним його впровадженням дали змогу визначити роль стану і властивостей поверхні порошків в екзотермічній взаємодії компонентів, дослідити механізм початкової стадії процесу - об'ємного самозапалення суміші.

Високотемпературним реакційним синтезом часто називають процеси одержання сплавів, які мають багато спільного з процесами СВС, але були винайдені поза межами цієї наукової школи [58-60]. Це насамперед одержання сплавів (інтерметалідів) алюмінію з титаном, залізом, нікелем, які мають особливі властивості (наприклад, "пам'ять форми"). З викорис-

танням процесів горіння сумішей отримують сплави з дисперсним зміцненням [61], вогнетривкі матеріали.

На базі наведених вище технологій існують різноманітні процеси, які є їх комбінацією. До них можна віднести так званий “гібридний процес”, що відбувається у сумішах, до складу яких входить метал-відновлювач (наприклад, алюміній), а метали, що мають утворити тугоплавкі сполуки, використовуються у складі окислів [62]. Такі суміші під час горіння розвивають максимальні температури порядку 3-5 тис. градусів. Вони використовуються для одержання сполук, що не можуть утворитись у стехіометричних сумішах з елементів, які реагують з недостатньою термічністю. Доцільно їх використовувати також для підвищення температури реакції до температур плавлення продуктів синтезу. Розроблено методи нанесення покриттів при об’єднанні СВС-процесу та лазерного або плазмового напилювання та наплавлення [127].

Поруч із сумішами, що характеризуються високими температурами горіння, забезпечують проведення процесів синтезу переважно за рахунок власних енергетичних ресурсів значний інтерес викликають низькоекзотермічні суміші, які можна використовувати для одержання матеріалів лише в умовах значного зовнішнього підігріву. Але і в цих випадках є реальним одержання суттєвого економічного ефекту за рахунок зниження температур загального підігріву, підвищення якості виробів при локальному тепловиділенні, утворенні матеріалів з особливими якостями. До них можна віднести суміші на базі систем з компонентами, що реагують при невеликому тепловому ефекті, нестехіометричні суміші, що містять значну кількість речовини, яка у тепловому відношенні є баластом, але грає значну роль в процесах структуроутворення. Часто такі суміші складаються з порівняно дешевих, недефіцитних компонентів. Вони використовуються при одержанні композиційних матеріалів, покриттів, шаруватих матеріалів [38,40,41,63,64]. На сьогодні порошок суміші нестехіометричного скла-

ду являють собою великий інтерес у виготовленні низьколегованих композиційних матеріалів і деталей із них. Вони можуть використовуватися за умов відсутності захисної атмосфери або вакуумного обладнання. Теоретичні основи процесів взаємодії в таких сумішах є найменше розробленими та є складною задачею тому, що потребують врахування дії великого числа факторів, які, до того ж, змінюються в широких межах.

2.2. Структуроутворення в сплавах-продуктах реакцій синтезу в екзотермічних композиціях

За класифікацією, зробленою в роботі [65], в залежності від агрегатного стану реагентів екзотермічних композицій здійснюються такі види процесів:

а) реакція в сумішах порошків у вакуумі або інертному газовому середовищі (наприклад, для одержання карбідів, боридів, силіцидів);

б) взаємодія порошків з газоподібним окислювачем (наприклад, одержання нітридів під час горіння в газоподібному азоті);

в) взаємодія порошків з рідким окислювачем (наприклад, одержання нітридів при реакції металів з рідким азотом);

г) взаємодія металотермічних сумішей в присутності газової фази (в тому числі повітря).

Враховуючи агрегатний стан продуктів реакції (кінцевий чи проміжний) цю класифікацію можна деталізувати. Характерною основною рисою кожної такої реакції є одержання цільового продукту - речовини, тобто, сполуки, твердого розчину, композиційного матеріалу. Основні режими, характерні для процесів взаємодії в екзотермічних сумішах, наведені в таблиці 2.1.

Важливе значення для визначення загального механізму процесів синтезу в екзотермічних сумішах має наявність інформації про агрегатний стан реагентів і продуктів горіння в реакційній зоні, що не завжди можливо. Два граничних випадки - рідиннофазне і твердофазне горіння, а між ними - різні проміжні режими, які можна класифікувати додатково більш детально.

1. Рідиннофазний режим - температура взаємодії вища за температуру плавлення і реагентів, і продуктів реакції, а хімічна реакція, що визначає швидкість горіння, гомогенна і протікає виключно в рідкій фазі.

2. Твердофазний режим - температура взаємодії нижча за температуру плавлення і реагентів, і продуктів реакції (як кінцевих, так і проміжних). Хімічна реакція при цьому гетерогенна і визначається процесами реакційної дифузії.

Агрегатний стан реагентів визначає швидкість утворення продукту, лімітуючу стадію [44]. Нею може бути:

1. Хімічна реакція на рухомій границі розділу (наступає за стадією зародкоутворення).

2. Хімічна реакція на нерухомій границі розділу (слідuje за дифузією відповідних елементів до цієї границі розділу).

3. Дифузія реагентів (в гомогенній фазі або через шар продукту, що заважає) до реакційної границі розділу, де хімічна реакція проходить досить швидко. Лімітуюча роль дифузії звичайно підвищується зі збільшенням швидкості реакції в такій послідовності: газ, рідина, тверде тіло. Контролюючі фактори під час реакції можуть змінюватися.

Розрахунки термодинамічних параметрів процесів в екзотермічних сумішах ґрунтуються на загальних принципах. Першим етапом їх проведення є визначення елементів реагуючої системи, можливих реакцій та процесів, що відбуваються в ній, та їх термодинамічної вірогідності. Кінцевий склад продуктів реакції розраховується на основі принципу мінімі-

зації термодинамічного потенціалу з урахуванням матеріального балансу реакцій.

Основне рівняння енергетичного балансу в теорії СВС, за яким пропонується вести розрахунок основних параметрів процесу:

$$\sum_{i=1}^n [H(T_{ad}) - H(T_o)]_i = Q, \quad (2.2)$$

де T_{ad} - адіабатична температура горіння суміші;

T_o - початкова температура;

Q - тепловий ефект реакції;

H – ентальпія відповідного компонента процесу;

n – кількість вихідних компонентів та продуктів реакції.

Основні методики визначення термодинамічних та кінетичних параметрів створювались стосовно СВС на основі теорії горіння. Тому вона оперує макрокінетичними та макродинамічними параметрами, але не розкриває механізму реакцій на міжчастковому рівні, хоча в багатьох експериментальних роботах відзначався вплив характеристик, їх хімічної чистоти, дисперсності, морфології, виду попередньої обробки. Теорія достатньо адекватно описує процеси, що відбуваються в ідеалізованих закритих системах без тепло- та масообміну з оточуючим середовищем. Тому в межах цієї теорії в якості основних термодинамічних параметрів використовується ентальпія та адіабатична температура реакції. Методика виходить з основного припущення про адіабатичність проведення процесу, тобто про відсутність тепловтрат. Для проведення СВС-процесу з великою швидкістю, на спеціальному обладнанні, яке дозволяє знизити тепловтрати до мінімуму, такий підхід є досить коректним. Але для проведення процесів синтезу в менш ідеалізованих у тепловому відношенні умовах, з

Таблиця 2.1

Класифікація механізмів синтезу в 2-х компонентних системах

Механізми екзотермічних реакцій при агрегатному стані вихідних компонентів								
Твердий + газ		Твердий + рідина		Твердий компонент + твердий компонент				
Твердо-фазний	Проміжний з появою рідкої фази	Проміжний з появою рідкої фази	Гомогенний рідко-фазний	Без плавлення, твердо-фазний	Плавлення менш тугоплавкого компонента, проміжний	Плавлення компонентів і продуктів реакції, гомогенний рідкофазний	Контактне плавлення з утворенням евтектики з 2 компонентів, проміжний	Контактне плавлення з тектики із компонентації, проміжний
Приклади утворення продуктів екзотермічних реакцій								
Nb+N(r) (Горіння в газоподібному азоті)	Ti + N(r) Zr + X (r) Al + X (r) $T_{гор} > T_{пл}$ металів (Горіння в газоподібному азоті)	Nb + N(p) (Горіння в рідкому азоті)	Ti + N (p) Zr + N(p) (Горіння в рідкому азоті)	Mo + B Ta + B Ta + C $T_{гор} < T_{пл}$ металів	Ti + C Al + Me (з утворенням тугоплавких інтерметаллідів) $T_{гор} > T_{пл, Me}$; $T_{гор} < T_{пл пр.р}$	FeO + Al Fe ₃ O ₄ + Al MoO ₃ + Si $T_{гор} > T_{пл пр.р}$	Ni + Ti	Cr + Cr ₂₃ C ₆ V + V ₂ C

використанням сумішей в реальних технологічних процесах проблема визначення тепловитрат стає дуже важливою.

Найглибше вивчено цю проблему при проведенні металотермічних процесів. Як показано в роботі [32], втрати тепла внаслідок тепловідводу складають від 8 до 25,3% від загального тепловиділення, що означає зниження температури в середньому на 200°C. Тому необхідною ланкою теплового розрахунку таких процесів повинна бути оцінка величини тепловитрат.

Там же запропоновано формулу визначення тепловитрат для алюмінієтермічного відновлення:

$$T_p = [1 - q_n]K\delta H' - l = K'\delta H' - C,$$

де T_p - температура реакції;

q_n - теплотворна властивість суміші;

$K, K', \delta H, \delta H', C$ - коефіцієнти.

Це і подібні рівняння носять напівемпіричний характер.

Стосовно конкретних процесів розроблено методики розрахунків, які відрізняються між собою лише набором вхідних даних та математичною формою подання. Так, наприклад, всі методики, що використовуються в металотермії, враховують дві основні фази, які утворюються, та виходять із вимоги, що температура процесу повинна перевищувати T_{nl} найбільш тугоплавкого продукту реакції (звичайно, шлаку) для ефективного проходження процесів розділення фаз.

Основне рівняння для розрахунку адіабатичної температури при утворенні i -го продукту Z за реакцією $\sum_{i=1}^n X_i \rightarrow Z$ взаємодії в суміші за методикою [66] має вигляд:

$$\int_{T_0}^{T_{ad}} C_{\text{пр.р.}}(T) dT = Q - \nu L, \quad (2.3)$$

де T_{ad} - адіабатична температура реакції;

T_0 - початкова температура;

Q - тепловий ефект реакції;

L - теплота плавлення продукту реакції;

ν - частка рідкої фази;

C – теплоємність продукту реакції.

Аналіз даних таблиці 1.1. показує, що гомогенні реакції взаємодії в ЕПС реалізуються досить рідко, в більшості вони відносяться до гетерогенних. Це справедливо щодо бінарних сумішей і тим більше - до багатоконпонентних і ускладнює задачу розрахунків термодинамічних та кінетичних параметрів. Звичайно для проведення таких розрахунків приймаються ідеалізовані фізичні та математичні моделі.

На певному етапі дослідники процесів в екзотермічних сумішах займалися сумішами стехіометричного або дуже близького до стехіометричності складу, де цільовим продуктом були сполуки - карбіди, нітриди, бориди і т.ін. [37,67]. Для них і було розроблено ідеалізовану модель взаємодії, яка надовго стала загальноприйнятною в теорії СВС і використовувалась як для теоретичних, так і для експериментальних досліджень [68].

Частинки в такій моделі представляються дуже дрібними, плоскими та довгими. Модельна схема укладки суміші має вигляд впорядкованих шарів.

В тепловому відношенні така порошкова система досить однорідна (теплова гомогенізація), тому температурним градієнтом як по товщині частинок, так і по перерізу зразка нехтували. При цьому відмічалось, що помітним перепад температури може бути тільки в сумішах при значному

відхиленні від нестехіометричності. Як схему взаємодії реагентів, прийнято модель реакційної дифузії, яка припускає, що при взаємному контакті вихідних компонентів миттєво утворюється нова фаза - продукт реакції. Швидкість тепловиділення визначається швидкістю транспорту реагентів через шар продукту.

В кількісному відношенні задачу про стаціонарне розповсюдження фронту реакції (горіння) в даній шаруватій системі було зведено у повній відповідності з принципами теорії горіння до розв'язання системи рівнянь, що описують процес неізотермічної дифузії в області з рухомими границями і процес розповсюдження тепла під дією теплових джерел на цих границях.

Реальні суміші - набагато складніші системи. Вони, як правило, складаються з частинок неправильної форми, різних розмірів з довільною укладкою, мають дуже складну внутрішню структуру. Тому використання подібних моделей для аналізу процесів у реальних сумішах не дозволяє зробити точні кількісні розрахунки, що дуже важливо для малоекзотермічних технологічних процесів. Розрахунки за цією моделлю утруднюються в основному тому, що реакція контролюється дифузією компонентів через шар твердого продукту, і на певному етапі її швидкість дуже гальмується. Але це не єдина можлива причина гальмування. Нею може бути і велика різниця в розмірах частинок, і погане змішування компонентів [69]. Але основний підхід до опису систем з визначеними характеристиками - теплова гомогенність під час горіння, як це показали проведені дослідження, був досить коректним і дозволив зробити якісні висновки та в деякій мірі спростити розрахунки кінетичних і термодинамічних параметрів.

Для сумішей, склад яких дуже відрізняється від стехіометричного, використання подібних моделей вже не є коректним, тому що там перепади температур між окремими вогнищами горіння можуть бути значними і правило теплової гомогенності системи не виконується.

Принципово іншу модель взаємодії в екзотермічній суміші нестехіометричного складу запропоновано в роботі [45]. Вона розглядає пресований із суміші зразок як інертне середовище з локальними рівномірно розподіленими вогнищами горіння. Між ними існує температурний градієнт. Температура горіння T_2 розраховується за формулою

$$T_2 = T_{\max} + (T_3 - T_{\max}) \frac{r_1 \cdot r_2}{r_2 - r_1} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (2.4)$$

де T_{\max} - максимальна температура горіння;

T_3 - температура запалення;

r_1 - радіус взаємодіючої частинки;

r_2 - радіус обігріву частинки локальним джерелом горіння.

Як показує аналіз досліджень в галузі використання екзотермічних сумішей, фактори, які можуть впливати на кінетичну поведінку багатоконпонентних сумішей, - це грануляційні (абсолютні та відносні) та хімічні характеристики реагентів, кількісне співвідношення між ними, ступінь стиснення і змішування та ін. [46].

Крім відзначених факторів на швидкість реакції впливає щільність дефектів ґратки, наявність домішок, зміна валентності іонів, що беруть участь у реакції.

На лімітуючу стадію реакції впливають також (і змінюють її) температура, процеси відпалу, спікання, фазові переходи, розтріскування, що викликане внутрішніми напруженнями і т.п.

Кінетичні характеристики реакцій взаємодії твердих речовин контролюються властивостями дефектів ґратки [70].

Знаходять застосування суміші, в яких і реагенти, і продукти реакції (як проміжні, так і кінцеві) знаходяться в твердому стані, що утруднює протікання реакції. Теоретичний аналіз процесів горіння в таких сумішах

ускладнюється в силу самої специфіки протікання хімічних реакцій в гетерогенних системах, які мають за лімітуючу стадію дифузію реагентів. Тепло реакції виділяється не рівномірно по реакційній зоні, а локально. В загальному випадку це призводить до складного багатомірного розподілення температури по реакційній зоні.

На практиці існують різні способи ініціювання реакції в екзотермічних сумішах [71,72]. Для збудження процесу у високоекзотермічних сумішах достатньо локально надати їй тепловий імпульс електричною дугою або термітним зарядом [42], для інших необхідним є об'ємний нагрів. В усякому випадку для розробки технологічного процесу з екзотермічними сумішами необхідно знати механізм та режим протікання початкової стадії процесу, тому що ним визначається початкова температура реакції.

Часто реакція починається з розплавлення легкоплавкого компонента. Такі системи складні для аналізу. Наявність розплаву може не тільки прискорювати процес взаємодії за рахунок збільшення коефіцієнтів дифузії, але й навпаки, гальмувати його. Це відбувається, коли легкоплавкий компонент є крупнішим, ніж тугоплавкий. Тоді проникнення розплаву в ділянки, зайняті тугоплавким компонентом, стає більш нерівномірним і в зоні реакції утворюються ділянки з надлишковим вмістом одного з компонентів. Останнє призводить до сильного гальмування тепловиділення і зменшення швидкості горіння [73].

Теорію взаємодії в екзотермічних сумішах з початковою стадією плавлення легкоплавкого компонента було детально розроблено в роботах металотермічного спрямування. Теоретичному аналізу процесів в екзотермічних сумішах, створенню та уточненню його ідеалізованих моделей присвячені роботи [74,75], але переважна більшість з них розглядає твердофазні реакції без утворення рідкої фази.

Тим часом, дослідження саме таких сумішей набувають все більшої актуальності, тому що дозволяють одержувати в режимі горіння композиційні матеріали з широким діапазоном корисних властивостей.

Найменш вивченим виглядає механізм процесів, що відбуваються під час плавлення продуктів реакції, тоді як реагенти залишаються в твердому стані. Такий випадок можливий, коли між компонентами відбувається контактне плавлення. У деяких роботах [76,77] це явище констатується, але уваги йому не приділяється. В роботі [78] відзначалось, що теоретичне дослідження систем з плавкими компонентами проводиться недостатньо. Основна складність розв'язання систем рівнянь дифузії та теплопровідності для випадку розплавлених продуктів реакції на відміну від твердофазних полягає в тому, що не можна в явному вигляді записати рівняння для визначення ступеню перетворення.

Але в роботах експериментального спрямування можна знайти описи таких процесів. Так, автори [79] дослідили на шаруватих біметалевих системах реакції типу *нікель-титан* та *нікель-алюміній*. Показано, що реакція між нікелем та титаном протікає стадійно. На першому етапі (інкубаційному періоді) відбувається утворення твердих розчинів в точках контакту між шарами компонентів. При температурі плавлення евтектики відбувається контактне плавлення і розповсюдження реакції вздовж границі Ni - Ti. В подальшому процес горіння визначається реакцією на границі тверде тіло - рідина і переносом реагентів в рідкій фазі. Автори відзначають, що цей процес якісно відрізняється від тих процесів, де бере участь алюміній і де реакція починається з його розплавлення.

В роботі [80] досліджено вплив дисперсності зразків систем *SnZn-Zn*, *SnPb-In*, *SnZn-Pb*, *SnIn-In* на температуру $T_{кп}$ контактного плавлення. Показано, що $T_{кп}$ практично не залежить від домішок, але на неї дуже впливає зернистість, причому вона є вищою для дрібнозернистих зразків. Автори пояснюють цей факт тим, що у крупнозернистих зразках інтенсивніше

проходять рекристалізаційні процеси зі збільшенням частки граней з пониженою поверхневою енергією.

В роботі [81] підкреслюється роль міжзеренної дифузії в процесах контактного плавлення. Відомо, що коефіцієнт дифузії по границях зерен набагато вищий, ніж коефіцієнт об'ємної дифузії, а енергія активації дифузії по границях зерен набагато менша, ніж енергія активації дифузії в об'ємі зерна.

Так, автори [82] дослідили горіння системи $Ti-C_2-C$ -сталь. Інтерес до подібних систем зумовлений можливістю одержання карбідосталей - матеріалів, що конкурують за своїми властивостями з твердими сплавами. Встановлено основні закономірності процесів взаємодії в дослідженій суміші, показано, що механізм горіння досить складний: в зоні прогріву за рахунок теплових потоків із зони горіння відбувається плавлення найбільш легкоплавких компонентів (Ti , сталь). Припущено, що рідкі метали за механізмом капілярного розтікання вступають в контакт з твердими частинками вуглецю та хрому і починається реакція утворення TiC . Утворювана структура - складні карбіди у матриці з легованої сталі. В роботі, проте, не пропонується узагальнених теоретичних висновків щодо механізму процесу.

В роботі [83] досліджено процес горіння суміші $Ti-C-B$ з утворенням евтектики $TiC-TiB$. Виявлено залежність структури сплаву-продукту реакції від природи реагентів, методом високошвидкісної кінозйомки підтверджено можливість стадійного характеру горіння. Робота, проте, не містить хоча б приблизних кількісних розрахунків і теоретичного обґрунтування механізму, кінетики і термодинамічного дослідження реакції.

Можна зробити висновок, що механізм процесу з початковою стадією у вигляді контактного плавлення поки що не одержав потрібного теоретичного обґрунтування. Тим часом сплави і покриття з евтектичною структурою викликають до себе значне зацікавлення своїми високими механіч-

ними властивостями, але визначення складу сумішей для їх одержання проводяться в основному методом експериментального пошуку, без ґрунтовних теоретичних розрахунків.

Процеси в екзотермічних сумішах, які мають на початковій стадії контактне або евтектичне плавлення між компонентами суміші, є перспективними за декількох обставин. По-перше, це дозволяє понизити температуру запалення (займання) суміші, яка в цьому випадку дорівнюватиме найнижчій температурі на діаграмі стану реагуючих елементів [84]. По-друге, реакція відбувається при дифузії компонентів через рідку фазу, тобто значно швидше, ніж при утворенні твердого шару продуктів реакції [85]. По-третє, стає меншою вірогідність значного гальмування реакції її твердофазними продуктами. В-четверте, утворюються сплави з евтектичною структурою, які характеризуються підвищеними механічними властивостями, в тому числі міцністю і зносостійкістю [25,86].

Контактне плавлення - це процес переходу в рідкий стан різнорідних твердих речовин при температурі, яка є нижчою за їх точки плавлення. Воно характерне для евтектичних систем, а також для систем, що містять тверді розчини з мінімумом на лінії ліквідусу. При контакті кристалів різнорідних компонентів в поверхневих шарах утворюються евтектичні сплави або розчини. Процес їх плавлення отримав назву контактного плавлення. Рушійна сила цього процесу, яка обумовлює його самовільний розвиток, - різниця між хімічними потенціалами компонентів в твердих і рідких фазах.

На сьогодні серед матеріалознавців немає єдності у поглядах на природу контактного плавлення.

Дифузійна теорія контактного плавлення розвинута в роботах Д.Д.Саратовкіна, П. А. Савінцева, А. П. Савицького, Л. І. Ларікова та інших дослідників [87-90]. На сьогодні вона залишається найбільш визнаною. Одним з основних постулатів дифузійної теорії, який відрізняє її від

альтернативних, є твердження, що контактне плавлення відбувається внаслідок дифузії компонентів в тверду фазу і утворенні на поверхні кристалів шару пересичених твердих розчинів. При досягненні евтектичної концентрації починається процес плавлення. Дифузія в тверду фазу є визначальною в цьому процесі.

Прибічники дифузійної теорії приводять як теоретичні, так і експериментальні докази цього постулату. Дослідження в цьому напрямку починаються з 1941 р. Було детально вивчено кінетику контактного плавлення та вплив на неї низки факторів. Експерименти показали, що зразки для дослідження контактного плавлення не потребують особливої обробки поверхонь, а стискання зразків в дослідах здійснюється при порівняно невеликих зусиллях. Було встановлено, що контактне плавлення відбувається навіть при роздільному нагріві зразків. Для низки систем час, що передуює плавленню рідкої фази, дуже малий (порядку часток секунди), навіть при низьких температурах досліду. Утворення на кристалах твердих розчинів показано в численних дослідженнях. Так, в роботі [91] було проведено вимірювання термоелектрорушійної сили і мікротвердості на кристалах різнорідних речовин і показано існування шару твердих розчинів.

Таким чином, реакцію у твердих сумішах зі стадією контактного плавлення з позицій дифузійної теорії можна розглядати, як двостадійну - 1) взаємна дифузія компонентів у твердій фазі; 2) контактне плавлення - утворення рідкої фази з подальшим розчиненням у ній твердих частинок. Час такої реакції буде сумою тривалості 1 і 2 стадії. Якщо час першої стадії такої реакції визначається за законами хімії твердого тіла і контролюється дифузією, то тривалість 2 стадії (контактного плавлення) визначається швидкістю розчинення твердої фази в розплаві. В роботі [92] описано процес контактного плавлення в стаціонарному режимі для найпростішого випадку, коли товщина рідкого прошарку підтримувалась постійною. В роботі [93] розглянуто розв'язання складнішої задачі для нестаціонарного

режиму, коли товщина рідкого прошарку з часом збільшується внаслідок розчинення в рідкій фазі контактуючих компонентів. За швидкість контактного плавлення приймається величина

$$V_k = \frac{\partial X_1}{\partial t} + \frac{\partial X_2}{\partial t} = \frac{(D_1 - D_2)^2}{2\delta} = \frac{D^2}{2\delta}, \quad (2.5)$$

де $\delta = X_1 + X_2$, X_1 , X_2 - пересування границь твердої фази обох компонентів.

Початок координат розміщується на границях розділу кристалів в початковий момент контактного плавлення.

Розв'язання задачі дає можливість отримати вирази, за якими пересуваються контактні границі:

$$V_A = \frac{\beta}{\sqrt{t}}, \quad V_B = \frac{\alpha}{\sqrt{t}}, \quad (2.6)$$

де α і β - постійні.

Загальна швидкість контактного плавлення дорівнює:

$$V_k = V_A + V_B = \frac{\alpha + \beta}{\sqrt{t}}. \quad (2.7)$$

Дану ідею було покладено в основу розрахунків швидкості контактного плавлення, що дозволило зв'язати швидкість процесу з параметрами дифузії в твердій та рідкій фазах і розчинність контактуючих компонентів.

Аналогічні розрахунки приведено також в роботі [94]. Вони відрізняються використанням різних розрахункових схем, але об'єднує всі подібні роботи той факт, що процес контактного плавлення розглядається в

них, як такий, що відбувається в ізотермічних умовах, без врахування теплових ефектів, які можуть мати місце, як внаслідок теплових ефектів реакцій, так і внаслідок теплопоглинання під час плавлення. Це може бути досить коректним припущенням для деяких систем, але для екзотермічних реакцій стає неприйнятним, тому що швидкість контактного плавлення, як показано в роботі [95] залежна від температури. Це зумовлено по-перше, температурною залежністю коефіцієнтів дифузії в твердій та рідкій фазах, а по-друге зміною з температурою концентрації насичених твердих розчинів на границях фаз. Безумовно, певні корективи повинен вносити також температурний градієнт на границях фаз.

Л.Н.Ларіков пояснює існування значної залежності швидкості контактного плавлення від структурного стану металу, від вмісту і роду домішок в ньому і т.ін. тим, що ці характеристики впливають на процеси дифузії в твердому металі.

Альтернативна теорія, висунута В.М.Залкіним (в роботі [96] її умовно названо адгезійною теорією), вважає, що дифузія не має помітного впливу на початок контактного плавлення. За її припущеннями головна роль відводиться взаємодії поверхневих атомів контактуючих кристалів, що й обумовлює утворення рідкої фази навіть при пониженій температурі. В результаті такої взаємодії відбувається схоплювання кристалічних поверхонь - утворюються зони єдиної двофазної системи. Характер зв'язків, енергія міжатомної взаємодії залежать від ряду факторів, зокрема - від природи сил зв'язку у кожному з кристалів.

Це явище починається тоді, коли на мікроділянках фізичного контакту, що утворюються при зіткненні двох кристалічних речовин (при певному їх поєднанні) відбувається взаємодія поверхневих атомів (комплексів атомів, що спрягаються).

Воно відбувається відразу ж після зближення зразків. Кінетика плавлення (швидкість збільшення рідкої фази) значно відрізняється при різних

поєднаннях контактуючих речовин. Один з кристалів є активною “підкладкою”, що пояснюється кращою кристалогеометричною відповідністю (за розташуванням атомів) з підкладкою, у фазі, що утворюється, ніж у вихідної.

Таким чином, температура контактного плавлення визначається низкою факторів:

1) Енергією власних міжатомних зв’язків в речовинах А і Б в твердому і рідкому станах.

2) Енергією взаємодії між контактуючими речовинами А і Б на поверхні розділу.

3) Послабленням внутрішньокристалічних міжатомних зв’язків А - А і Б - Б в поверхневому шарі кристалів внаслідок міжатомної взаємодії А - Б.

Згідно з твердженнями [97] адгезійна теорія знаходить своє непряме підтвердження в численних дослідженнях взаємодії кристалічних тіл. Значне місце займають тут дослідження адгезії твердих тіл, зокрема у високому вакуумі.

В порошкових сумішах механізм контактного плавлення має свої особливості. В об’єктах, що мають хоча б один малий розмір (крупинки, “вуса”, плівки), як свідчать дані [98], можуть змінитися умови фазової рівноваги. В них можуть стати стабільними фази, які в масивних зразках існують при більш високих температурах. Ефект контактного плавлення між порошковими частинками є наслідком прагнення системи до зменшення вільної поверхневої енергії і спостерігається за умов виконання нерівності:

$$\alpha_{AL} + \alpha_{BL} < \alpha_{AB}, \quad (2.8)$$

де α_{AL} та α_{BL} - поверхневі енергії на межах “тверді речовини - рідкий розплав”, що з’являється в місці контакту α_{AB} - поверхнева енергія на місці зіткнення твердих тіл A і B .

Експериментально контактне плавлення спостерігалось на великій кількості металевих і неметалевих систем [99]. При цьому були встановлені такі особливості процесу:

1. Поява рідини припиняється в момент порушення контакту між частинками пари.
2. Рідкий розплав із приконтактної ділянки розтікається по поверхні твердих частинок.
3. В приконтактній області ділянці тверді частинки частково розчиняються в рідкому розплаві у відповідності з контурами діаграми рівноваги.
4. В ізотермічних умовах відбувається збільшення товщини рідкого прошарку між зразками контактної пари.
5. Якщо тверді частинки містять тріщини, рідкий розплав проникає в них. Тріщини при цьому розширюються і тверда частинка може стати подібною губці, яка насичена рідиною.

Утворення рідкої евтектичної фази може проходити на різних стадіях процесу: при займанні суміші (контактне плавлення вихідних компонентів), розплавлення продуктів реакції при горінні і т.п. Але, як правило, роль його у процесі горіння екзотермічних сумішей й структуроутворення в сплавах-продуктах позитивна, бо воно призводить до зниження температури займання або самозаймання, прискоренню дифузійних процесів та утворенню евтектичних структур з високими механічними властивостями.

Один із шляхів такої оптимізації процесів в сумішах - зниження температури плавлення евтектики за допомогою добавки легуючого компонента. При цьому можуть відбуватись два явища: зниження температури плавлення продуктів реакції та зниження температури горіння, що, найчас-

тіше, небажано. Сумарний ефект визначається їх взаємодією, визначити його можливо шляхом термодинамічного аналізу, розрахунку адіабатичної температури горіння сумішей різного складу й температури плавлення евтектик, які при цьому утворюються.

Вплив добавок третього компонента на евтектичну температуру подвійних систем був досліджений в багатьох роботах, в основному з використанням феноменологічної термодинаміки. Цей напрямок активно розробляється стосовно сплавів на основі системи залізо-вуглець. В роботах [100,101] розрахунок евтектичних температур і складу багатокомпонентних сплавів на базі Fe-C в стабільній і нестабільній системах виконано з метою оцінки схильності чавуну, легованого тим або іншим компонентом, до графітизації. Величину зміни евтектичної температури під впливом легуючого елемента для стабільної та нестабільної систем в роботі [102] запропоновано розраховувати за такими формулами:

$$\Delta T_E^S = 19.8(K_X^S - 1) \frac{K}{am\%X}, \quad (2.9)$$

$$\Delta T_E^M = 18.3(K_X^M - 1) \frac{K}{am\%X}, \quad (2.10)$$

де ΔT_E^S і ΔT_E^M - зміни евтектичних температур в стабільній і метастабільній системах при додаванні третього компонента X в кількості $1am\%$, причому додатній знак цієї величини означає збільшення цих температур; K_X^M і K_X^S - коефіцієнти розподілу елемента X в стабільній і метастабільній системах і визначаються як відношення атомної частки цього елемента в евтектичній твердій фазі до його ж атомної частки в евтектичній рідині.

Запропонована авторами [103] методика дозволяє розраховувати зміни евтектичної температури, а також концентраційний зсув евтектики на основі інформації про коефіцієнти розподілу елементів між фазами і параметри взаємодії.

Виведення залежності температури евтектики від концентрації третього компонента запропоновано Люпісом [104]. Точки тальвегу в трикомпонентній системі визначаються як перетин ліній, проєкціюючих фазові поверхні ліквідусу, які відповідають рівновагам $p/\alpha+p$ і $p/\beta+p$ на площину ізотермічного перерізу. Використовуючи дані фазової бінарної системи і методи розрахунку нахилу меж двофазних областей трьохкомпонентної системи, автор [105] приходять до рівняння

$$\left(\frac{dT}{dX_3}\right)_L = \frac{1}{|RQ/dT|} \frac{X_1^E X_2^E}{\psi^L} \left[\frac{1}{X_2^\beta - X_2^E} \left(\frac{\gamma_3^{\infty(L,E)}}{\gamma_3^{\infty(\beta,B)}} \right) \right] \cdot \exp\left(\frac{\mu_3^{\sigma(L)} - \mu_3^{\sigma(\beta)}}{RT_E} - 1\right) \frac{1}{X_2^E - X_2^\alpha} \left(\frac{\gamma_3^{\infty(L,E)}}{\gamma_3} \exp\frac{\mu_3^{\sigma(L)} - \mu_3^{\sigma(\alpha)}}{RT_E} - 1 \right), \quad (2.11)$$

де X_1, X_2, X_3 - концентрації компонентів в евтектиці і фазах α і β , $\gamma_3^{\infty(L,E)}$ і $\gamma_3^{\infty(\alpha,E)}$ - відповідно коефіцієнти активності компонента 3 при нескінченному розбавленні в рідкій фазі евтектичного складу E і в фазі α складу A ;

$\mu_3^{\sigma(v)}$ - стандартний хімічний потенціал компонента 3, що знаходиться в фазі v .

2.3. Методики аналізу процесів в екзотермічних сумішах.

Основні методи розрахунку термодинамічних параметрів екзотермічних процесів в порошкових сумішах описані у роботах [66,105,106]. Спі-

льним для цих робіт є те, що вони виходять з основного припущення про адіабатичність процесу.

Важливими, з точки зору можливості проведення бажаного типу реакції синтезу композиційного матеріалу, характеристиками екзотермічних сумішей є тепловий ефект і адіабатична температура взаємодії компонентів. В більшості робіт ці дані, на жаль, мають переважно оціночний характер. У роботі [66] показано відносно вузький діапазон значень T_{ad} , у якому можна з прийнятним для інженерних розрахунків ступенем точності визначити, чи буде в цих сумішах відбуватися реакційний високотемпературний синтез за рахунок власних енергоресурсів. Методика, запропонована в роботі [66], дозволяє оцінити принципову можливість проходження реакційного синтезу з самовільним розповсюдженням по всьому об'ємі, а також визначити діапазон допустимих значень адіабатичних температур, де ця можливість реалізується. Вихід за межі допустимих значень T_{ad} однозначно вказує на неможливість одержання цільового продукту за даних умов та параметрів.

Результати багатьох досліджень свідчать про суттєву залежність параметрів процесу від дисперсності та хімічної чистоти порошків, попередньої активації їх поверхні, щільності суміші та деяких інших характеристик. Робіт, в яких пропонується методика з комплексним урахуванням впливу перерахованих факторів на перебіг процесу формування композиційного матеріалу в екзотермічних сумішах обмаль.

Напрямок екзотермічних реакцій і фазовий склад продуктів реакції можна визначити шляхом розрахунку, що базується на загальному принципі мінімізації вільної енергії Гіббса системи.

Визначення адіабатичної температури реакцій за відомими методиками проводять у відповідності з загальним принципом збереження ентальпії, який у математичній формі записується як рівняння (2.9).

В реальних умовах екзотермічна реакція може ініціюватися шляхом локального підігрівання суміші до температури (T_i). При цьому теплота, що виділяється, буде витрачатися як на нагрів навколишніх шарів шихти до T_i , так і на нагрів продуктів взаємодії вище T_i . У роботі [107] представлено метод розрахунку адіабатичної температури металотермічного процесу. Припускається, що реакція відбувається у вузькій зоні, яка настільки мала відносно усього об'єму суміші, що її товщиною можна знехтувати. В цьому випадку максимальну температуру в зоні реакції пропонується визначати за рівнянням:

$$\Delta H_{T_2}^o = \int_{T_n}^{T_2} [C_p(X) + C_p(Y)] dT + \Delta H_{\phi.n.}(X) + \Delta H_{\phi.n.}(Y) + \int_T^{T_{\max}} [C_p(Z)] dT + \Delta H_{\phi.n.}(Z), \quad (2.12)$$

де $\Delta H_{T_i}^o$ - тепловий ефект реакції при T_i (температурі взаємодії); T_n - початкова температура суміші; $C_p(X), C_p(Y), C_p(Z)$ - теплоємності компонентів суміші і продукту реакції; T_{\max} - максимальна температура продуктів взаємодії; $\Delta H_{\phi.n.}$ - теплові ефекти фазових перетворень, що відбуваються в діапазоні між початковою температурою і максимальною температурою реакції.

Тепловий ефект реакції при температурі взаємодії за законом Кірхгофа дорівнює:

$$\Delta H_{T_i}^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{T_r} [C_p(Z) - C_p(X) - C_p(Y)] dT - \Delta H_{\phi.n.}(X) - \Delta H_{\phi.n.}(Y) + \Delta H_{\phi.n.}(Z), \quad (2.13)$$

Автори роботи [44] пропонують розв'язувати рівняння для визначення залежності температури продуктів реакції від температури шихти (початкової температури) шляхом послідовного наближення розрахунками або графічно. Але при таких розрахунках важко передбачити співвідношення між T_{\max} і $T_{ф.н.}$ компонентів і продуктів реакції. Інший метод визначення частки продукту, що змінює фазовий стан, (наприклад, плавиться) запропоновано в роботі [66]. В його основі лежить розрахунок величини $\Delta H(T_{нл})$, тобто кількості тепла, яке необхідне для нагрівання та розплавлення продукту реакції, або для будь-якого іншого фазового перетворення. Обчислення можна виконати за формулою:

$$\Delta H(T_{нл}) = \int_{T_0}^{T_{нл}} C_p(T) dT. \quad (2.14)$$

Розглядаються три варіанти:

- 1) $\Delta H(T_{нл}) > Q \rightarrow T_{ад} < T_{нл}$, тоді частка рідкої фази $v = 0$;
- 2) $\Delta H(T_{нл}) < Q - L$, $T_{ад} > T_{нл}$, тоді $v = 1$, продукт реакції буде повністю розплавленим;

$$3) T_{ад} = T_{нл}, \text{ частка рідкої фази } v = \frac{Q - \Delta H(T_{нл})}{L}.$$

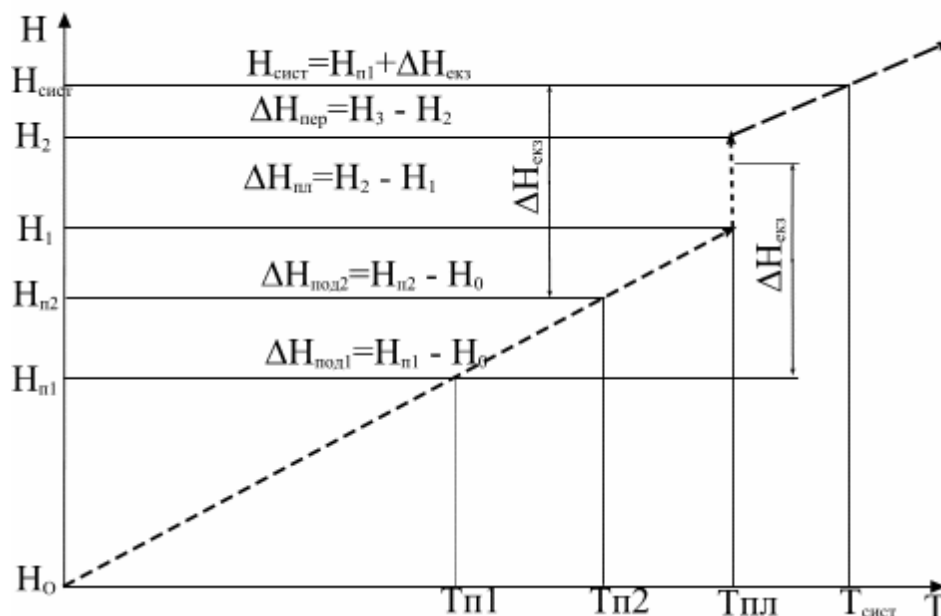


Рис.2.1. Схема розрахунку частки рідкої фази в ході реакції

Таким чином, розрахунки тепловиділення і теплопоглинання в системі дозволяють прогнозувати, в якому агрегатному стані будуть знаходитися реагенти і продукти реакції. Ця методика не враховує, проте, зовнішніх умов теплового режиму, вона прийнятна для наближеного визначення параметрів процесів в стехіометричних сумішах з конденсованих компонентів.

У твердофазному режимі реакція відбувається повільніше, тому що швидкість процесу визначається швидкістю дифузії через тверду фазу - продукт реакції. Взагалі для таких реакцій характерні повільність та високі температури ініціювання [56]. За наявності рідкої або газової фази реакції проходять з більшою швидкістю, що більш економічно та перспективно.

3 МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ

У даному розділі розглядаються підходи до моделювання процесів утворення композиційних матеріалів або покриттів з використанням методів їх синтезу з порошкових та порошково-волокнистих сумішей. Моделювання та відповідні розрахунки доцільно, на наш погляд, вести методом послідовного наближення. За цим методом початкова оцінка можливості проведення відповідного технологічного процесу ведеться по базових термодинамічних системах з рядом припущень, що дозволяє значно спростити модельні розрахунки та прискорити їх.

3.1. Послідовність визначення технологічних параметрів синтезу

На першому етапі проводиться оцінка термічності базових сумішей з тугоплавких карбідостворюючих металів та вуглецю з метою визначення доцільності і перспективності їх використання для синтезу композиційних

матеріалів. Суміш після її зовнішнього підігріву до необхідної температури в процесі синтезу розглядається як система, повністю термічно та хімічно ізольована від оточуючого середовища. Метою синтезу є одержання композиту з заданими експлуатаційними властивостями, що і є основним критерієм перспективності використання досліджуваної суміші. Додатковими критеріями для вибору базової системи є тепловий ефект реакцій синтезу, адіабатична температура синтезу, необхідна температура зовнішнього підігріву до початку ініціювання процесу. Особлива увага приділялась можливості проведення процесу при мінімальній температурі зовнішнього підігріву $T_{\text{п}}$, що дозволяє запобігти росту зерна в підкладці та погіршенню її структури, використати доступне універсальне термічне обладнання.

Можливість впливати на температуру підігріву суміші вивчається на другому етапі технологічного проектування шляхом варіювання її хімічним складом, дисперсністю порошків, їх попередньою активацією. Оцінюється чутливість системи до впливу цих факторів.

На третьому етапі суміш розглядається як складова відкритої системи “суміш-підкладка-газова фаза”. Аналіз процесів в цій системі проводиться на моделі, яка використовує рівняння матеріального та теплового балансу з урахуванням впливу середовища. В результаті аналізу визначається термодинамічна вірогідність їх реалізації, швидкість протікання, температурний інтервал, в якому відбувається утворення металокарбідних матеріалів.

На четвертому етапі проводиться аналіз тепловитрат. Сама суміш уявляється, як джерело тепла, що має певну інтенсивність тепловиділення. Оцінюються тепловитрати суміші через контакт з поверхнею деталі, що має нижчу температуру і поглинає тепло, та в оточуюче середовище. Розраховується фактична температура в реакційній зоні.

Відповідність фактичної температури до необхідної для синтезу металокарбідних покриттів визначається на п'ятому етапі. З точки зору технологічної та економічної доцільності здійснюється розрахунок хімічного складу та характеристик суміші, а також температури попереднього підігріву.

3.2. Моделювання процесів синтезу для закритої системи

Початково суміш розглядається як система, що не має тепло-, та масообміну з оточуючим середовищем. Основний принцип, який покладено в основу всіх розрахунків, полягає в тому, що складна рівновага в ній встановлюється за умови рівноваги між усіма підсистемами (фазами). Кожен компонент системи має в усіх фазах однаковий хімічний потенціал.

В основу методики розрахунків покладено модель з рівнянь масового та теплового балансу.

$$\sum_{i=1}^k n_i X_i = \sum_{j=1}^p m_j Z_j, \quad (3.1)$$

де $Z_j = \sum_{i=1}^k m_{ji} X_i$;

Z – фаза продукту синтезу;

k - кількість компонентів X суміші ;

p - кількість фаз у продукті синтезу;

n_i, m_{ij}, m_i - мольні частки відповідно кожного компонента та фаз у продукті синтезу.

Рівняння масового балансу представляється у такій формі:

$$\begin{aligned} n_1 X_1 + n_2 X_2 + \dots + n_k X_k = & m_1 (m_{11} X_1 + m_{12} X_2 + \dots + m_{1k} X_k) + \\ & m_2 (m_{21} X_1 + m_{22} X_2 + \dots + m_{2k} X_k) + \dots \\ & + m_p (m_{p1} X_1 + m_{p2} X_2 + \dots + m_{pk} X_k). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Система, в якій значення n_i, m_i, m_{ij} відповідають даним співвідношенням, має певну кількість степенів вільності, що визначається за правилом фаз Гіббса. Отже, у випадку утворення лише конденсованих фаз і незмінному тиску з кількістю компонентів $k = 2$ система має 1 степінь вільності, при $k = 3$ - дві степені. Це дозволяє задавати в правій частині рівняння масового балансу співвідношення між фазами, структурними складовими і таким чином визначати склад сумішей для одержання матеріалу з тією чи іншою структурою.

Все тепло, яке виділяється при хімічній реакції, іде на нагрівання продуктів реакції. Для такої системи визначається адіабатична температура

реакції взаємодії та підвищення температури відносно її початкового значення. При розрахунках процесів, які відбуваються в суміші заданого складу, визначається елементний та фазовий склад продуктів реакції і їх термодинамічні параметри, оцінюється необхідність коректування складу та початкової температури процесу. Схема термодинамічного розрахунку дозволяє розв'язувати і протилежну задачу: визначення складу суміші, початкової температури реакції для одержання матеріалу з заданою структурою.

Рівняння теплового балансу системи:

$$\sum_{j=1}^p m_j H_Z(T_{Ad}) = \sum_{j=1}^p \Delta H_{Z_j}(T_{Ad}) + \sum_{i=1}^k n_i H_X(T_n),$$

$$\int_{T_0}^{T_{Ad}} C_{Z,p}(T) dT = \Delta H_{T_{Ad}}^0 + \int_{T_0}^{T_n} C_{X,p}(T) dT - \nu L \pm \sum_{j=1}^p \Delta H_{\phi.n}, \quad (3.3)$$

де $C_{z,p}(T)$ - теплоємність продуктів реакції;

$C_{X,p}(T)$ - теплоємність вихідних речовин;

T_0 – початкова температура;

T_{ad} - адіабатична температура процесу;

T_n - необхідна мінімальна температура підігріву;

L_{ev} - теплота плавлення продуктів реакції; ν - частка рідкої фази);

$\Delta H_{T_{ad}}^0$ - тепловий ефект реакції синтезу (утворення Z) при адіабатичній температурі;

$\Delta H_{\phi.n}$ - ентальпія фазових перетворень.

3.3. Визначення складу багатокomпонентних сумішей для одержання евтектичних композитів

Вище було показано, що евтектичні матеріали мають ряд позитивних характеристик. Тому актуальним є питання компонування складу вихідної шихти для забезпечення як такого режиму синтезу, так і евтектичної структури утвореного матеріалу або покриття. Окремо важливе значення має можливість зменшення необхідної температури зовнішнього підігріву су-

міші до ініціювання екзотермічної реакції синтезу шляхом варіювання її хімічним складом, дисперсністю порошків, їх попередньою активацією, введенням легувальних домішок.

Величину температури підігріву можна зменшити шляхом введення в суміш додаткових легувальних елементів, які можуть підсилювати екзотермічний ефект, утворюючи тугоплавкі сполуки, або розчиняються в рідкому евтектичному розплаві та знижують його температуру плавлення.

В даній роботі для визначення впливу легувальних елементів на фазовий стан системи (діаграму стану) використано методику з використанням рівняння Хіллера [108].

Рівняння Хіллера дозволяє визначити, як змінюється термодинамічна активність легувального елемента бінарного сплаву якщо в систему вводиться додатковий третій компонент. Це дозволяє побудувати коноди у двофазних областях на діаграмах стану.

$$a_x^y = a_x^0 [-n(1 - X_x) - X_y], \quad (3.4)$$

де a_x^0 - активність компонента X в бінарній системі $Z - X$; a_x^y - активність компонента X в трикомпонентній системі, в присутності третього компонента Y ;

n – тангенс кута нахилу коноди на ізотермічному перерізі двофазної області діаграми стану.

Таким чином, активність компонента в двофазній області потрібної системи визначається за даними про термодинамічні властивості компонентів базової бінарної системи (активність) і розподілення цього компонента між фазами (остання величина визначається на ізотермічних перерізах діаграми стану). Застосування координат Скрейнемакерса дозволяє позбутися похибок, які внесені використаними апроксимаціями при виведенні рівняння (3.4) в ортогональних координатах [109].

Для потрібної системи $Z-X-Y$ координати Скрейнемакерса визначаються таким чином:

$$n_z = \frac{X_z}{X_z} = 1; \quad n_x = \frac{X_x}{X_z}; \quad n_y = \frac{X_y}{X_z}.$$

Тобто, компонент Z розглядається як розчинник, концентрація якого приймається за 1 і по відношенню до нього повинен виконуватись закон

Рауля - його активність дорівнює концентрації. В таких координатах рівняння Хіллера записується

$$\ln a_x^{(y)} - \ln a_x^o = -\dot{n}, \quad (3.5)$$

де \dot{n} - тангенс кута нахилу коноди, проведеної в координатах Скрейнемакерса, а $a_x^{(y)}$ - активність елемента X , яка змінюється під впливом легувального елемента Y .

Нахил коноди може визначитися

$$\dot{n} = \operatorname{tg}\theta = v_y \frac{(K_y - 1)}{(v'_x - v_x)}, \quad (3.6)$$

де K_y - коефіцієнт розподілення компоненту Y між різними фазами.

$$K_y = \frac{v'_y}{v_y} .$$

Комбінуючи рівняння (3.5) і (3.6) отримуємо

$$\ln a_x^{(y)} - \ln a_x^o = \beta_x^{(y)} v_y, \quad (3.7)$$

де $\beta_x^{(y)}$ - коефіцієнт впливу, аналог параметрів взаємодії Вагнера-Гугенхейма, які застосовуються в однофазній області.

$$\beta_x^{(y)} = \frac{(1 - K_y)}{\Delta v_x} ,$$

де Δv_x - різниця між рівноважними концентраціями компонента X відповідно в фазах α і β . Згідно до закону розподілення Нернста K_y може розглядатися як постійна в розбавлених системах, тому $\beta_x^{(y)} \cong \text{const}$.

Рівняння Хіллера як в класичному вигляді, так і в координатах Скрейнемакерса можуть бути використані для розрахунків деяких точок, ліній або поверхонь фазових діаграм.

Використовуючи рівняння Хіллера, можна розрахувати положення тальвегу в діаграмі трикомпонентної системи $Z-X-Y$. Метод розрахунку базується на тому, що точки, які лежать на тальвегу, належать одночасно двом двофазним областям, де співіснують рідинна фаза (розплав) з твердими залишковими α і β фазами, а також однофазній області розплаву [110]. В цих точках починаються евтектичні перетворення і коноди двофа-

зних областей повинні перетинатися. Активність елементів в точках, що належать тальвегу, можливо визначити одночасно за рівнянням Хіллера для двох двофазних областей і з використанням параметрів взаємодії для рідкого стану сплаву. На рис. 3.1 та 3.2 показані схеми розрахунку лінії подвійних евтектик (тальвегу) для двох варіантів впливу легувального елемента на температуру евтектичного плавлення. На рис.3.3 показана геометрія цих ділянок діаграм стану у координатах Скрейнемакера та ортогональних.

Для побудови тальвегу необхідно провести ряд ізотермічних перерізів при T_0, T_1, T_2, T_i для яких розраховується відповідний ряд значень активності $(a_x^0)_i$ для лівої і $(a_x^0)'_i$ для правої сторони діаграми в точках, що лежать на кривій ліквідус $\{(a_x^0)_i$ і $(a_x^0)'_i$ - термодинамічні активності компонентів бінарної системи}. Значення активності співпадають тільки в одній точці - точці евтектики при температурі T_0 . При більш високій температурі значення $(a_x^0)_i$ зменшуються, а значення $(a_x^0)'_i$ - збільшуються.

Якщо додати в систему деяку невелику кількість компонента Y , активність компонента X змінюється і у вказаних точках її значення складе $(a_x^y)_i$ та $(a_x^y)'_i$.

Застосування рівняння Хіллера дозволяє визначити нахил конод в лівій та правій відносно тальвегу областях діаграми. Ці коноди перетинаються в деякій точці з координатами (X, Y) , в якій активності, розраховані за рівнянням Хіллера, рівні. Ця ж точка належить одночасно областям твердого і рідкого сплаву. Для рідкого стану активності можна визначити, використовуючи параметри взаємодії Вагнера.

Активність компонента X обчислюємо для лівої та правої області відповідно

$$\ln(a_x^y)_i - \ln(a_x^0)_i = -\frac{RT}{RT_0} \ln \frac{a_x^y}{a_x^0}$$

і

$$\ln(a_x^y)'_i - \ln(a_x^0)'_i = -\frac{RT}{RT_0} \ln \frac{a_x^y}{a_x^0}.$$

В точці перетину двох конод активність, що визначається за цими двома рівнянням, рівна. В той же час активність в ній визначається з застосуванням параметрів взаємодії Вагнера

$$\ln a_x = \ln \left(a_x^0 \cdot e^{\varepsilon_x^y v_y} \right) = \ln \left(v_x \cdot e^{\varepsilon_x^x v_x} \cdot e^{\varepsilon_x^y v_y} \right).$$

Для конодного трикутника $n \& (tg j_1)$ дорівнює:

$$tg \varphi_2 = v_y / v_x.$$

Кут $\varphi_2=0$. Це впливає із таких міркувань:

$$tg \varphi_2 = \frac{Y}{v_{max} - v_x}, \quad v_{max} = \lim_{X_x \rightarrow 1} v_x = \frac{\lim_{X_x \rightarrow 1} X_x}{\lim_{X_z \rightarrow 1} X_z} = \infty,$$

$$tg \varphi_2 = \frac{Y}{\infty} = 0. \quad \text{Звідси } \varphi_2=0.$$

Отримаємо систему рівнянь з двома невідомими (координати тальвегу при температурі T_1):

$$\begin{cases} \ln \left(v_x \cdot e^{\varepsilon_x^x v_x} \cdot e^{\varepsilon_x^y v_y} \right) - \ln \left(v_{x1} \cdot e^{\varepsilon_x^x v_{x1}} \right) = -\frac{v_y}{v_x} \\ \ln \left(v_x \cdot e^{\varepsilon_x^x v_x} \cdot e^{\varepsilon_x^y v_y} \right) - \ln \left(v_{x2} \cdot e^{\varepsilon_x^x v_{x2}} \right) = 0 \end{cases} \quad (3.8)$$

Розв'язуючи дану систему відносно v_x і v_y , отримуємо координату точки тальвегу для температури T_1 . Шляхом розрахунку по відповідній кількості ізотермічних перерізів отримуємо ряд точок, за якими будуюмо криву тальвегу. Якщо збільшується число перерізів, точність підвищується. Тому, використовуючи диференційну форму запису і температурну та концентраційну залежність параметрів взаємодії, можна побудувати криву, як результат розв'язання системи диференційних рівнянь. Для цього використовуються також координати ліній ліквідусу в бінарній базовій системі.

Побувати тальвег таким способом можна двома варіантами. На рис. 3.1 показано перший варіант - пониження евтектичної температури під впливом легування елементом Y . Розрахунок по температурах для $T > T_0$ дасть від'ємні значення координат точки перетину конод. Це відповідає тому, що розрахункова точка лежить на продовженні тальвегу вище евтектичної температури T_0 , яка у верхній частині схеми виходить за межі площини рисунка. Кут між ними більше 180^0 , але по мірі наближення до осі

абсцис при $Y=0$ він зменшується і при температурі евтектичних перетворень T_0 він складає 180° . З подальшим зниженням температури менше точки евтектичних перетворень базової бінарної діаграми, точки тальвегу потрійної діаграми лежать на екстрапольованих гілках ліквідусу. Другий варіант (рис.3.2) - додатковий компонент підвищує температуру евтектичного перетворення. Тальвег в цьому випадку від температури T_0 (евтектична температура в бінарній системі) піднімається вгору. Базою для розрахунку активності в цьому випадку служать точки, що лежать на кривих ліквідусу при $T > T_0$.

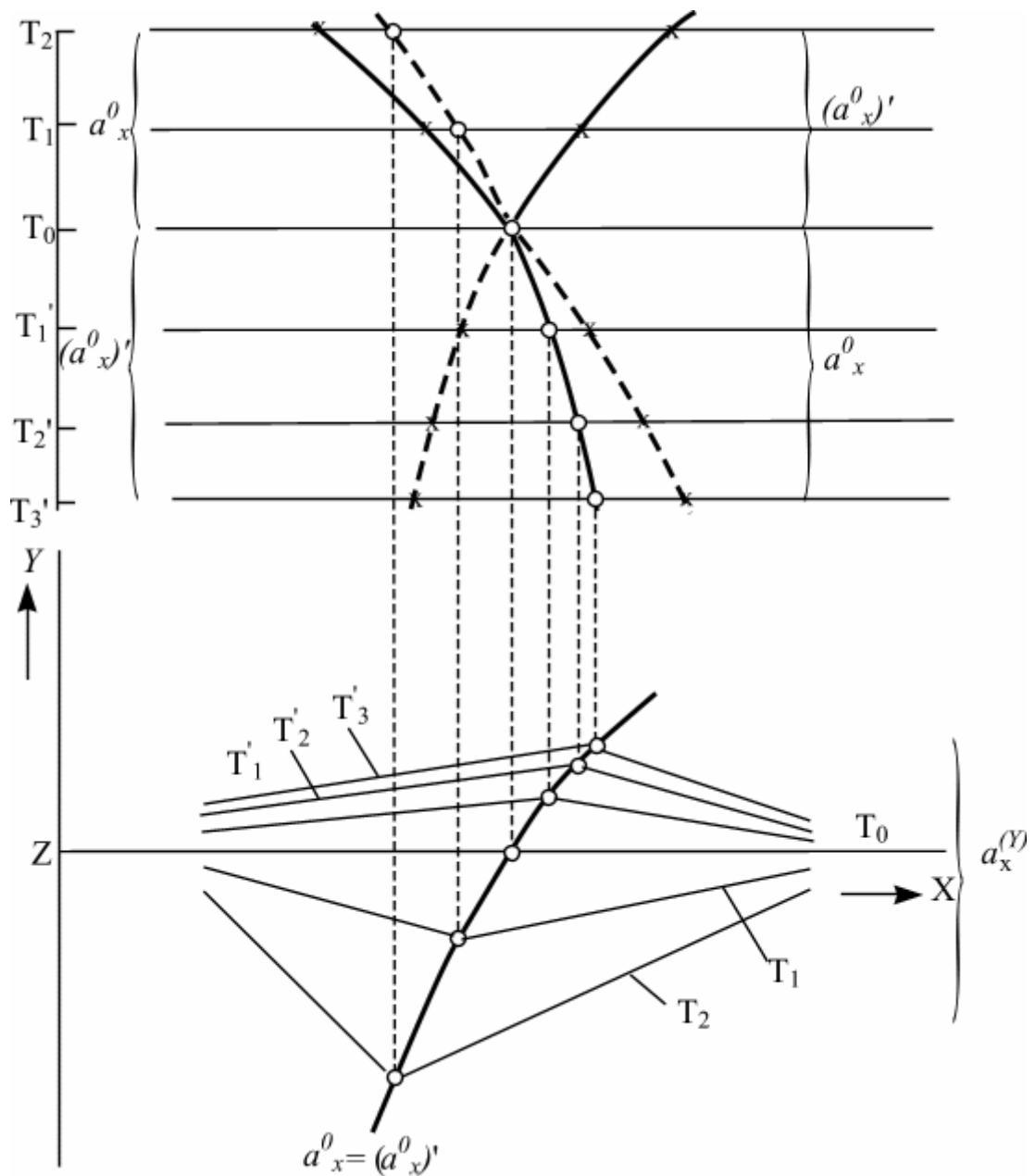


Рис.3.1.Схема розрахунку лінії подвійних евтектик, якщо зменшується евтектична температура внаслідок легування третім компонентом

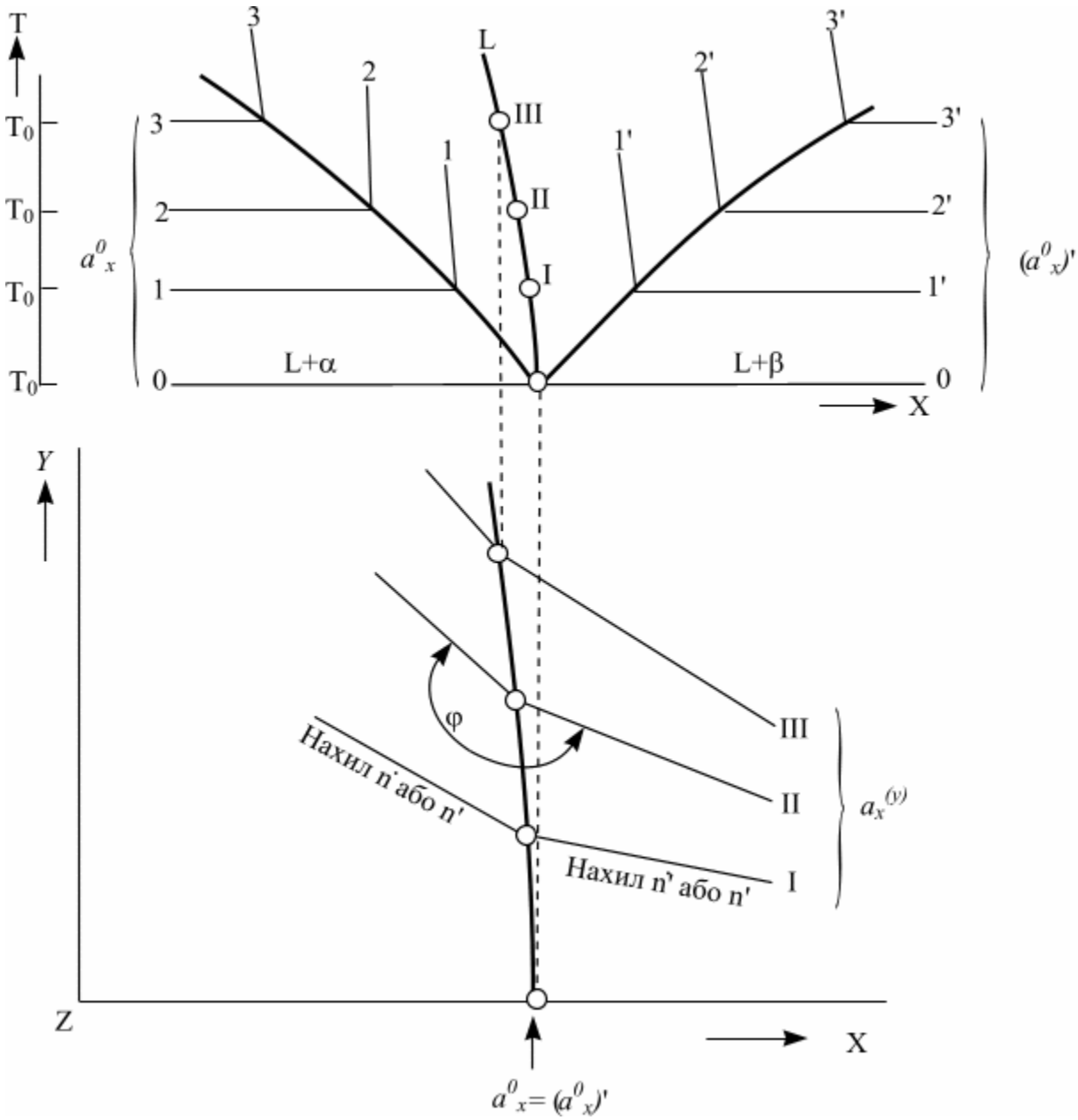
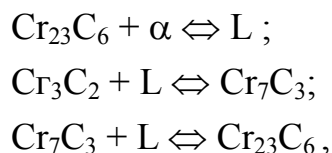


Рис.3.2. Схема розрахунку лінії подвійних евтектик, якщо збільшується евтектична температура внаслідок легування третім компонентом

3.4. Аналіз процесів евтектичного плавлення в системі на основі Cr-C. Вплив легувальних елементів на утворення евтектичних структур

Система Cr-C досліджена в багатьох роботах і в своєму загальному вигляді визначена. Але розміри деяких ділянок та положення характерних точок все ж таки залишаються дещо суперечливими. У різних авторів вони різняться дуже суттєво. Так, температура евтектичного перетворення $L \leftrightarrow Cr + Cr_{23}C_6$ за різними джерелами дорівнює від 1450 до 1580°C [111,113]. Розрахункові методи, що дуже широко використовуються на цей час, проводяться на основі загальноприйнятих принципів мінімізації термодинамічного потенціалу системи і, як відомо, мають найбільшу похибку саме в областях точок нонваріантної рівноваги [114]. Це підкреслює корисність проведення теоретичних та експериментальних досліджень нетрадиційними методиками і локального визначення особливих точок. Такі методики розвинуті на базі методу активності і дозволяють визначати геометрію окремих ділянок діаграм стану [110].

В системі Cr-C утворюються три карбідні фази і мають місце такі евтектичні та перитектичні реакції:



де α - твердий розчин вуглецю в хромі.

За даними [115,116] розчинність вуглецю в хромі дуже мала і складає при 900°C - 0,026 ат.%, а при 1498°C - 1,4 ат.%.

Д.Чіпман і Д.Елліот в роботі [117] запропонували рівняння для розрахунків активності вуглецю в рідких сплавах Fe-Cr-C при довільних температурах T і складах

$$\lg \psi_c = \left(\frac{1180}{T} - 0,87\right) - \left(\frac{7570}{T} - 1,70\right)y_{Cr} + \left(\frac{3400}{T} + 0,72\right)y_c +$$

$$+ \left(\frac{12800}{T} - 4,61 \right) y_{Cr} y_c, \quad (3.9)$$

де y_c - коефіцієнт активності вуглецю;

$$y_c = n_c / (n_{Fe} + n_{Cr});$$

$$y_{Cr} = n_{Cr} / (n_{Fe} + n_{Cr});$$

$y_{Fe} = n_{Fe} / (n_{Fe} + n_{Cr})$ - атомні долі елементів;

n_i - кількість грам-атомів i -го елементу.

В даній роботі рівняння (3.9) використовувалось для визначення активності вуглецю в бінарній системі Cr-C. На рис.3.3 показано діаграму фазової рівноваги в системі Cr-C, а на рис.3.4 з нанесеними лініями ізоактивності, що дає змогу розрахувати параметри евтектичних перетворень в потрійній системі Cr-C-і та в більш складних.

Активність вуглецю у карбідах розраховувалась за методикою, викладеною у роботі [118]. Тиск пари компонентів над карбідами і активність в них металу та вуглецю визначаються за формулами:

$$RT \ln \bar{p}_{Me} = RT \ln p_{Me}^{\circ} + \Delta F_T - \Delta H + RT \ln[(1 - 2x)2/(1 - x)], \quad (3.10)$$

$$\ln a_{Me} = \frac{\Delta F_T - \Delta H}{RT} + \ln(1 - 2x)2/(1 - x), \quad (3.11)$$

$$RT \ln \bar{p}_C = RT \ln p_C^{\circ} + \Delta H + RT \ln[2x/(1 - 2x)], \quad (3.12)$$

$$\ln a_C = \frac{\Delta H}{RT} + \ln[2x/(1 - 2x)], \quad (3.13)$$

де p_{Me} , p_C , - парціальні тиски пари металу та вуглецю над карбідом;

p_{Me}° і p_C° - тиски парів металу та вуглецю над чистим елементом;

ΔF_T - вільна енергія утворення карбідів; ΔH - тепловий ефект реакції карбідоутворення; x - атомна доля вуглецю в карбіді.

У першому наближенні ΔF_T визначається за формулою

$$\Delta F_T = (\Delta H_{298} - \int_0^{298} \Delta c_p dT) + \int_0^T \Delta c_p dT - T(\Delta S_{298} - \int_0^{298} \frac{\Delta c_p}{T} dT) + \Delta H_{nl} \frac{T}{T_{nl}}, \quad (3.14)$$

де ΔH_{nl} , T_{nl} - ентальпія та температура плавлення компонентів карбіду.

В таблиці 3.1 наведені формули для розрахунку активності компонентів карбідів в залежності від температури.

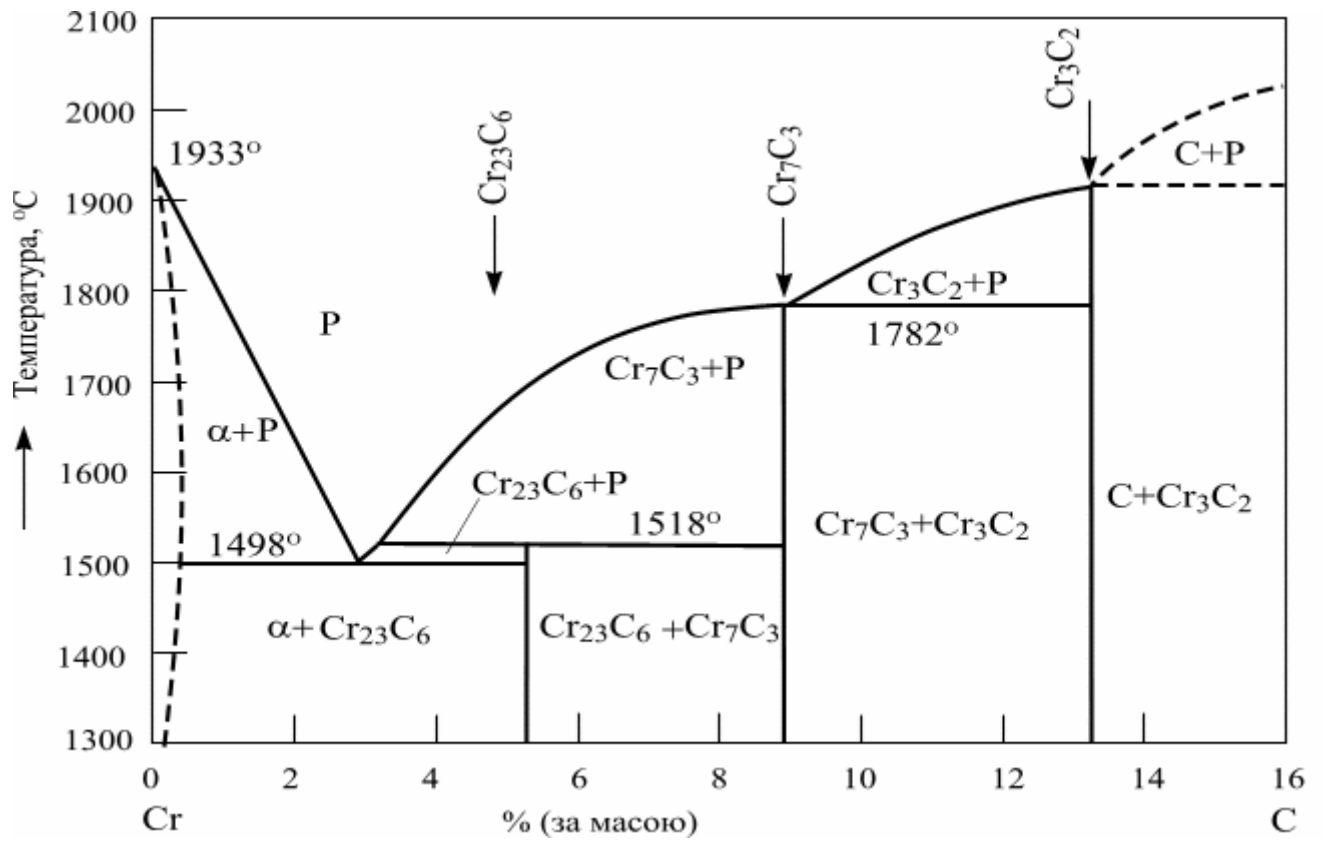


Рис.3.3. Діаграма фазових рівноваг хром – вуглець

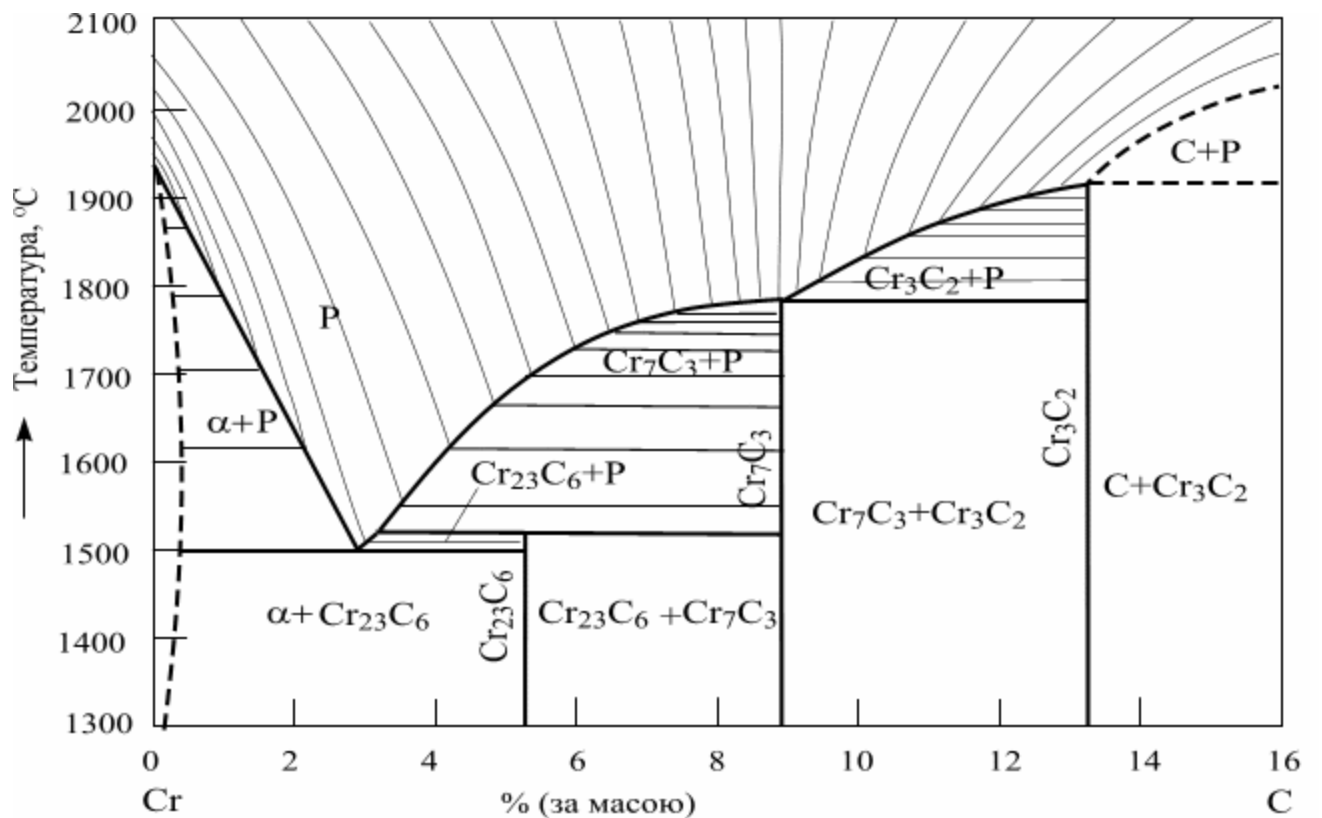


Рис.3.4. Лінії ізоактивності вуглецю на діаграмі фазових рівноваг Cr- C

Таблиця 3.1

Термодинамічні активності елементів в карбідах

Карбід	Атомна частка вуглецю	$\ln a_{Me}$	$\ln a_C$
$Cr_{23}C_6$	0.21	$-9.66-7636/T+1.43\ln T$	$-2350/T-0.4$
Cr_7C_3	0.3	$-18.42+10267/T+1.43\ln T$	$-2725/T+0.4$
Cr_3C_2	0.4	$-8.97+5273.9/T+1.43\ln T$	$-2620/T+1.4$
Mo_2C	0.33	$-3.86+1150/T+0.54\ln T$	$-1825/T+0.4$
MoC	0.39	$-2.89+1856/T+0.43\ln T$	$-603/T-0.03$
V_2C	0.33	$-14.67+9618/T-0.51\ln T$	$-5929/T+0.4$
VC	0.42	$0.64-8050/T-0.76\ln T$	$-6118/T+1.66$
W_2C	0.33	не визначено	$-2110/T+0.4$
WC	0.45	не визначено	$-3666/T+1.3$

Аналіз даних, наведених в таблиці 3.1, показує, що в усіх карбідах активність вуглецю при всіх температурах досліджуваного діапазону менша, ніж у графіті. Таким чином, слід очікувати, що при достатній кількості навуглецьовуючого компонента у суміші починається карбідизація порошків тугоплавких металів і навуглецьовування стальної підкладки до концентрацій, які відповідають активності вуглецю у відповідному карбіді. Розрахунок концентрації вуглецю в підкладці та в карбідах можливо вести за методикою, викладеною в роботі [119]. Конкуруючим процесом є окислення порошків і підкладки.

Для виконання розрахунків таким методом необхідні дані про активність вуглецю на гілках ліквідуса в системі $Cr-C$ в області евтектики $Cr + Cr_{23}C_6$ та на їх продовженні в область твердої фази. Ці дані можна отримати шляхом співставлення активності вуглецю, розрахованої за формулою Чіпмана-Еліота на границі твердої та рідкої фаз і в карбідах. Розрахувавши нахил конод в ізотермічних перерізах потрібних діаграм $Cr-C-Me$, можна визначити необхідні точки тальвегу за рівнянням Хіллєрта. Для нікелю пониження температури в середньому складає 9,5K/ат.%, а для заліза складає 6,35K/ат.%.

Принципи розрахунку багатокомпонентних сумішей можна проілюструвати на прикладі розрахунку суміші системи $Cr - C - Ni$, де нікель є ле-

гувальним додатком і вводиться в суміш послідовно невеликими порціями. Дані для розрахунку використано з роботи [113].

На рис. 3.5 та 3.6 наведено ділянки потрійної діаграми Cr – C – Ni в області, яка багата на хром. На рис. 3.5 показана проекція поверхні ліквідусу, а на рис. 3.6 - проекція солідуса.

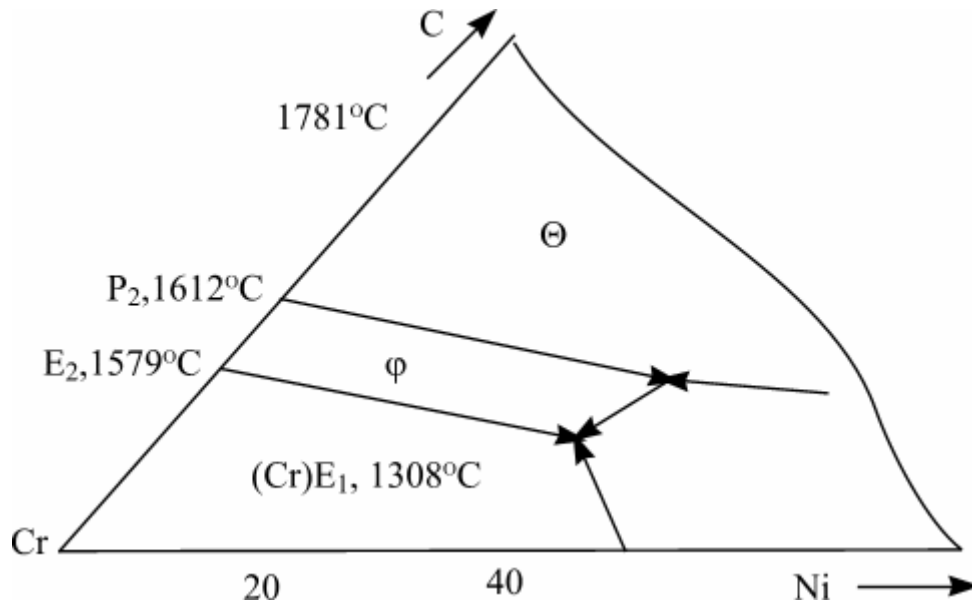


Рис.3.5. Проекція поверхні ліквідуса діаграми стану системи Cr – Ni – C з точками евтектичних перетворень

Фазові діаграми подвійних систем Cr – C та Cr – Ni, на основі яких побудована потрійна, мають евтектичні перетворення:

$e_2, 1579^\circ\text{C};$

$L \Leftrightarrow (\text{Cr}) + (\text{Cr}_{23}\text{C}_6)$ та

$e_2, 1345^\circ\text{C};$

$L \Leftrightarrow (\text{Cr}) + (\text{Ni}) .$

Подвійні евтектики утворюють потрійну:

$E_3, 1308^\circ\text{C};$

$L \Leftrightarrow \varphi + (\text{Cr}) + (\text{Ni}).$

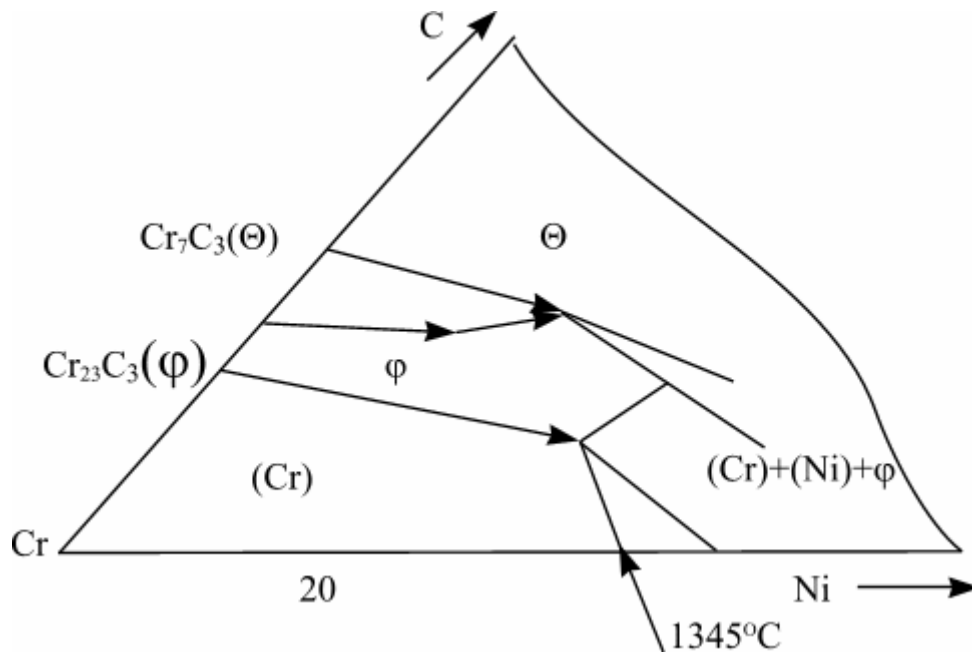
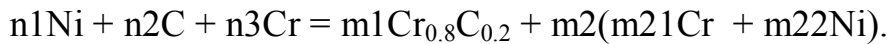


Рис.3.6. Проекція поверхні солідуса діаграми стану системи Cr – Ni –C з точками евтектичних перетворень

Тоді рівняння реакцій, які призводять до утворення сплаву системи Cr – C – Ni, можна схематично представити так:



Стехіометричні коефіцієнти n_1 , n_2 , n_3 , m_1 , m_2 , та m_{21} , m_{22} зв'язані між собою рівняннями вагового балансу по кожному з компонентів та співвідношеннями $n_1+n_2+n_3=1$, $m_1+m_2=1$ і $m_{21}+ m_{22}=1$. Склад базової суміші системи Cr – C визначається співвідношенням відрізків на стороні, що відповідає бінарній діаграмі. При добавлянні будь-якої кількості нікелю у цю суміш співвідношення між основними компонентами повинно зберегтись. Однак на діаграмі є безліч сплавів, які відповідають умові $n_1=const$. Тому при визначенні складу суміші за наведеними вище рівняннями має бути заданим співвідношення між n_1 і n_2 . Міняючи співвідношення між компонентами, можна отримувати сплави визначеного складу з певними характеристиками. Так сплави, склад яких відповідає лініям подвійних евтектик та точці потрійної евтектики, відзначаються пониженою температурою плавлення, тобто нікель є для системи Cr – C додатком, що знижує температуру евтектики (див. рис.3.7).

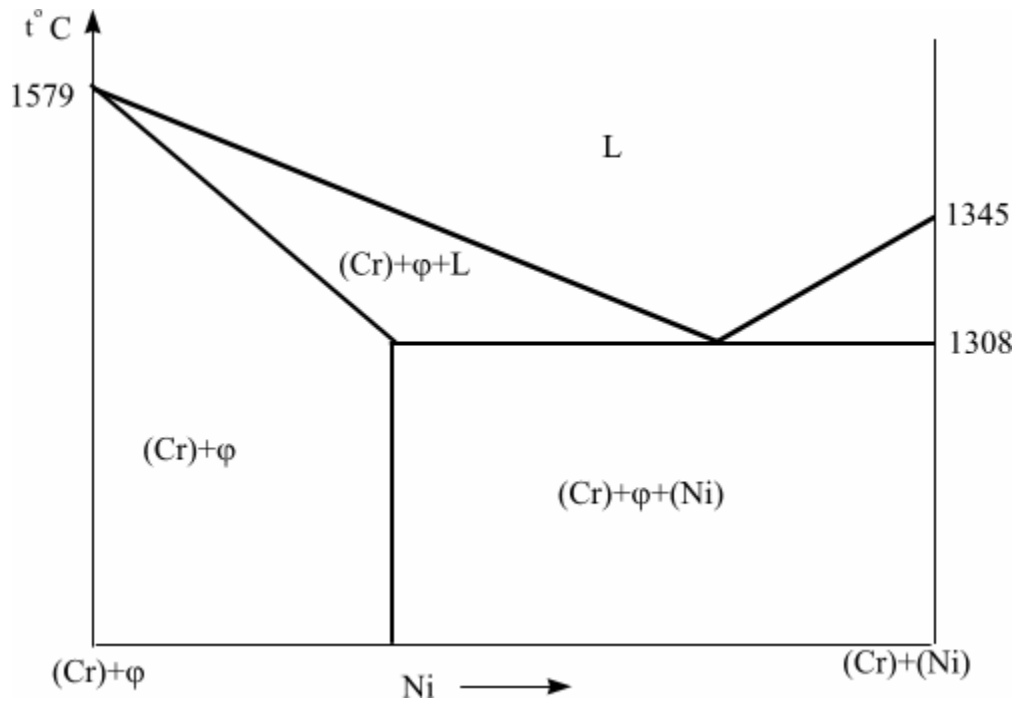


Рис.3.7. Політермічний переріз діаграми Cr – Ni – C по лінії подвійних евтектик (псевдобінарна діаграма)

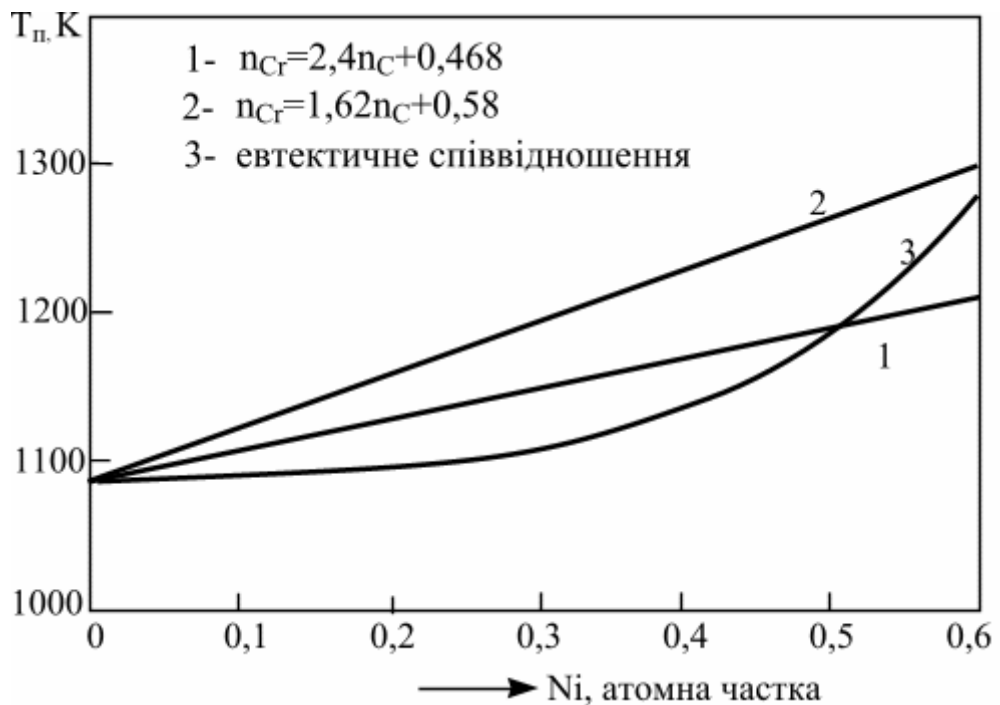


Рис.3.8. Вплив легування нікелем на необхідну температуру підігріву системи Cr – Ni – C для ініціювання синтезу металокарбідного матеріалу

Якщо виходити з умови, що активна взаємодія в суміші відбувається при досягненні температури евтектичного плавлення, то цей компонент відіграє подвійну роль. По-перше, він, як інертна у тепловому відношенні добавка, знижує термічність суміші, по-друге, знижує і необхідну температуру її зовнішнього підігріву. На рис.3.8 подано залежність необхідної температури зовнішнього підігріву від вмісту нікелю для сумішей системи Cr – Ni – C при різних співвідношеннях основних компонентів.

За описаною методикою розраховано термодинамічні параметри суміші складу Cr-C-B. На рис.3.9 показано графіки залежності температури зовнішнього підігріву екзотермічної суміші від вмісту бору ([%B]), який виконує подвійну функцію – вносить теплоту екзотермічного ефекту від утворення бориду та знижує температуру плавлення евтектики.

З врахуванням поверхневої енергії дисперсних компонентів, яка теж вносить тепло в систему, рівняння (3.5) набуде вигляду

$$\int_{T_H}^{T_{Ad}} C_p^0 n p \cdot p(T) dT = H_{298}^0 + \int_{T_0}^{T_H} C_p^0 n p \cdot p(T) dT - P_{ev} \cdot L_{ev} \pm \sum L_{\phi.n.} + \sum_{i=1}^n \Delta H_i^{nov}, (3.15)$$

де $\sum_{i=1}^n \Delta H_i^{nov}$ - загальна поверхнева енергія дисперсних компонентів,

для кожного компонента. Її можна визначити за формулою

$$\Delta H^{nov} = \frac{2}{3} \alpha \sigma v^{2/3} n^{-1/3} N_A, (3.16)$$

де α - коефіцієнт форми;

σ - поверхневий натяг;

n - кількість атомів у структурному фрагменті;

N_A - число Авогадро;

v - атомний об'єм.

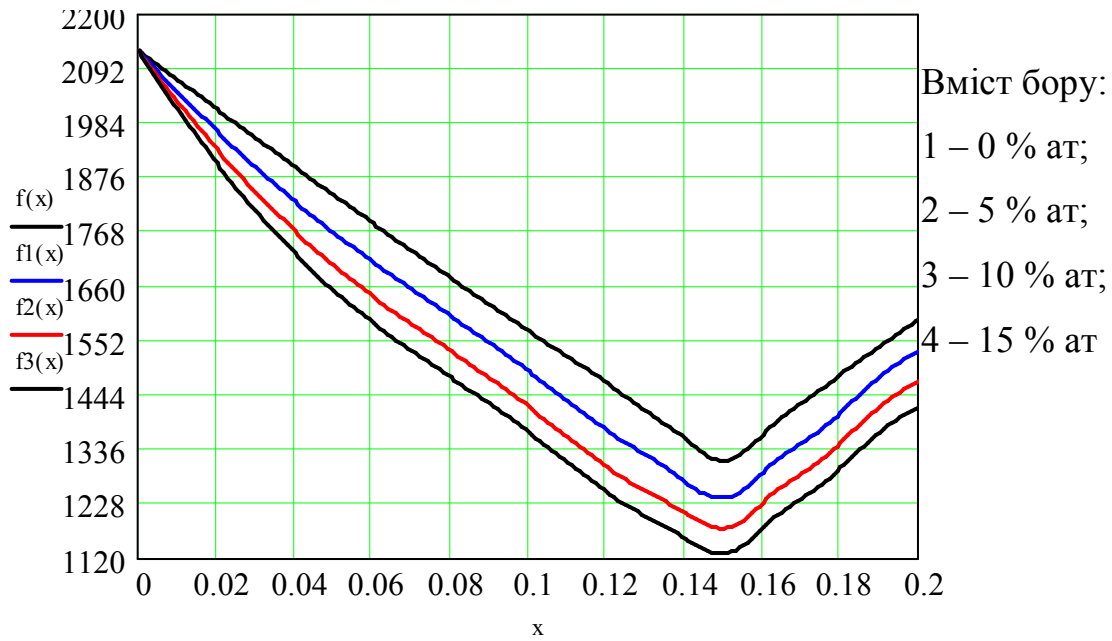


Рис.3.9. Вплив легування бором на необхідну температуру підігріву системи Cr-C-B для ініціювання синтезу металокарбідного матеріалу

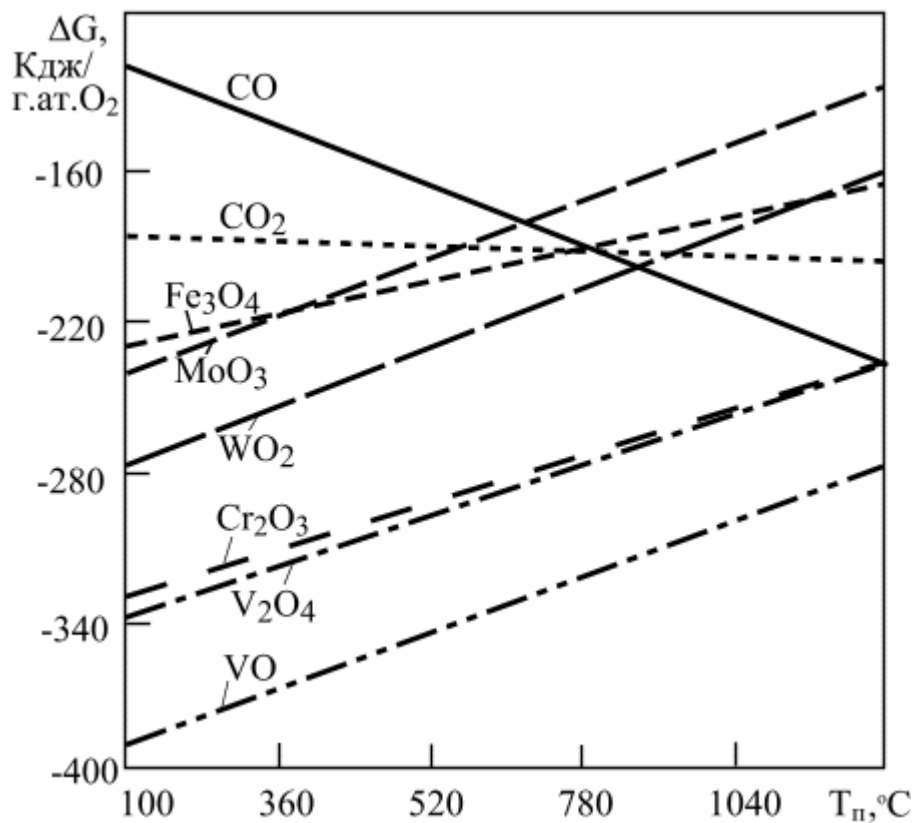


Рис.3.10. Зміна енергії Гіббса в процесі утворення оксидів за участю грам-атома кисню

У таблиці 3.2 наведено дані для розрахунку додаткової поверхневої енергії порошків деяких металів [119,120,121], а в таблиці 3.3 – результати розрахунку цієї енергії. Як видно з таблиць, ця енергія дає суттєвий вклад в загальний баланс енергії, яка витрачається на процес синтезу композиційного матеріалу. Вклад енергії значно підвищується якщо зменшити розміри порошків.

Таблиця 3.2

Дані про фізичні характеристики деяких металів та порошків

Метале- вий по- рошок	Коефі- ці-єнт форми	Атом- ний ра- діус, нм	Атом- ний об'єм, нм	Поверхне- вий натяг, Дж/м	Питома поверхня для порошків розміром:		
					100мкм	10 мкм	1 мкм
<i>Fe</i>	1	1.25	8.17	2	0.0075	0.075	7.5
Cr	1	1.25	8.17	2	0.0075	0.075	7.5
V	1	1.31	9.2	2	0.0075	0.075	7.5
W	1	1.35	9.35	3	0.0031	0.031	7.5

Таблиця 3.3

Результати розрахунків додаткової поверхневої енергії деяких металевих порошків

Метале- вий поро- шок	Порошки дис- персністю 100 мкм		Порошки дис- персністю 10 мкм		Порошки дис- персністю 1 мкм	
	Енергія кдж/г	Енергія, кдж/моль	Енергія кдж/г	Енергія, кдж/моль	Енергія, кдж/г	Енергія, кдж/моль
<i>Fe</i>	0.007	0.43	0.077	4.3	0.77	43
Cr	0.008	0.42	0.077	3.99	0.77	40
V	0.0085	0.40	0.08	4.1	0.8	41
W	0.001	0.18	0.01	1.8	0.1	18

3.5. Утворення хромокарбідних матеріалів в газовому середовищі

На третьому етапі система синтезу розглядається як напівзакрита, яка має масообмін з середовищем і функціонує за певної температури, що задається зовнішніми умовами. Процес синтезу металокарбідного композиту розглядається у системі, що складається з екзотермічної композиції, підкладки та газової фази. Екзотермічна композиція в цій системі та утворений металокарбідний матеріал виступають у якості підсистем.

Складна рівновага в такій системі встановлюється як результат окремих рівноваг всіх процесів взаємодії, всіх реакцій, які відбуваються в ній. Для визначення масових співвідношень в екзотермічній композиції, термодинамічних та кінетичних параметрів процесів синтезу, необхідно проаналізувати характер та об'єм масовитрат і тепловитрат з підсистеми "екзотермічна композиція", які мають місце під час процесу. Такий аналіз в даній роботі проводився з використанням теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень.

На основі проведеного аналізу та експериментальних досліджень прийнято гіпотетичну модель системи, в якій процеси синтезу представлено як гетерогенний процес, що складається з паралельних та послідовних стадій у газовій, твердій та рідкій фазі: процеси окислення вуглецю та утворення газової фази визначеного вуглецевого потенціалу; карбідизації металевих порошків; науглецьовування металу підкладки; окислення та відновлення металевих компонентів системи.

Швидкість процесу визначається швидкістю лімітуючої стадії, для чого необхідно виявити її на кожному етапі синтезу за даних умов. Розглянемо методику виконання аналізу стосовно базової системи Сг-С.

Першим завданням аналізу є уточнення механізму взаємодії між компонентами системи, його декомпозиція на елементарні складові стадії.

Крім екзотермічної композиції під час проходження процесів взаємодії в умовах технологічного процесу бере участь повітряна газова фаза та метал оброблюваної деталі. Лише в ідеальних умовах проведення процесу у вакуумі чи в інертній атмосфері, у спеціальному реакторі з попередньою дегазацією порошків ці елементи системи практично відсутні, хоча й тоді існує газова фаза за рахунок сублимації компонентів суміші та утворення газоподібних продуктів. В інших варіантах технологічних умов маємо наявність повітряної газової фази, яка містить значну кількість кисню, відіграє в процесах взаємодії значну роль і повинна бути врахованою. Для одержання стабільних результатів необхідно не тільки врахувати об'єм та

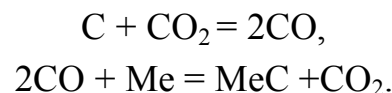
кінетику процесів взаємодії газової фази з іншими елементами системи і прогнозувати їх напрямок, але й створити такі умови, щоб вони відігравали позитивну роль, активували процес формування поверхневого шару.

Процеси утворення карбідів металів можуть відбуватися в газовому науглецьовуючому середовищі (наприклад, метані) або в сумішах металів з порошковим вуглецем:



При більш детальному розгляді процес утворення карбідів потрібно розбити на ряд стадій. Існують різні точки зору щодо того, якими шляхами він здійснюється.

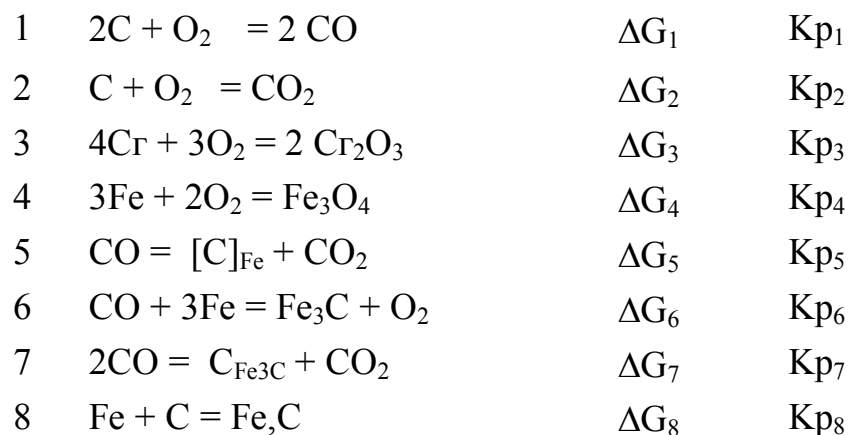
Можливі варіанти взаємодії між вуглецем та металами: через газову фазу; пряма контактна взаємодія між частинками компонентів; з контактним (евтектичним) плавленням та ін. Автори робіт [122,123] схиляються до уявлень про карбідизацію металевих порошоків у присутності повітря через газову фазу за реакціями:

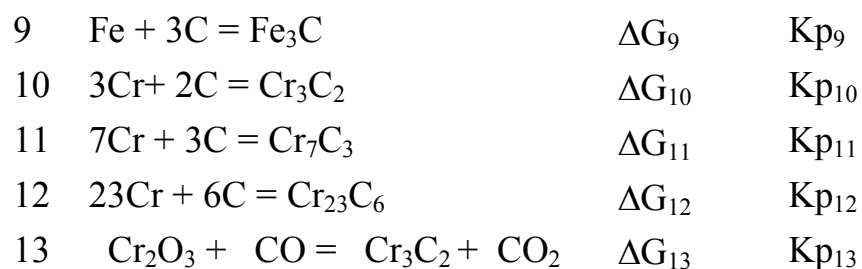


Ці уявлення базуються на кінетичних міркуваннях: реакційна площа, на якій реалізується такий механізм, значно перевищує площу прямих контактів між частинками [124]. Ясно, що в кожному конкретному випадку треба проводити дослідження, яке дозволило б дати однозначну відповідь на це непросте питання.

Тому було проведено аналіз факторів, що впливають на процеси в екзотермічній суміші при присутності повітряної газової фази.

В системі Cr-Fe-C-O можливі такі реакції:





Реакції 1, 2, 5, 6, 7 відповідають можливості науглецювання металів через газову фазу оксидом вуглецю, 3, 4 - можливості окислення металевих порошків киснем з подальшим відновленням оксидом вуглецю, 3, 4, 10, 11, 12 - характеризують процеси прямого карбідоутворення через реакцію з твердим вуглецем (графітом, саженом, волокном). На рис. 3.10 показано зміну енергії Гіббса в процесі утворення оксидів від температури. Теоретично можливі процеси твердофазної та газофазної взаємодії. Твердофазний режим реалізується при безпосередньому контакті частинок різних компонентів. Площа, на якій проходить твердофазна взаємодія, визначається як похідна від міжфазної поверхні у сумішах та площі контактів, які розраховуються за методикою, викладеною в роботі [125]. Активна площа, на якій проходить реакція через газову сферу, приймається, як питома поверхня порошку суміші за вирахуванням загальної площі міжчастинкових контактів як різнокомпонентних так і однокомпонентних. В ході дослідження ставилася задача визначення оптимальної пористості порошкової шихти, яка відповідатиме максимальній швидкості процесів утворення металокарбідного шару із заданою структурою.

Для газофазного процесу, тобто при науглецюванні металів оксидом вуглецю, переважне значення має протікання реакцій 1 та 2, які визначають склад газової фази, співвідношення між оксидом та двооксидом вуглецю у ній і вуглецевий потенціал, тобто науглецювувачу спроможність фази. Її зручно подати у такій формі:

$$\pi_C = \Delta\mu_C = RT \ln a_C = RT \ln \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} - RT \ln K_p, \quad (3.17)$$

де K_p - константа рівноваги реакції $2\text{CO} \Leftrightarrow \text{C}_{\text{тв}} + \text{CO}_2$.

Реакція 1, як це впливає з аналізу залежності вільної енергії Гіббса від температури, починає превалювати з температур в районі 1000 К. З цієї температури газова фаза переважно складається з CO.

$$K_p = \frac{P_{CO_2} a_C}{P_{CO}^2}, \lg k_p = \frac{9001}{T} - 9,28. \quad (3.18)$$

Якщо $T = 1300\text{K}$, $K_p = 0,004$.

$RT \ln a_C$ - логарифм активності вуглецю у науглецьованій фазі, тобто в даному випадку - у карбіді, твердих розчинах.

У експериментах активність визначається за співвідношенням:

$$a_C = \frac{P_C}{P_C^0},$$

де P_C - тиск пари атомарного вуглецю над карбідом або твердим розчином;

P_C^0 - тиск насиченої пари вуглецю над графітом.

$RT \ln \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$ - реальне співвідношення, що відображає склад газової

фази.

У системі встановлюється рівновага між CO та CO₂. При наявності Me, в залежності від активності вуглецю у науглецьованій конденсованій фазі, газова фаза в результаті різниці між реальною та рівноважною величиною цього співвідношення буде науглецьовувати або знеуглецьовувати метал. Таким чином, чим меншою є активність вуглецю у карбіді або твердому розчині, тим більше зростає з термодинамічної точки зору вірогідність його утворення. В даній системі утворюється ряд конденсованих двокомпонентних та багатокомпонентних фаз. Порівнюючи активність в них вуглецю, можна визначити пріоритетність реакцій, а також оцінити вплив на їх прискорення температури і тиску. Тут же визначається необхідний склад газової фази для карбідизації та утворення твердих розчинів. Приймалося, як перше наближення, що у випадку, коли система містить достатню кількість газової фази, яка б взаємодіяла з усіма фазами, що спроможні утворюватись при даному вуглецевому потенціалі, всі ці реакції ідуть паралельно і вуглецевий потенціал системи визначається лише наявністю твердого вуглецю. Якщо кількість науглецьовуючої газової фази недостатня (або при нестачі вуглецю, або за рахунок порового простору) ідуть насамперед найпріоритетніші реакції і рівновага в системі встановлюється при взаємодії низки факторів.

Питання про те, в якому режимі проходить реакція $Me + C$ - через газову фазу або через взаємодію між твердими частинками металу та вуглецевого матеріалу вирішувалось на основі термодинамічних та кінетичних міркувань. Ці реакції термодинамічно можливі обидві і в досліджуваному температурному інтервалі повинні здійснюватись. Але їх кінетичні можливості визначаються площею реагуючої поверхні тому, що реакція через газову фазу здійснюється через всю поверхню металевого порошку одночасно, а реакція в твердофазному режимі починається в місцях безпосереднього контакту і продовжується за механізмом реакційної дифузії по поверхні. Швидкість поверхневої дифузії є більшою за швидкість об'ємної дифузії на 2 - 3 порядки, тому цей процес теж відіграє значну роль при карбідизації порошку, яка визначається дисперсністю порошоків, коефіцієнтом форми, видом вуглецевого матеріалу і може бути розрахованою через кількість міжчастинкових контактів.

Для формування структури типу $Cr_3C_2+(Fe-Cr-C)$ необхідно організувати процес взаємодії так, щоб на 1-й стадії в основному здійснювалася екзотермічна реакція карбідоутворення, а утворення цементуючої матриці проходило вже тоді, коли сформовано карбідну основу. Це можливо реалізувати двома шляхами.

1. Наносимо на підкладку шихту, що складається з шарів порошку хрому та вуглецевого матеріалу по чергово. Причому першим наносять шар хрому. Якщо реакція іде в твердофазному режимі, то хром, оскільки активність вуглецю в ньому менша, буде "витягувати" вуглець з заліза та з шару вуглецевого матеріалу, створюючи карбіди та виділяючи тепло. І лише в другу чергу утворюється евтектична матриця.

2. При реакції в газофазному режимі, якщо вуглецевий потенціал газової фази недостатній для навуглецьовування заліза до високих концентрацій

$$(P_{CO}/P_{CO_2})_{г.ф.} < (P_{CO}/P_{CO_2})_{рівн.} \quad (3.19)$$

Тоді навуглецьовування заліза підкладки відбувається до концентрацій, що відповідають активності вуглецю в карбіді.

Зниження μ_c відносно рівноважного може відбуватись за рахунок того, що реакція окислення вуглецю має меншу швидкість, ніж реакція карбідоутворення $Cr_{23}C_6$

$$W_1 = k_1 c_{1нов} S_{1нов} \frac{1}{n_1}, \quad (3.20)$$

$$W_2 = k_2 c_{2нов} S_{2нов} \frac{1}{n_2}, \quad (3.21)$$

де W_1, W_2 – швидкості реакції окислення С та карбідоутворення $Cr_{23}C_6$;

k_1, k_2 – константи швидкості цих реакцій;

$c_{1нов}, c_{2нов}$ – концентрації окислу вуглецю біля поверхні графіту (1) та біля поверхні хрому (металу);

$S_{1нов}, S_{2нов}$ – питомі поверхні порошоків графіту та хрому;

n_1, n_2 – стехіометричні коефіцієнти при компонентах С та Cr у відповідних реакціях.

Отже, при $W_1 > W_2$ - відбувається зниження вуглецевого потенціалу газової фази. Для кількісної оцінки зниження $\Delta\mu_e$ необхідно знати об'єм СО, що виділяється у фазу за реакцією $CO_2 + C = 2CO$ та об'єм CO_2 , що виділяється у фазу за реакцією утворення карбіду хрому.

k_1 - константа швидкості окислення вуглецю. Швидкість окислення графіту оцінюється за даними [26] $\approx 0,0001$ моль/хв = 0,0012 г/хв.

k_2 – константа швидкості карбідизації Cr може бути прирівняною до швидкості реакційної дифузії як її лімітуючої стадії. Для сферичної частинки потік вуглецю від зовнішньої до реакційної поверхні оцінюється таким чином:

$$P_{\partial} = -4\pi D r^2 \frac{dc}{dr}, \quad r \approx r_0, \quad C \approx C_0, \quad (3.22)$$

Швидкість дифузії

$$w_{\partial} = \frac{4\pi r_0 r}{r_0 - r} DC, \quad (3.23)$$

де r – радіус поверхні реагування металевої частинки;

r_0 – радіус металевої частинки;

c – концентрація вуглецю на поверхні частинки;

D – коефіцієнт дифузії.

Коефіцієнт реакційної дифузії вуглецю в хромі з утворенням карбідної фази дорівнює

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}} = 0.005 e^{-\frac{26100}{2 \cdot 1500}} = 8,33 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{сек.}$$

При 1500 К швидкість дифузії $w_d=0,1$ мкм/хв.

Аналіз процесів, які відбуватимуться в закритій системі “суміш (Cr+C) – метал підкладки (сталь, залізо) – газова фаза”, проводиться за такою схемою:

1. Визначається теоретична $\gamma_{теор}$ та реальна γ_p щільність реакційної суміші та за їх співвідношенням – поровий простір і кількість газової фази

$$V_n = \left(1 - \frac{\gamma_p}{\gamma_{теор}}\right) \cdot V_p.$$

2. Визначається питома поверхня порошку S_n .

3. Визначається кількість кисню у газовій фазі та адсорбованого на поверхні порошоків

$$V_{кис} = \% V_n + S_n \cdot V_k.$$

4. За даними про швидкість реакцій окислення $w_{ок}$ вуглецю та їх термодинамічну вірогідність розраховується склад газової фази і співвід-

ношення $\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$.

5. За даними про гранулометричний склад порошку, температуру процесу, коефіцієнти реакційної дифузії визначається швидкість w_d реакції карбідизації металевого порошку за формулою (3.23).

6. Визначається лімітуюча стадія процесу шляхом порівняння швидкості окислення вуглецю з швидкістю карбідизації порошоків і навугльцювання заліза.

7. Коректується реальний склад газової фази $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$ як функція часу.

8. Розраховується активність вуглецю a_c у підкладці, до якої газова фаза даного складу спроможна її навугльцювати:

$$\ln a_c = \ln K_p - \ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2}\right). \quad (3.24)$$

$$a_c = K_p \cdot \frac{(\%CO)^2}{(100 - \%CO) \cdot 100}. \quad (3.25)$$

Розрахунок $\Delta\mu_e$ для суміші Cr+C. Оболонку об'ємом $31,4 \text{ см}^3$ заповнено сумішшю “хром + вуглець (графіт)” при загальній кількості хрому 10 г, вуглецю - 1.5 г, з пористістю – 0,5. За складом газової фази кількість ки-

сню – $3,3 \text{ см}^3$. За реакціями окислення графіту утворилося $6,6 \text{ см}^3$ газової фази $\text{CO} + \text{CO}_2$. Рівноважна газова фаза при температурі більше 1000K містить в основному CO . $6,6 \text{ см}^3 = 0,0003$ моля CO .

Питома поверхня металеві фази (хрому) – $S_{\text{Cr}} = 0,075 \text{ м}^2$. Площа контактів між порошками хрому та вуглецю незначна, вона складає 1-2%. Об'єм карбідної фази через 1 хв. складає: $g_{\text{Cr}_3\text{C}_2} = S_{\text{Cr}} \cdot W_{\partial} = 0,075 \text{ м}^2 \cdot 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ м/хв}$. $g_{\text{Cr}_3\text{C}_2} = 0,0075 \cdot 10^{-6} \text{ м/хв}$. Щільність карбідної фази $\rho_{\text{Cr}_3\text{C}_2} = 6,7 \text{ г/см}^3$. Швидкість утворення маси карбідної фази -

$$m_{\text{Cr}_3\text{C}_2} = 0,0075 \cdot 10^{-6} \cdot 6700 \text{ 000} = 0,05 \text{ г./хв.}$$

З вагового балансу визначаємо кількість CO_2 , що виділяється за хвилину під час реакції $3\text{Cr} + 4\text{CO} = \text{Cr}_3\text{C}_2 + 2\text{CO}_2$. Під час реакції повинно утворитись $0,0002$ моля CO_2 .

Якщо під час реакції окислення вуглецю виділилось $0,0001$ моля CO , то утворюється $0,00005$ моля CO_2 . Тоді μ_{C} складатиме: $\mu_{\text{C}} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = 4$.

$$\Delta\mu_{\text{e}} = RT \ln\left(\frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}\right)_{\text{з.ф.}} - RT \ln\left(\frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}\right)_{\text{рівнов.}} \quad (3.26)$$

Для визначення можливості науглецьовування заліза розраховують активність вуглецю в конденсованій фазі, що відповідає даному складові газової фази, а потім порівнюють її з активністю вуглецю в аустеніті.

Газова фаза CO/CO_2 при 1300K в умовах рівноваги майже повністю складається з окислу вуглецю. За рівнянням (3.26) розраховується $a_{\text{C}} = 0,14$.

В системі при $T=1300\text{K}$ можливі процеси утворення карбідів хрому, цементиту та твердих розчинів вуглецю в металах. Активність вуглецю в карбіді Cr_{23}C_6 при 1300K дорівнює $0,09$. В цементиті вона є більшою за одиницю. В твердих розчинах коефіцієнти активності дорівнюють: в аустеніті $a_{\text{C}} = 1,2$, в розчині на основі хрому $a_{\text{C}} = 0,24$. Таким чином, вуглець може розчинятись в залізі лише до концентрації $0,03$, в хромі - до концентрації $0,05$. В процесі зв'язування в карбід всього хрому його поверхня стає пасивною, “випадає” з реакційного процесу і за наявності CO , C відбувається подальше науглецьовування заліза з швидкістю, що залежить від умов.

Висновки

1. Суміші на основі тугоплавких металів (Cr, W, Mo, V) характеризуються екзотермічністю, недостатньою для здійснення в них процесів синтезу металокарбідних матеріалів за рахунок їх власних енергетичних ресурсів і потребують зовнішнього підігріву.

2. В закритих системах на основі хрому та ванадію можливе евтектичне плавлення при підігріві до температур 1040 -1230°C.

3. Використання порошків з високою дисперсністю (менше 10мкм) підвищує термічність сумішей на 10% і більше.

4. В системі “*(металеві порошки + вуглецевий матеріал), металу підкладки та газової фази*” може відбуватися окислення металів та вуглецю, утворення газової фази з певним вуглецевим потенціалом, карбідизація металів та навуглецьовування металу підкладки. Вірогідність та масопотоки процесів залежать від термодинамічних та кінетичних факторів, зокрема від питомої площі порошків, температури підігріву, щільності суміші.

4. МЕХАНІЗМИ ПРОЦЕСІВ УТВОРЕННЯ МЕТАЛОКАРБІДНИХ МАТЕРІАЛІВ В ЕКЗОТЕРМІЧНИХ КОМПОЗИЦІЯХ

Для проектування технологічного процесу синтезу металокарбідних матеріалів або покриттів потрібні характеристики вихідних матеріалів та умов. Гранулометричні характеристики порошків, їх структура і морфологія визначаються за сертифікатами або методами кількісної металографії.

Вимірювання порошків та аналіз їх розподілу за розмірами виконуються згідно ГОСТ 23402-78, визначення форми порошкових частинок - згідно ГОСТ 25849-83. Питома поверхня визначалась методами лінійного аналізу і статистичної обробки результатів за металографічними шліфами.

Таблиця 4.1

Характеристики порошкових компонентів

Характеристики порошків	Матеріали порошків			
	Cr	W	Mo	V
Насипна щільність, г/см ³	3,57	4,1	2,86	2,7
Гранулометричний склад: середній діаметр частинок, мкм:				
300 – 400	-	-	-	23
200 - 300	5	-	50	7
100 – 200	60	-	40	40
50 – 100	25	-	10	10
20 – 50	10	-	-	9
5 – 20	8	-	-	5
1 - 5	1,5	60	-	1
< 1,0	0,5	40	-	5
Чистота, %	98,5	99,0	96,0	97,5
Питома площа ,м ² /г	0,015	5,2	0,008	0,006
Структура і морфологія порошків	Кристали компактної форми	Кристали правильної форми	Кристали з нерозвиненою пористістю	Полікристалічні утворення з відкритою пористістю

Поверхнева енергія порошків, визначена за формулою (3.16) складає для порошків хрому, молібдену та ванадію – 0,3-0,7 кДж/моль, тобто в ме-

жах 2-3%, від теплового ефекту карбідоутворення. Порошки вольфраму мають значно вищу дисперсність, їх розрахункова поверхнева енергія складає 5,0-7,0 кДж/моль. Це становить 25-30% від теплового ефекту карбідоутворення, що може дозволити зменшити температуру підігріву для ініціювання процесів синтезу.

У дослідженнях механізму синтезу металокарбідних матеріалів в екзотермічних сумішах основну увагу було приділено системі Cr-C, як найбільш перспективній з економічної та технологічної точок зору, але для перевірки методики експерименти проводились і на сумішах інших систем.

На цьому етапі насамперед визначався пріоритетний механізм металокарбідного синтезу. Розглядалися два можливі основні:

- 1) навуглецьовування порошків карбідостворюючих металів → початок реакції карбідизації → утворення поверхневих шарів з евтектичною концентрацією при одночасному підйомі температури за рахунок екзотермічного ефекту → евтектичне плавлення з утворенням металокарбідного матеріалу;
- 2) контактне плавлення залізо – вуглець → розчинення в розплаві порошків карбідостворюючих металів → утворення та кристалізація карбідів цих металів → кристалізація матриці.

Незалежні дослідження обох можливих механізмів дозволили знайти критерії, за якими можна детермінувати їх пріоритетність в реальних умовах синтезу.

В першу чергу визначається швидкість протікання основних можливих процесів: контактного плавлення між вуглецем та сталлюю підкладкою з наступним розчиненням карбідостворюючих металів, синтезом і кристалізацією металокарбідного матеріалу; твердофазного синтезу карбідів; утворення металокарбідної евтектики в режимі евтектичного плавлення. Для визначення швидкості процесу контактної взаємодії між вуглецем та підкладкою в якості джерела вуглецю було обрано сертифікований вуглецевий волокнистий матеріал (ВВМ), що має стабільні фізичні та хімічні властивості. На сталюю підкладку накладався шар ВВМ і підігрівався до температур 1000-1200°C. При температурах нижчих за 1200°C в поверхневому шарі підкладки відбувається цементація з середньою швидкістю 0,45 мм/год. При температурах вищих за 1200°C відбувається евтектичне плав-

лення Fe-C з утворенням поверхневого шару заевтектичного білого чавуну (рис.4.1,а). Цей процес відбувається зі швидкістю 0,1 - 0,15 мм/год.

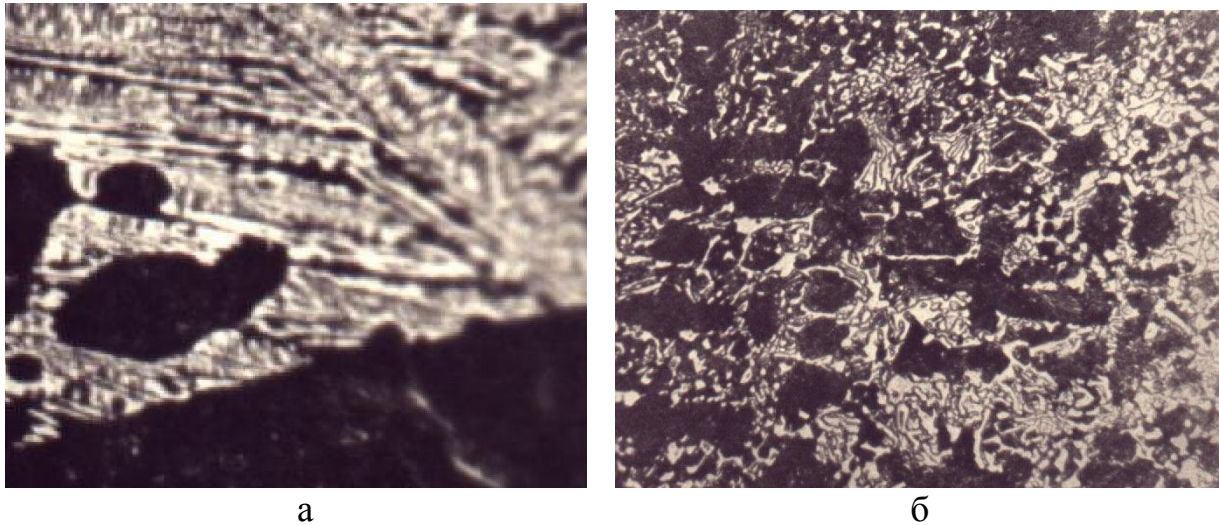


Рис. 4.1. Визначення кінетичних параметрів процесу:
а) – науглецьовування поверхні підкладки, $\times 500$;
б) - утворення хромокарбідної евтектики, $\times 300$

Швидкість утворення хромокарбідної евтектики експериментально оцінювалось за аналогічних умов. На сталю підкладку наносився шар хромового порошку та накладався шар ВВМ і зразок з такою сумішшю підігрівався за тих же температур. Швидкість утворення поверхневого шару металокарбідного матеріалу, що має структуру та фазовий склад хромокарбідної евтектики, складає 0,3 - 0,5 мм/год. Це на порядок перевищує швидкість об'ємної реакційної дифузії вуглецю в хромі з утворенням карбїду в твердофазному режимі ($0,1 - 0,6 \times 10^{-3}$ мм/хв). Це свідчить про пріоритетність механізму утворення карбїдів за схемою евтектичного плавлення.

Швидкість утворення карбїдної евтектики визначалась і в умовах, коли в якості джерела вуглецю було обрано активоване вугілля. Структуру, утворену з суміші Cr-C з вмістом вуглецю 20% в процесі евтектичного плавлення, показано на рис.4.1,б. Оціночна величина швидкості процесу синтезу за таких умов складає більше 1 мм/год. Порівняння результатів двох останніх дослідів показує, що швидкість процесу з використанням ак-

тивованого вугілля вища. Це свідчить про важливу роль газів (адсорбованого кисню) в процесах карбідизації.

Паралельно було проведено експериментальні роботи з поверхневого внутрішньоформового науглецювання та легування сталейних виливків з використанням ВВМ [126,127]. Вставки з ВВМ, шаржовані порошками Cr, Ti, V або їх феросплавами, закріплювались на внутрішній поверхні ливарної форми, в яку подавався залізовуглецевий розплав.

На сталейних виливках отримано поверхневі шари товщиною до 2-3 мм. Результати цих експериментів також свідчать про високу вірогідність протікання процесів синтезу металокарбідних матеріалів за механізмом евтектичного плавлення.

Підсумовуючи наведені вище результати можна зробити висновок, що пріоритетним механізмом утворення металокарбідного матеріалу в сумішах системи Cr-C є карбідоутворення зі стадією евтектичного плавлення.

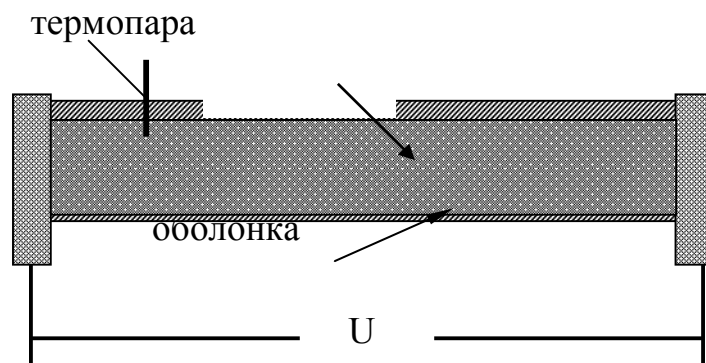
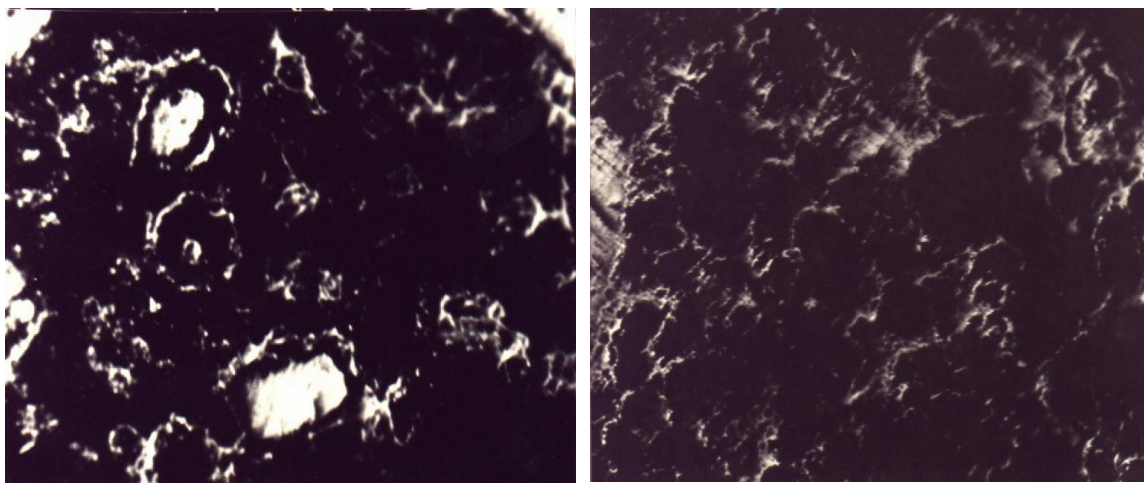


Рис. 4.2. Схема установки для синтезу металокарбідного матеріалу з електричним підігрівом та проведення термічних досліджень



а

б

Рис. 4.3. Кінетика утворення металокарбідного композиційного матеріалу в екзотермічній суміші на базі системи Cr + C:

а) – перша стадія процесу;

б) – друга стадія процесу × 300

Суттєвий вплив на напрям можливих хімічних реакцій має температурний режим процесу (див. рис.3.10): швидкість нагріву, температура та тривалість витримки, температурна однорідність системи. Для визначення впливу цих факторів виконується термічний аналіз за схемою, яка показана на рис.4.2. Експериментальна установка дозволяє регулювати температуру зовнішнього підігріву в межах до 1500°C, швидкість нагріву до 240°/хв. та необхідну витримку. Сумішами заповнювали трубчасті оболонки з сталі під певним тиском так, що пористість зразків варіювалася від 0,4 до 0,7, що дозволяло регулювати вуглецевий потенціал в системі за рахунок зміни маси кисню, який бере участь в реакції. Нагрівання проводилось шляхом пропускання струму по сталій оболонці. Температура контролювалася платино-платинородієвою термопарою і фіксувалась на термограмі.

Досліджені режими та механізми реакцій між карбідостворюючими металами Cr, V, W, Mo та вуглецем у різних формах. Кількість кисню при цьому складала 9÷13 % загального об'єму реакційної зони, вуглецевий потенціал – 0,2 ÷ 0,6. В процесі досліджень змінювались склади сумішей та умови експерименту. Систему Cr+C досліджено за умов, показаних в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Вихідні дані, умови та характеристики структур одержаних матеріалів

№ п/п	Масова частка вуглецю	Густина суміші, г/см ³	Пористість суміші	Об'ємна частка кисню, %	Приріст температури оболонки за рахунок реакції	Характеристика
1	2	3	4	5	6	
1	0,05	3,45	0,45	9	+40°	Спечений
2	0,10	2,96	0,5	9,5	+80°	структур
3	0,15	2,4	0,53	11	+100°	евтектик реагувал
4	0,2	2,2	0,56	12,2	+115	Матеріал евтектик хрому, ш до 50 мк
5	0,05	2,86	0,55	11,2	+90°	Спечений структур евтектик реагувал

1	2	3	4	5	6	
6	0,1	2,4	0,58	12,0	+130°	Матеріал евтектик хрому, ш до 40 мк
7	0,15	2,2	0,62	13,1	+280°	Матеріал
8	0,2	1,7	0,64	14,2	+300°	зерна в е

9	0,25	1,5	0,7	15,1	-20°	Утворен
---	------	-----	-----	------	------	---------

Аналіз термограм показує, що найбільше підвищення температури спостерігається на початку реакції синтезу, залежить від вмісту вуглецю та пористості (маси кисню), тепловий внесок дають реакції окислення вуглецю та карбідоутворення. Спроби синтезувати карбіди з температурами підігріву до 1000°C безуспішні: відбувається окислення порошку до оксиду Cr_2O_3 який не може за даних умов відновитися. При недостатньо високій швидкості підігрівання порошки також встигають окислитися. Для даних умов достатнім є підігрівання зі швидкістю - 240°C/хв. Після підігріву до температури 1100°C з такою швидкістю, через 5-10 хвилин витримки, спостерігався екзотермічний ефект. В інтервалі підігріву до 1000-1100°C досліджуваний процес синтезу є недостатньо стабільним, але за умов високої швидкості підігріву та високого вуглецевого потенціалу може реалізуватися.

Одержані структури проаналізовано металографічним та рентгенофазовим методами. Синтезовані матеріали містять карбідну фазу типу Cr_7C_3 і хром, які утворюють між собою евтектику. Суттєвий вплив на їх фазовий склад та структуру має тривалість структуроутворення, яку регулюють шляхом управління режимом підігрівання. На рис. 4.3 показані фотографії мікроструктур утворених матеріалів на різних стадіях цього процесу. Структура матеріалу на рис.4.3,а відповідає першій стадії процесу: нерозчинені хромові частинки, оточені кільцями карбідної евтектики, що утворилися з рідкої фази. Структура матеріалу на рис.4.3,б відповідає другій стадії: деякі частинки повністю розчинені в рідкій фазі і металокарбідний матеріал має пористу литу структуру. Залізна оболонка, в якій проводиться синтез, при цьому не науглецьована, а покрита розплавом по всій внутрішній поверхні товщиною до 0,01 мм. Такий процес визначає мікроструктуру, утворену з сумішей 1-6 (див.табл.4.2). У суміші 9 з пористістю 0,7, де підігрів здійснено до температури 1200°C, утворився сплав з мікроструктурою та складом доевтектичного білого чавуну, що свідчить про плавлення та науглецьовування сталльної оболонки. Карбідів хрому у сплаві не виявлено. Навуглецьовування заліза в цій суміші відбулося до утворення евтектики Fe-C і її евтектичного плавлення.

Таким чином, виявлена чітка залежність структури утвореного композиційного матеріалу від режиму підігрівання та витримки, що робить запропонований технологічний процес керованим. В залежності від службового призначення деталі діапазон структур синтезованого металокарбідно-

го матеріалу може змінюватись від такого, що відповідає принципу Шарпі (м'яка матриця з твердою зміцнюючою фазою) до протилежної структури (тверда матриця з м'якими включеннями).

Використання для синтезу металокарбідних матеріалів на основі системи Cr-C електричних печей опору дало результати, аналогічні отриманим з використанням електронагріву методом пропускання струму через оболонку (див. табл. 4.2). Необхідною умовою успішного синтезу є попередній розігрів печі до температури не нижче $1000\div 1100^{\circ}\text{C}$. Установка заготовок в розігріту до таких температур піч дозволяє запобігти окисленню хрому. Під час подальшого підігріву до 1200°C в сталій оболонці спостерігається контактне плавлення залізо-вуглець, утворення матриці, частка якої залежить від кінетичних факторів та вмісту вуглецю у початковій суміші. Синтезований матеріал складається з карбідної фази, яка оточена металевою матрицею. Такі експерименти проводились з використанням трьох форм вуглецю: графіту, активованого вугілля та вуглецевих волокнистих матеріалів (ВВМ). За швидкістю окислення вуглецеві матеріали розташовуються в такому порядку: *ВВМ* → *графіт* → *активоване вугілля*.

Таким чином, реалізовані процеси та утворені структури відповідають прогнозам щодо синтезу металокарбідних матеріалів у системі Cr-C-O.

При температурах підігріву нижче за 1000°C в системі переважають окислювальні процеси і синтезу металокарбідних матеріалів практично не відбувається.

При температурах підігріву вище за 1000°C утворюється матеріал на основі карбідів хрому, що має евтектичну литу структуру. Температура синтезу для утворення такої структури за рахунок екзотермічного ефекту піднімається не нижче 1700K .

Реалізація цього процесу може ускладнитися наявністю окислених порошоків хрому, оскільки їх відновлення є досить повільним процесом. На зменшення окислів хрому позитивно впливає збільшення швидкості підігріву до температур ініціювання процесів карбідоутворення, а також наявність газової фази з високим вуглецевим потенціалом.

При температурах підігріву вище за 1150°C утворений сплав містить також частку металу оболонки чи підкладки, що пояснюється розігрівом системи вище температури плавлення залізо-вуглецевої евтектики. Відбувається значне газоутворення у системі.

5. НАНЕСЕННЯ НА ДЕТАЛІ ПОКРИТТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕКЗОТЕРМІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙ

5.1. Загальні положення

Ідея використання екзотермічних сумішей в технологіях формування покриттів на деталях виникла в зв'язку з необхідністю розробки процесів, які б ґрунтувалися на простому, поширеному та універсальному обладнанні, яке є в наявності у більшості підприємств. З цією метою було проведено експериментальне випробування трьох способів нанесення на деталі металокарбідних покриттів з використанням екзотермічних композицій із порошкових та волокнистих компонентів. В якості базових вибрані бінарні системи *вуглець – карбідостворюючий метал* (Сг, V, W, Мо).

Деталі, з закріпленою на їх поверхні екзотермічною сумішшю для нанесення покриттів, нагрівались та витримувались в заданих умовах з використанням:

- а) пічного підігріву;
- б) підігріву прямим пропусканням електричного струму;
- в) підігріву струмами високої частоти (СВЧ).

Для підігріву використовувались промислові печі з максимальною температурою нагріву 1300°C і робочою камерою до 1м³ без використання вакууму або спеціальної захисної атмосфери. Нагрів електричним струмом проводився на машині для електроконтактного зварювання МП-1210. Схему нагріву показано на рис.5.1. Підігрів струмами високої частоти може бути реалізований з застосуванням високочастотного генератора ВЧГ-60/0.66 за схемою, яка показана на рис. 5.2.

Схеми укладки екзотермічних композицій для проведення процесу наведено на рис. 5.3. Деталь з нанесеною і закріпленою екзотермічною композицією подавалась в піч, яка попередньо вже розігріта до розрахункової температури підігріву. В подальшому протягом всього процесу синтезу температура всередині печі зберігалась постійною. Охолодження здійснювалось на повітрі. Для підігріву деталей з використанням СВЧ деталь-підкладку з нанесеною екзотермічною композицією встановлювали на підставці, притискали зверху і розігрівали в індукторі високочастотного генератора протягом 3-10 хвилин.

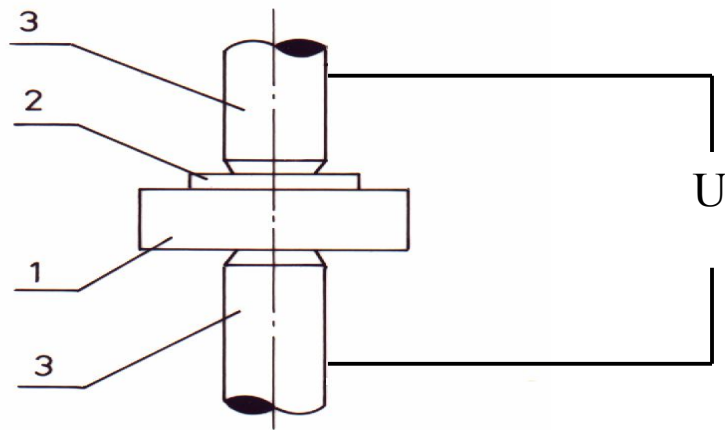


Рис.5.1. Схема електроконтактного підігріву суміші для формування металокарбідного покриття:

- 1 – підкладка;
- 2 – покриття;
- 3 - електроди

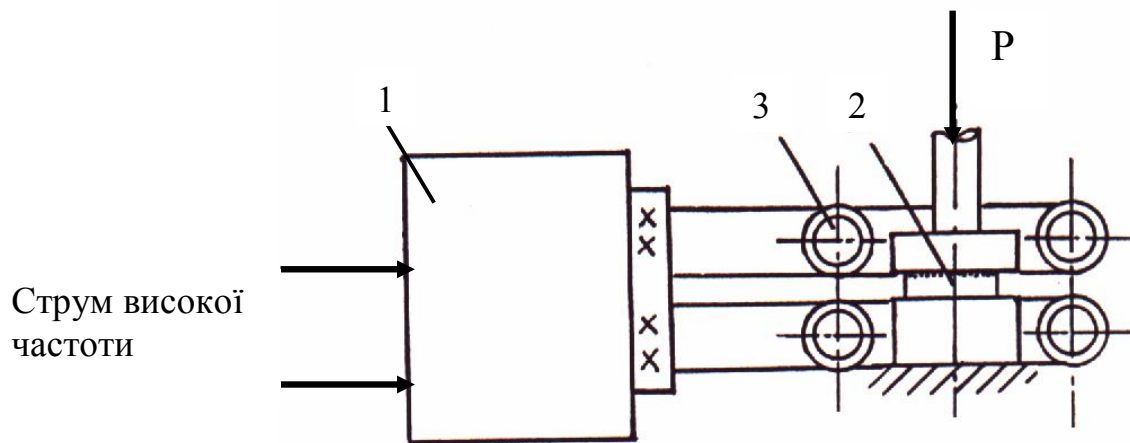
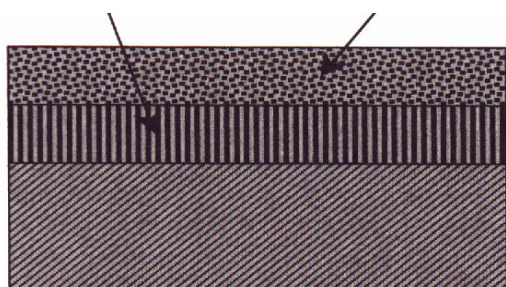


Рис.5.2. Схема підігріву суміші струмами високої частоти для формування металокарбідного покриття:

- 1 – установка;
- 2 – покриття;
- 3 - індуктор

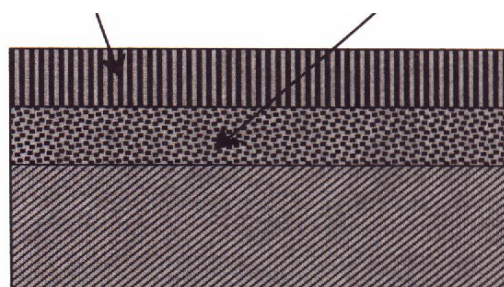
Вуглецевий матеріал Порошок



Підкладка

Схема №1 укладки шарів

Вуглецевий матеріал Порошок



Підкладка

Схема №2 укладки шарів

Рис.5.3. Схеми укладки шарів композиції

При електроконтактному підігріві на підкладку наноситься екзотермічна композиція, зразок встановлюється на електрод машини для електроконтактного зварювання і притискається верхнім електродом. Підігрів може проводитися як струмом постійної величини до досягнення необхідної температури підігріву, так і за спеціально розробленою циклограмою, що дозволяє управляти окремими стадіями синтезу. Пористість зразка оцінюється зважуванням по різниці між розрахунковою та фактичною щільністю.

За методикою, викладеною в другому розділі, обрано склад екзотермічних композицій для експериментального дослідження процесів синтезу (табл.5.1), визначено їх термодинамічні параметри і температури в реакційній зоні, що встановляться при розрахованій температурі підігріву. На основі таких даних зроблено прогноз утворюваних структур.

Таблиця 5.1

Прогноз параметрів синтезу в екзотермічних композиціях

Система	Частка вуглецю	Розмір порошку, мм	Температура синтезу, °С	Прогнозована структура покриття
1	2	3	4	5
Cr-C	0,14-0,16	0,05-0,2	1557-1600	Евтектичні покриття з структурою на основі карбідів хрому.

Продовження табл.5.1

1	2	3	4	5
V-C	0.13- 0.15	0,1-0,3	1600-1710	Частка евтектики визначається режимом підігріву.
W-C	0.25- 0.27	0,0005- 0,001	1610-1625	Карбіди твердофазного синтезу та лита матриця за участю металу підкладки
Mo-C	0,16-0,18	0,1-0,2	1450-1510	

5.2. Формування металокарбідних покриттів з екзотермічних композицій

Найбільш перспективним з точки зору технологічності для нанесення металокарбідних покриттів в умовах невеликого виробництва або ремонтної майстерні є використання пічного підігріву. Реалізація цього виду підігріву не викликає труднощів ні в технічному плані, ні в плані розповсюдження необхідного обладнання. Пічному підігріву піддано деталі з нанесеними композиціями досліджуваних систем (піч попередньо підігріта до температури T_n). Варіювались склад сумішей, температури підігріву, витримка з температурою T_n . У таблицях 5.2 - 5.3 подано умови експерименту, дані про одержані структури та опис процесів, які відбувались.

При проведенні експериментів з шаруватими сумішами (див.рис.5.3) досліджено вплив ще одного фактора: схеми нанесення шарів (схема 1 – “деталь (підкладка) – вуглецевий матеріал – порошок металу”; схема 2 – “деталь (підкладка) – порошок металу – вуглецевий матеріал”).

Попередні дослідження показали, що схема укладки композицій суттєво впливає на хід та результати процесу синтезу, змінюючи також лімітуючу стадію. В деяких конструкціях машин та апаратів виникає потреба в створенні шаруватих композицій, в яких стальна прокладка чергується з металокарбідними шарами. Використання екзотермічних сумішей різного складу та прокладок з різних марок сталі або інших залізо-вуглецевих сплавів дозволяє отримувати такі матеріали та вироби, при цьому є можливість забезпечити їх градієнтність за різними фізико-механічними властивостями (твердістю, теплопровідністю, пластичністю та ін.).

Таблиця 5.2

Результати дослідження процесу синтезу металокарбідних матеріалів
з однорідних порошкових екзотермічних сумішей

№ деталі	Система	Частка вуглецю	T, °C підігріву	Загальна характеристика процесів, що відбуваються, та одержаних структур
1	Cr-C	0,1-0,5	1000	Спечений порошок, що містить карбідну фазу
2	Cr-C	0,1-0,25	1100	Металокарбідний шар з неоднорідною пористою структурою
3	Cr-C	0,1-0,25	1200	Металокарбідний шар з литою структурою, приварений до підкладки і розбавлений її металом
4	V-C	0,1-0,5	1100	Металокарбідний шар з неоднорідною пористою структурою
5	V-C	0,1-0,25	1200	Металокарбідний шар з литою структурою, приварений до підкладки і розбавлений її металом
6	Mo-C	0,1-0,5	1000	Неоднорідний спечений шар з пористою структурою
7	Mo-C	0,1-0,5	1100	Металокарбідний шар з неоднорідною пористою структурою
8	Mo-C	0,1-0,3	1200	
9	W-C	0,2-0,5	1100	Металокарбідний шар з неоднорідною пористою структурою
10	W-C	0,2-0,4	1200	Металокарбідний шар з однорідною пористою структурою

Отримувані шари з пористою структурою на перший погляд здаються непридатними для використання. Але детальне вивчення цього питання виявляє можливість використання таких структур для подальшого формування композиційних матеріалів шляхом насичення їх, наприклад, полімерами, мастилами або спеціальними сплавами. Такі технології дозволяють об'єднати в одному процесі синтез карбідів та їх спікання з утворенням каркасної структури.

Таблиця 5.3

Результати дослідження процесу синтезу металокарбідних покриттів при укладці екзотермічних матеріалів шарами

№ деталі	Підігрів $T_{п}, ^\circ\text{C}$	Схема укладки	Частка вуглецю	Система	Загальна характеристика структури
1	1100	1,2	0,1-0,5	Cr -C	Утворення евтектичного металокарбідного шару, привареного до підкладки
2	1200	1,2	0,1-0,5	Cr-C	Утворення евтектичного металокарбідного шару, значно розбавленого металом підкладки
3	1100	1,2	0,1-0,5	V -C	Утворення евтектичного металокарбідного шару, привареного до підкладки
4	1200	1	0,1-0,5	V -C	Утворення евтектичного металокарбідного шару, значно розбавленого металом підкладки
5	1200	1	0.1-0,5	Mo-C	Утворення неоднорідного металокарбідного шару, значно розбавленого металом підкладки
6	1100	1	0,2-0,5	W-C	Утворення металокарбідного шару, привареного до підкладки
7	1200	1	0,2-0,5	W-C	Утворення металокарбідного шару, значно розбавленого металом підкладки

Аналізуючи результати реалізації процесів синтезу, можна констатувати, що при температурах підігріву нижче за 900°C інтенсивно іде процес окислення порошку металу і науглецювання поверхні сталюї підкладки. Це відбувається при довільному розташуванні шарів. При температурах 1000°C і більше відбувається карбідизація металевого порошку і контактне плавлення між вуглецем і металом підкладки з утворенням розплаву, кількість якого залежить від співвідношення між масою компонентів і їх взаємного розташування. Структура покриття у значній мірі залежить від взаємного розташування компонентів. Детальніше дослі-

дження для уточнення параметрів процесу слід проводити в межах: $T_p = 1000 - 1250$ °С; з витримкою на структуроутворення від 0,5 до 2,0 год.

5.3. Мікроструктура та характеристики синтезованих покриттів

Результати досліджень подано в таблиці 5.4. Типові мікроструктури нанесених покриттів наведено на рис. 5.4 - 5.11.

Покриття, які сформовано за розробленою методикою, мають гетерогенну структуру з різним ступенем диференційованості та неоднорідності. У їх складі - матриця (карбідна евтектика, тверді розчини на основі тугоплавких металів, заліза та легувальних додатків) і структурно вільна карбідна фаза. При введенні до складу сумішей бору додатково утворюються бориди, бороцементит, карбобориди. Їх взаємне розташування та співвідношення в поперечному перерізі залежать від складу композиції, чергування її шарів, температури підігріву, тривалості процесу. Ці ж фактори значно впливають і на характеристики фазових складових - розмір зерен, мікротвердість.

Таблиця 5.4

Дані про властивості покриттів та їх окремих складових

Режим №	Порошок	Температура підігріву, °С	Витримка	Частка вуглецю	Товщина покриття, мм	Схема шарів	Фази в структурі	Мікротвердість, ГПа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Cr	1100-1200	1 год	0,14-0,16	1,5- 2,0	2	(Cr ₇ C ₃), (Cr ₃ C ₂) Тв. розчин	8.0 - 15.5
2	Cr	1100-1200	1 год.	0,14-0,16	1,5- 2,5	1	(Cr ₃ C ₂), (Cr ₇ C ₃) Тв. розчин	10.0-15.0 4.0 - 5.0
3	V	1100-1200	1 год.	0,1-0,3	1,0- 1,3	2	(V ₂ C) Тв. розчин	13.0-16.0 4.2-7.8
4	V	1100-1200	1 год.	0,1-0,3	1,0- 1,5	1	(VC) Тв. розчин	10.0-16.0 5.0-8.0
5	W	1200-1250	1 год. 20хв.	0,25-0,27	0,5- 0,8	2	(WC) (W ₂ C) Тв. розчин	10.0-15.5

Продовження табл. 5.4

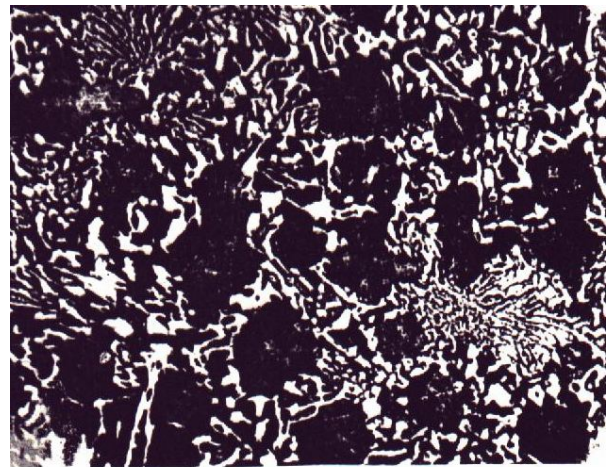
1	2	3	4	5	6	7	8	9
6	W	1200-1250	1 год. 20хв.	0,25- 0,27	Покриття не одержано			
7	Mo	1200-1250	1 год. 30хв.	0,16- 0,18	0,4-0,8	1	(Mo ₂ C) Тв. розчин	9.6-13.0 4.0 - 8.0

Дослідження мікротвердості окремих фаз покриттів на мікротвердомірі ПМТ-3 при навантаженні 0.98Н зроблено на різній глибині від поверхні і в зоні сплавлення підкладки з покриттям. Отримані результати свідчать, що залізо основи бере участь у формуванні покриття, впливаючи на характеристики як матриці, так і зміцнюючої фази, особливо в зоні, яка граничить з підкладкою. При цьому залізо утворює тверді розчини з карбідоутворюючим металом і розчиняється в карбідах. Зона його дифузійного впливу відповідає перехідній зоні зміни значень мікротвердості. Слід також відзначити, що вплив заліза значно підвищується при контакті деталі з вуглецевим матеріалом внаслідок утворення залізовуглецевої евтектики. Перехідна зона в цьому випадку значно розширюється. Структура і властивості матриці визначаються також участю заліза підкладки і ступенем проходження процесів евтектичного плавлення між основними компонентами суміші, тобто тепловиділенням у ній. Може утворитися твердий розчин чи евтектика на основі заліза або карбідоутворюючого металу. На рис. 5.4 показано структуру поверхневого шару, який нанесено за режимом 1 (табл. 5.4). Його фазовий склад - карбід C_{7}C_{3} , твердий розчин $\text{C}_{7}\text{-Fe}$. Структура є в цілому однорідною, щільною, литою, містить колонії карбідної евтектики з крупними карбідами, які оточені тонкодиференційованою евтектикою. Структура поверхневого шару, як видно з фотографії мікроструктури, складається з двох складових - карбідної фази та евтектики. Виходячи з діаграми стану $\text{C}_{7}\text{-C}$ та результатів проведеного термодинамічного аналізу реакцій, що відбуваються у суміші, можна описати механізм структуроутворення. При ізотермічній витримці зразка, нагрітого до температури 1200 - 1250 °С, відбувається реакція між вуглецем і металами: хромом та залізом. Але хром і вуглець мають безпосередній контакт, а стальна підкладка відділена прошарком хромового порошку. До того ж хром є сильнішим карбідоутворювачем, ніж залізо. Тому хром перебирає на себе

основну масу вуглецю. Очевидно, що шляхи його дифузії до металів будуть різноманітні - через газову фазу, через порошок - об'ємна та поверхнева дифузія.

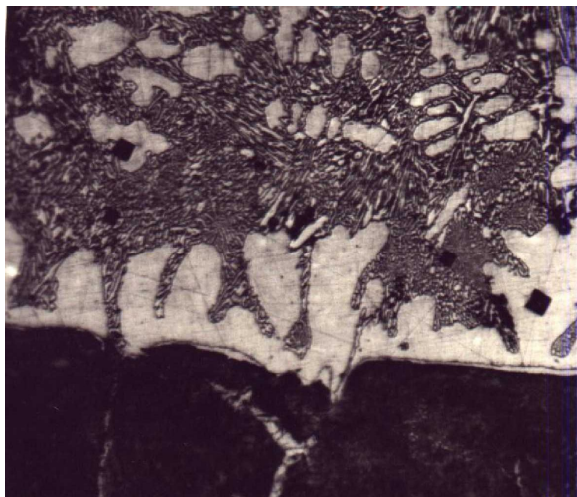


а) $\times 300$, травлення ніталем

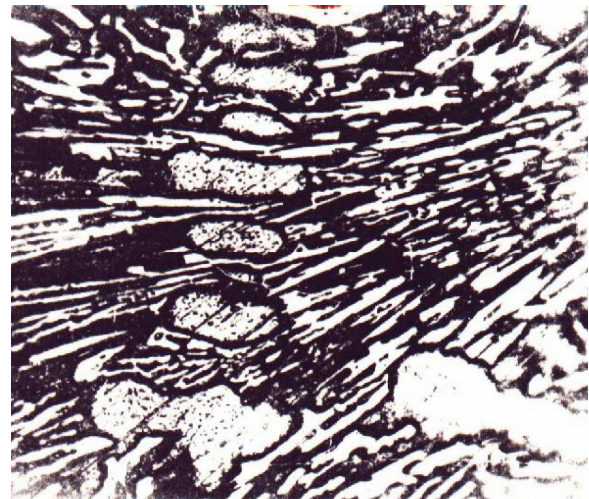


б) $\times 500$, травлення $\text{HCl} + \text{FeCl}$

Рис.5.4 Металокарбідне покриття, синтезоване з використанням суміші $\text{Cr} + \text{C}$ з підігріванням в печі. Схема нанесення - “деталь - металевий порошок - вуглецевий матеріал”.



а) $\times 300$, травлення ніталем



б) $\times 300$, травлення ніталем

Рис. 5.5 Металокарбідне покриття, синтезоване з використанням суміші $\text{Cr} + \text{C}$ з підігріванням в печі. Схема нанесення: а) - деталь - вуглецевий матеріал - металевий порошок; б) - деталь - металевий порошок - вуглецевий матеріал

В результаті розігріву порошкового шару (основної реакційної зони) внаслідок екзотермічних реакцій карбідизації та окислення вуглецю температура в ній піднімається і утворюється рідка евтектична фаза, що прискорює процеси дифузії, розчинення порошку і призводить до утворення шару з евтектичною структурою. Рідка фаза розтікається по поверхні частинок порошку під впливом поверхневого натягу. Деякий час реакційна зона буде складатися з твердо-рідкої суміші частинок порошків та евтектики. Розчинення бору призводить до утворення боридів хрому та заліза, розчинення їх в рідкій евтектичній фазі та зниження температури її плавлення. В рідкій евтектичній фазі, що містить дисперсну карбідну фазу, починається зростання останньої за механізмом *розчинення - осадження і коалесценція*. Останні порції розплавленої евтектики не встигають пройти цей процес і зберігають свою тонку будову. Кінцева структура формується після повного розчинення металевих порошків та бору. В даному випадку співвідношення між хромом та вуглецем, що вступив до реакції, близьке до стехіометричного, і залізо основи майже не бере в ньому участі. Його поверхня не підплавлена, але перехідний шар внаслідок витягування з нього вуглецю в зону, насичену хромом, є дещо розміцненим. Покриття однорідне за мікротвердістю.

Покриття, мікроструктуру якого показано на рис. 5.5, нанесено за режимом 2 (табл. 5.4). В цьому випадку за схемою укладки шарів вуглецевий матеріал контактує з підкладкою. Під час витримки при температурі 1200-1250°C паралельно ідуть два процеси - науглецьовування хромового порошку та контактне плавлення *залізо-вуглець* сталльної підкладки, причому останній процес відіграє провідну роль, і тому утворений поверхневий шар містить більшу кількість основного металу. Карбідна фаза і порошок розчиняються в цьому розплаві. Структура поверхневого шару є неоднорідною, містить дисперсну карбідну фазу Cr_3C_2 і Cr_7C_3 та дендрити твердого розчину хрому та заліза. Поверхня підкладки підплавлена, до неї прилягають великі ділянки твердого розчину Cr-Fe.

На рис. 5.6,а наведено мікроструктуру покриття на основі ванадію, яке одержано за режимом 3. Вона містить зміцнюючу карбідну фазу евтектичного типу на основі карбиду V_2C та більш м'яку білу фазу у вигляді дендритів, що містить ванадій та залізо. Можна припустити, що



а) $\times 300$, травлення ніталем



б) $\times 300$, травлення ніталем

Рис.5.6 Металокарбідні покриття, синтезовані з використанням суміші V+C з підігріванням в печі. Схема укладки: а) - деталь - вуглецевий матеріал - металевий порошок; б) - деталь - металевий порошок - вуглецевий матеріал



а) $\times 300$, травлення HCl + FeCl



б) $\times 300$, травлення HCl + FeCl

Рис. 5.7 Металокарбідні покриття, синтезовані з використанням суміші W+C з підігріванням в печі. Схема укладки: а) - деталь - металевий порошок - вуглецевий матеріал; б) - деталь - вуглецевий матеріал - металевий порошок

механізм утворення такого поверхневого шару базується на реакції між ванадієм та вуглецем, але співвідношення між ними зміщено від стехіомет-

ричного в бік більшої кількості металу, і тому покриття має доевтектичну структуру, містить м'які ділянки, в його формуванні бере участь залізо, верхній шар сталльної підкладки - підплавлений.

Поверхневий шар на рис.5.6,б, що утворено за участю ванадію, сформоване при контактному плавленні між залізом і вуглецем. Кількість ванадію в ньому є недостатньою для утворення карбідної фази на основі ванадію, і в результаті утворився легований ванадієм ледебурит. Покриття відділене від підкладки перехідною зоною, у якій концентрація вуглецю відповідає заевтектоїдній сталі, з голчастим цементитом.

На рис. 5.7,а наведено структуру поверхневого шару на основі вольфраму. Вона містить карбідну фазу WC та W_2C в матриці складу W-Fe. Поверхневий шар підкладки дещо підплавлений. Покриття відзначається високою рівномірністю по мікротвердості. Перехідний шар має структуру, близьку до евтектоїдної сталі. Це свідчить про науглецьовування поверхневого шару підкладки, хоча основна реакція відбувається у металевому шарі порошку вольфраму.

За режимом б покриття практично не сформувалось. Відбулось лише науглецьовування поверхневого шару підкладки. Вірогідним є припущення, що при контактному плавленні Fe-C температура у реакційній зоні не піднімається і є недостатньою для розчинення вольфраму в залізовуглецевому розплаві і утворення карбідної фази на його основі.

Покриття на рис. 5.7,б утворене на основі молібдену. Воно характеризується найбільшою нерівномірністю серед одержаних структур. Малоімовірним є утворення у цій системі евтектики Mo-Mo₂C, але в процесі формування поверхневого шару бере участь рідка залізовуглецева фаза. Аналіз структури показує, що її кристалізація відбувається останньою, а температура плавлення менша за температуру плавлення твердих розчинів на основі Mo. Можливо, це евтектична складова Fe-Mo-C, але склад її не досліджувався. Твердий розчин має форму великих дендритів, зорієнтованих поперек зміцненого шару.

Одержані результати якісно підтверджують справедливість прийнятої для розрахунків моделі процесу, яка враховує стадію евтектичного плавлення, причому її вірогідність визначається величиною тепловиділення в суміші. Утворення науглецьованого шару з евтектичною концентрацією на поверхні частинки порошку призводить до її плав-

лення і подальшого розчинення частинок у рідкій евтектичній фазі з утворенням покриття евтектичної структури.

Аналіз структури та властивостей отриманих поверхневих шарів покриттів показав, що найбільш перспективними для нанесення покриттів за розробленою методикою з використанням екзотермічних сумішей є системи на основі хрому. Використання сумішей з молібденом та ванадієм не дозволило одержати стабільні результати, отримати шари з рівномірною структурою. З урахуванням дефіцитності та високої вартості, синтез поверхневих шарів на основі молібдену та ванадію вести не доцільно. Суміші з вольфрамом теж мають високу собівартість, але вони дозволяють отримати поверхневі шари з рівномірною структурою, що характеризуються високою твердістю, що дозволяє рекомендувати їх для виготовлення комбінованого металорізального інструменту.

5. 4. Багатокомпонентні покриття

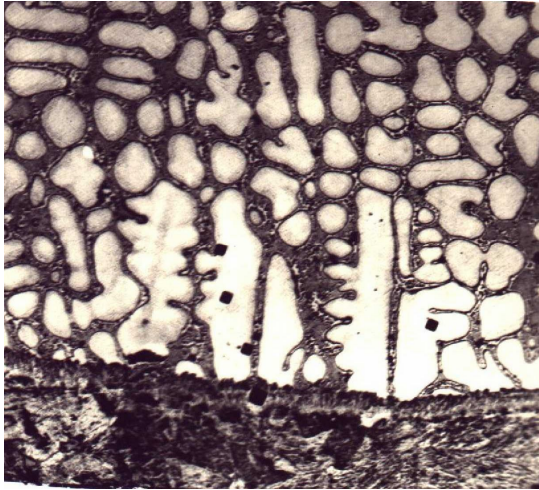
Недоліком синтезованих покриттів на основі карбідів хрому є дещо груба структура та наявність перехідної зони з великим градієнтом по твердості. Такі особливості структури роблять утворений поверхневий шар чутливим до температурних перепадів та ударно-вібраційних режимів роботи. З метою дослідження можливості подрібнення структури покриття та утворення перехідної зони з плавним переходом до підкладки по мікротвердості проведено експериментальні роботи формування покриттів в системах Сг-С-В та Сг-Fe-С-В, в сумішах, складу:

- | | |
|------------------------------|------------------------------|
| 1) Сг - 70 - 85% ; | 2) (Fe-Сг) - 70 - 85%: |
| С - 10 - 20% ; | С - 10 - 20 %: |
| В ₄ С - 2 - 10 %. | В ₄ С - 2 - 10 %. |

Для проведення робіт використовувався маловуглецевий ферохром зі вмістом Сг - 70%.

На рис. 5.8 - 5.9 подано структури покриттів, що сформовані з використанням сумішей системи Сг-Fe-С-В за різними схемами укладки шарів. Покриття на рис. 5.8,а має структуру на основі бороцементиту, легованого хромом, оточеного карбідною фазою. Покриття на рис. 5.8,б має структуру дисперсної евтектики на основі карбідної та карбоборідної фаз, на рис.5.9 – покриття, розбавлене металом підкладки, яке містить великі дендрити твердого розчину на основі металу підкладки. Механізм формуван-

ня покриттів уявляється різним, що пояснюється різними схемами укладки шарів сумішей і відсотком попадання в них заліза. Початок утворення зміцнюючої фази характеризується збільшенням тепловиділення в суміші. При цьому утворюються структури, що відповідають принципу Шарпі-Бочвара.



а) $\times 300$, травлення ніталем



б) $\times 300$, травлення ніталем

Рис.5.8 Композиційні покриття, синтезовані з використанням суміші (Cr+V) +C з підігріванням в печі. Схема укладки: а) - деталь – суміш (Cr+V) - вуглецевий матеріал; б) - деталь - вуглецевий матеріал - суміш (Cr+V)

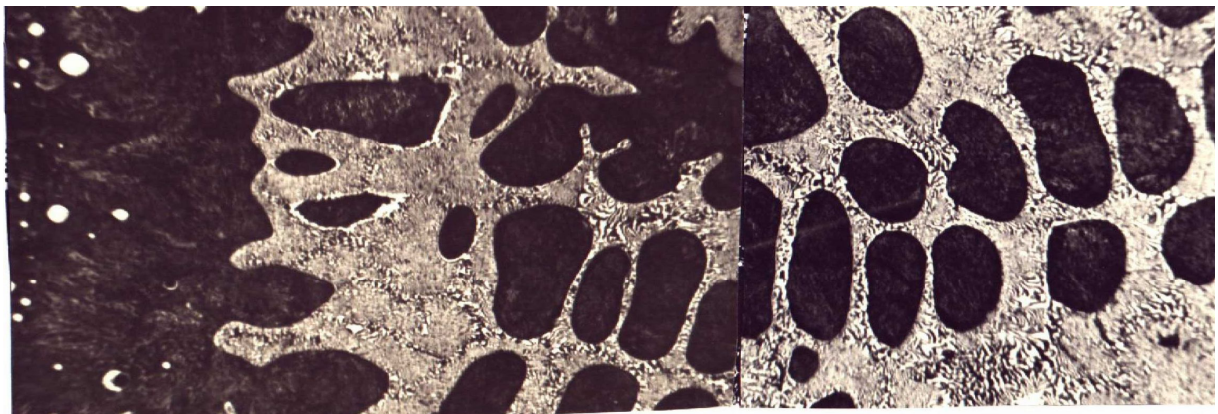


Рис. 5.9 Композиційне покриття, синтезоване з використанням суміші (Cr+V) +C з підігріванням в печі. Схема нанесення: - деталь - вуглецевий матеріал - суміш (Cr+V). $\times 300$, травлення ніталем

Покриття наносилось в умовах пічного нагріву при температурах 1000 - 1100°C. Твердість покриттів HRC 64 - 67, товщина 1-3 мм.

На рис. 5.10 показано структури покриттів, які одержано на поверхні підкладок з сумішами, підданими електроконтактному нагріву. На рис. 5.10,а - покриття на основі вольфраму, на рис. 5.10,б - на основі ванадію. Температури, які розвиваються при цьому процесі, перевищують температури плавлення евтектик. Тому механізм формування таких шарів полягає в тому, що розплавляється поверхня підкладки і утворює рідку ванну, в якій розчиняються компоненти суміші. В рідині вони реагують між собою з великою швидкістю, утворюючи карбідну фазу у матриці твердого розчину на основі заліза. Твердість отриманих покриттів - HRC 68 -71. Недоліком цього методу є те, що на звичайному обладнанні можна наносити шари лише невеликого розміру, який залежить від площі електроду. Тому для обробки великих деталей і зі складною формою необхідне спеціальне обладнання.

На рис.5.11 показано структуру покриття, нанесеного з використанням СВЧ. Збільшення витримки під нагрівом для структуроутворення веде до значного росту карбідів. Окремі карбіди хрому виростають до 100 мкм у матриці з твердого розчину заліза - хрому та дисперсної карбідної фази. Покриття містить також пори і дефекти.

Результати вимірювання мікротвердості сформованих покриттів на приладі ПМТ-3 показано на рис. 5.12 - 5.19. Дисперсія значень мікротвердості фазових складових пояснюється як похибками вимірювань, що викликані різною просторовою орієнтацією ґратки карбідів та розмірами їх зерен, так і неоднорідністю їх складу, обумовленою наявністю різної концентрації заліза підкладки, яка змінюється по глибині покриття. Для покриттів, які сформовано за різними схемами укладки шарів, характер розподілу значень мікротвердості по глибині відрізняється.

На рис. 5.13 показано розподіл значень мікротвердості для покриття системи Cr - C при чергуванні шарів суміші: *деталь - металевий порошок - вуглецевий матеріал*. Мікроструктура покриття, яку показано на рис. 5.4, більш однорідна, ніж на рис. 5.5, і про це також свідчать результати замірів мікротвердості. Покриття має дещо більший діапазон значень мікротвердості карбідної фази (8.0 - 15.5 ГПа) і не дозволяє однозначно розділити карбідну фазу від матриці. Максимальна мікротвердість має значення 14.0 - 15.0 Гпа; в перехідній зоні товщиною 0.1-0.2 мм мікротвердість падає від

значень 10.0-13.0 до 5.0 - 4.0 ГПа. Мікротвердість зменшується з наближенням від центральної частини до перехідної зони і незначно - з наближенням до поверхні покриття.

На рис. 5.12 наведено мікротвердість фазових складових покриття системи Cr - C, яке утворено за схемою деталь - вуглецевий матеріал - металевий порошок. Покриття має неоднорідну структуру з ділянками карбідної фази, дендритами твердого розчину та перехідною зоною товщиною 0.2 - 0.3 мм, мікротвердість матричної фази в ній змінюється від значень 5.0 - 5.5 ГПа до 4.0 - 4.3 ГПа. Максимальні значення мікротвердості зміцнюючої карбідної фази - 14.5 - 15.0 ГПа - відповідають товщині покриття 0.4 - 1.0 мм. З наближенням до зони приплавлення з підкладкою і ближче до поверхні покриття вони зменшуються до 12.5 - 13.5 ГПа. В цілому по глибині покриття мікротвердість змінюється від 10.5 до 15.0 ГПа.

Така схема зміни мікротвердості характерна і для покриттів всіх систем. Показано, що оптимальні умови їх формування існують у тій частині шару, де співвідношення між компонентами відповідає стехіометричному і відбувається утворення карбідної фази у максимальній кількості. Для схеми укладки з контактом між деталлю та металевим порошком - це віддалена та центральна частина шару порошку, для схеми укладки з контактом вуглецевого матеріалу і деталі у віддалених шарах відчувається нестача вуглецю. Ближче до металу підкладки мікротвердість падає.

Покриття на основі системи V-C в різних схемах формування (рис.5.14 – 5.15) мають структуру з нерівномірним розподілом по об'єму карбідної фази. Дисперсія вимірної мікротвердості значна. При формуванні покриття за схемою укладки, в якій деталь контактує з шаром вуглецевого матеріалу, цей полігон розсіювання складає 10,0 – 16,0 ГПа, а при схемі укладки *деталь - металевий порошок* – 13,0 – 16,0 ГПа. Покриття утворює перехідну зону товщиною 0,15 - 0,25 мм, де мікротвердість матриці змінюється від 6,0 – 5,0 ГПа до 4,0 – 4,2 ГПа. Поблизу перехідної зони відбувається значне падіння мікротвердості карбідної фази.

Однорідним за мікротвердістю є покриття системи W-C (рис.5.16). Воно, як було показано розрахунками в розділі 2, утворюється без наявності рідкої евтектичної фази. Виділення окремих фазових складових при вимірюваннях твердості в даному випадку теж пов'язано з певними труднощами внаслідок їх високої дисперсності. Тому виміряні значення мікротвердості мають досить великий розкид: від 10,0 до 15,0 ГПа.

Отримані результати свідчать, що залізо підкладки бере участь у формуванні покриття, впливаючи на характеристики як матриці, так і зміцнюючої фази, особливо у зоні, яка граничить з підкладкою. Воно утворює тверді розчини з карбідоутворюючим металом і розчиняється в карбідах. Зона його дифузійного впливу відповідає перехідній зоні зміни значень мікротвердості. Відзначимо, що вплив заліза більший у випадку застосування схеми укладки шарів з контактом деталі та вуглецевого матеріалу. Внаслідок утворюється залізовуглецева евтектика і тому перехідна зона ширша.

Покриття на основі молібдену (рис.5.17) є за своєю структурою найбільш неоднорідним серед сформованих покриттів, його виміряна максимальна мікротвердість складає лише 13 ГПа, а мінімальна – 4-5ГПа.

На рисунках 5.18 та 5.19 показано розподіл значень мікротвердості для покриттів систем Cr-Fe-C-V та Cr-C-V. Покриття мають в своєму складі окрім карбідів хрому бориди, цементит та складні евтектики. Покриття є переважно евтектичним, високодисперсним, причому повністю евтектичне покриття має мікротвердість 14-16 ГПа.

Таблиця 5.5

Мікротвердість та твердість металокарбідних покриттів

Склад	V - C		Cr - C		W - C		Mo - C	
	карбідна фаза	матриця	карбідна фаза	матриця	карбідна фаза	матриця	карбідна фаза	матриця
H ₁₀₀ , ГП	10 -16,0	4,0-6,0	8,0-15,5	4,0-5,0	10-15,0	~6,0	9,0-5.0	4,5-7,0
HRC	66-69		64 - 68		68-70		63 - 66	

5.5. Механізм синтезу композиційного евтектичного матеріалу

Проведені дослідження дозволили вивчити механізм процесів, які відбуваються під час синтезу композиційного металокарбідного матеріалу. Розглянемо дію цього механізму на прикладі формування покриття на основі карбідів хрому.

За нашими уявленнями механізм синтезу карбідів у системі залежить від умов реалізації, що характеризуються термодинамічними та кінетичними параметрами і протікання з таких процесів: окислення вуглецю та утворення окислу вуглецю; карбідизація поверхні порошку хрому і науглецювання поверхні металу підкладки з виділенням двоокису вуглецю. Від співвідношення швидкостей цих процесів та масопотоків (в основному вуглецю) залежить склад газової фази, її науглецююча спроможність і швидкість процесів синтезу.

Для одержання сплавів з евтектичною структурою необхідно направити процес науглецювання та карбідизації металевих частинок до концентрації, що відповідає евтектиці Cr + Cr₂₃C₆ з утворенням карбідної евтектики, розчинення в ній металу та легуючих елементів і утворення шару з необхідною структурою.

Тому перший етап розрахунків полягає у визначенні тепловиділення в системі Cr-C в залежності від співвідношення між компонентами і необхідної температури зовнішнього підігріву для забезпечення утворення рідкої евтектики. На другому етапі визначається вірогідність утворення карбідної евтектики в умовах карбідизації окремих металевих частинок з врахуванням тепловідводу з реакційної зони всередину частинки і в оточуюче середовище.

В першому наближенні частинку металевого порошку вважають сферичною. При більш точних розрахунках необхідно враховувати коефі-

цієнт форми, характер відкритої пористості, наявність дефектів та інші фактори, які впливають на величину поверхневої енергії, тобто вносять в систему додаткову енергію[122,123].

На рис. 5.20 показана схема науглецьовування частинки металевого порошку. Вуглець в тіло частинки може поступати в результаті поверхневої дифузії або із газової фази, у складі окислу вуглецю. Дифузія вуглецю відбувається через прошарок карбіду хрому, що утворюється. Якщо прошарок щільний, безпористий, реакція карбідизації проходить по поверхні розділу між металом і карбідом, яка є реакційною поверхнею [124].

В частинці іде процес реакційної дифузії, яка і є контролюючим процесом, згідно теорії К.Вагнера. Це означає, що карбідна фаза створюється рівно настільки, скільки речовини завдяки дифузії встигне піти в іншу фазу. Внаслідок цього, на границях фаз підтримується постійна концентрація.

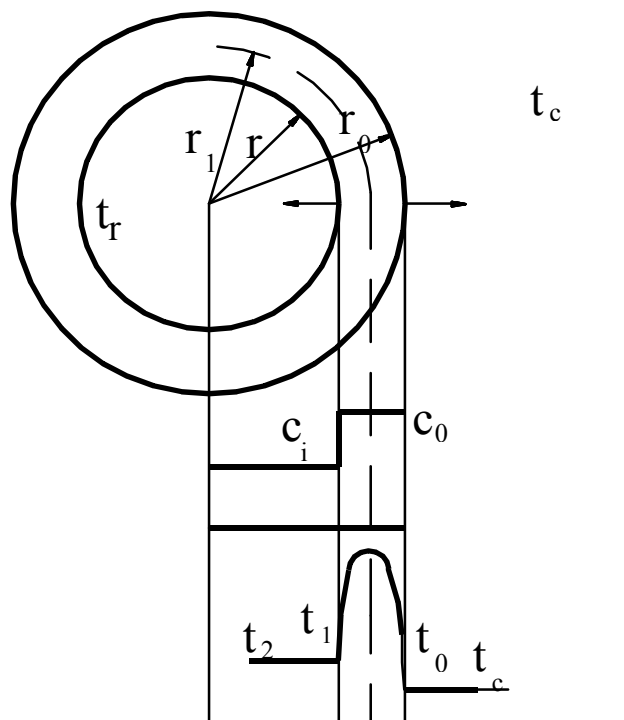


Рис. 5.20. Схема розподілу концентрацій та температурного поля при науглецьовуванні металеві частинки:

- r_0 – початковий радіус частинки;
- r - радіус частинки, яка ще не прореагувала;
- c, c_0 - концентрація вуглецю всередині частинки та в карбідному шарі;

r_1 - радіус ізотермічної поверхні, де температура максимальна;
 t_0 - температура на зовнішній поверхні частинки;
 t_c - температура оточуючого середовища;
 t_2 - температура всередині частинки;
 t_1 - температура на реакційній поверхні.

Можливі два випадки:

В першому (простішому) випадку кількість вуглецю поблизу границі між металевою частинкою та карбідним шаром така, що його концентрація досягає одиниці.

Для сферичної частинки швидкість дифузії дорівнює

$$W = \frac{4\pi r_o r}{r_o - r} D(C_o - C_i), \quad (5.1)$$

де C_o та C_i - концентрації до і після дифузії,
 D - коефіцієнт дифузії.

Швидкість хімічної реакції

$$\frac{r_o r}{r_o - r} D(C_o - C_i) = Ar^2 (C_i - C_i^0), \quad (5.2)$$

де C_i^0 - початкова концентрація вуглецю всередині частинки (при $t=0$).

В цих рівняннях невідомим є середній радіус частинки, яка ще не прореагувала r . Цей радіус визначає товщину поверхневого кульового шару, який утворюється за одиницю часу, та швидкість пересування внутрішньої границі карбідного шару, $dr/d\tau$. Загальна швидкість процесу карбідизації (w) пропорційна зміні об'єму твердого реагенту за одиницю часу.

$$w = -\gamma_0 \frac{dV}{d\tau}, \quad (5.3)$$

де γ_0 - кількість молей в одиниці об'єму.

Для сферичної частинки ступінь перетворення α визначається за формулою:

$$\alpha = 1 - (r/r_o)^3. \quad (5.4)$$

На основі даних модельних уявлень знаходимо швидкість перетворення $\frac{d\alpha}{d\tau}$.

Швидкість пересування реакційної поверхні вглиб частинки $dr/d\tau$ розраховується за рівнянням Фіка

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}. \quad (5.5)$$

Запишемо початкові умови: $C_o = 0$, $C(0, t) = C_i$, $C(r, t) = C_\kappa$

де C_o - концентрація вуглецю в тілі частинки, $C(0, t)$ - концентрація вуглецю поблизу частинки, $C(r, t) = C_\kappa$ - концентрація вуглецю в карбідному шарі, постійна.

Розв'язок будемо шукати у вигляді

$$C(r, t) = C_o + (C_i - C_o) \operatorname{erfc} \frac{r}{2\sqrt{Dt}}. \quad (5.6)$$

Підставляючи граничні умови, отримуємо

$$C_\kappa = C_i \operatorname{erfc} \frac{r}{2\sqrt{Dt}}, \quad (5.7)$$

де $\operatorname{erfc} z = 1 - \operatorname{erf} z$, $\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\mu^2} d\mu$, $z = \frac{r}{2\sqrt{Dt}}$.

Розв'язання цих рівнянь відносно r визначає його як функцію часу та коефіцієнта дифузії, який в свою чергу залежить від температури.

5.6. Розрахунок процесів карбідизації хрому

За розрахунками, наведеними в розділі 2, показано що для карбідизації порошоків розміром 40 - 60 мкм потрібно 3-4 хвилини, якщо карбідизація іде рівномірно по всій поверхні. Експериментальні дані показують, що швидкість навуглецьовування в сумішах Ст-С дорівнює 1.2 - 1.5 мкм/хв.

Це означає, що швидкість процесу контролюється ще й іншими процесами, серед яких може бути процес утворення окислу вуглецю і підвід його до реакційної поверхні металевих частинок.

Загальний процес синтезу металокарбідного шару можливо моделювати як такий, що складається з етапів:

1. Взаємодія вуглецевих компонентів та кисню з утворенням окислу вуглецю.
2. Дисоціація окислу вуглецю CO на поверхні металу з виділенням атомарного вуглецю.

3. Дифузія вуглецю в металеві порошоків, їх карбідизація і розігрів поверхневого шару.

4. При евтектичній концентрації в поверхневому шарі і підвищенні температури до температури плавлення евтектики відбувається утворення рідкої евтектичної фази.

5. В евтектиці розчиняються металеві частинки і легуючі домішки, які знижують температуру плавлення евтектики і не дозволяють рідині одразу ж твердіти.

Процес карбідизації та розчинення частинок різного розміру відбуваються з різною швидкістю, з дрібних частинок утворюється евтектичний сплав в першу чергу. Карбіди, що утворились раніше, встигають вирости. Тому нерівномірність карбідної фази залежить, крім іншого, і від співвідношення між крупними та дрібними фракціями шихти.

Висновки

1. Суміші на основі тугоплавких металів (Cr, W, Mo, V) характеризуються екзотермічним ефектом, недостатнім для здійснення в них процесів синтезу металокарбідних матеріалів за рахунок їх власних енергетичних ресурсів і потребують для цього підігріву.

2. В екзотермічних сумішах на основі хрому та ванадію можливе евтектичне плавлення при підігріві до 1100 - 1150°C. Використання порошоків з високою дисперсністю (менше 10 мкм) підвищує термічність (теплотворність) суміші на 25% і більше.

3. В системі “суміш (металевий порошок + вуглецевий матеріал) + метал підкладки + газова фаза” можуть проходити процеси окислення металів та вуглецю, утворення газової фази з певним вуглецевим потенціалом, карбідизація металів та науглецьовування металу підкладки. Термодинамічна вірогідність та кінетика процесів залежать від питомої поверхні порошоків, температури підігріву, вуглецевого потенціалу та складу системи.

6 ПРОВЕДЕННЯ ТРИБОТЕХНІЧНИХ ВИПРОБУВАНЬ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

6.1. Вибір та обґрунтування методики випробувань

Під час триботехнічних випробувань матеріалів, які призначені для роботи в умовах тертя ковзання та зношування, визначаються такі характеристики:

- коефіцієнти тертя спокою в залежності від умов навантаження та умов середовища;
- коефіцієнти тертя ковзання в залежності від параметрів руху, умов середовища в зоні трибоконтракту;
- зносостійкість для заданих або екстремальних умов роботи.

6.1.1. Методика та визначення коефіцієнтів тертя спокою

Вибір або синтез матеріалів триботехнічних пар для використання в приводах технологічних машин відіграє важливу роль не тільки з погляду мінімізації енергетичних втрат і зносу, але і як важливий фактор забезпечення стійкого руху без автоколивань. Це особливо актуально для механізмів з широким діапазоном робочих швидкостей, для запуску під навантаженням та з високими вимогами до плавності та точності переміщень. Для таких механізмів важливо мати малі коефіцієнти тертя з оптимальними характеристиками. Особливо жорсткі вимоги пред'являються до характеристик тертя у напрямних металорізальних верстатів, розподільних пар гідромоторів та інших точних механізмів, що працюють в умовах малих швидкостей переміщення, де зазвичай виникають автоколивання. Рядом дослідників установлено, що причиною виникнення автоколивань у механізмах з парами ковзання є нелінійність їх характеристик тертя. Для різних пар матеріалів і режимів тертя, параметрів приводу виявлені дуже різноманітні закони зміни коефіцієнта тертя від тривалості нерухомого контакту, швидкості ковзання, виду і складу мастила та ін. Як правило, для кожної конструкції і поєднання матеріалів пари тертя необхідно на етапі дослідного конструювання експериментально визначити можливість реалізації варіанта проектного рішення і вносити необхідні корективи.

У даній роботі запропоновані методика і результати експериментального визначення залежності сили тертя спокою від різних факторів. Визначити статичні характеристики тертя (тертя спокою) дозволяє використання спеціальної установки (рис.6.1), що складається з регульованого приводу і досліджуваної пари тертя. Привід дозволяє одержувати стабільні швидкості в діапазоні від $V=0.005 \cdot 10^{-2}$ м/с до $V=1 \cdot 10^{-2}$ м/с. Досліджувана пара те-

ртя виконана у вигляді товстостінної втулки з композиційного матеріалу і сталевого циліндричного повзуна, що переміщається в ній.

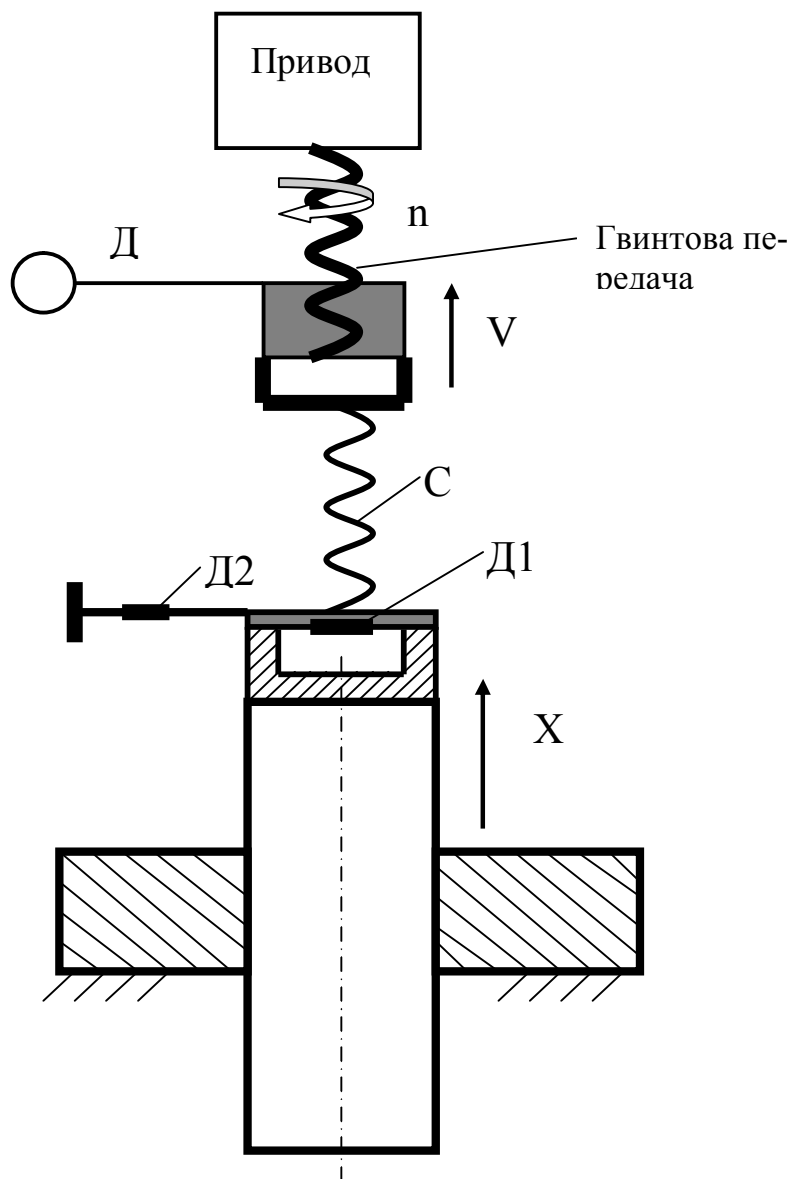


Рис.6.1. Установка для експериментального визначення коефіцієнтів тертя спокою

Експерименти проводилися за наявності постійного натягу порядку 2 мкм при шорсткості поверхонь $Ra < 0,03$ мкм. Передача руху від приводу на повзун відбувається через пружний зв'язок із жорсткістю $C = 640000$ Н/м. Тангенціальна сила, що прикладається до повзуна уздовж його осі, формувалася в пружному зв'язку шляхом його деформації приводом зі швидкістю V і дорівнює:

$$P=C(Vt - X),$$

де X - переміщення повзуна,
 t - незалежний час.

Установка оснащена давачем Д1 сили P , переміщення Д2, швидкості Д. Така схема з парюю тертя - товстостінна втулка— циліндричний повзун - являє собою систему з одним ступенем вільності, де нормальні переміщення повзуна стосовно фрикційного контакту поверхонь малоїмовірні.

Вимірювання сили тертя спокою виконувалися в умовах руху із самозбудними релаксаційними коливаннями. При цьому вивчався вплив похідної dP/dt від сили, що зрушує, та тривалості витримки нерухомого контакту перед стартом повзуна на силу тертя спокою.

На рис.6.2 показаний приклад типової осцилограми руху з релаксаційними коливаннями. На осцилограмі добре видно періоди відносного спокою, коли швидкість руху $dx/dt=0$ в період руху (стрибка). У період спокою рушійна сила P росте пропорційно швидкості V , що задається приводом, а сила тертя виявляється як реакція на цю силу. У цей період фактична міцність фрикційних зв'язків, що утворилися, вище сили тертя, яка фіксується давачем. І тільки в момент зрушення з місця рушійна сила дорівнює силі тертя зрушення з місця, що звичайно і називають силою тертя спокою.

На рис.6.3 показані приклади осцилограм руху повзуна з різними швидкостями наростання рушійної сили. Умовою початку руху повзуна є рівність рушійної P і сили тертя F . Тому за значенням зрушуючої сили визначають силу тертя спокою. Для вивчення факторів, що впливають на

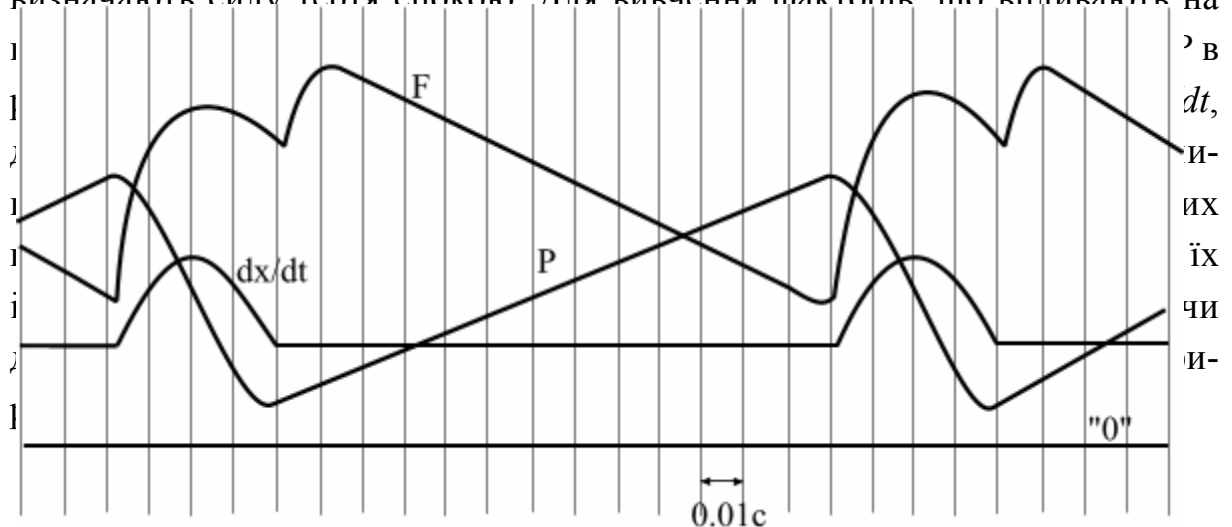
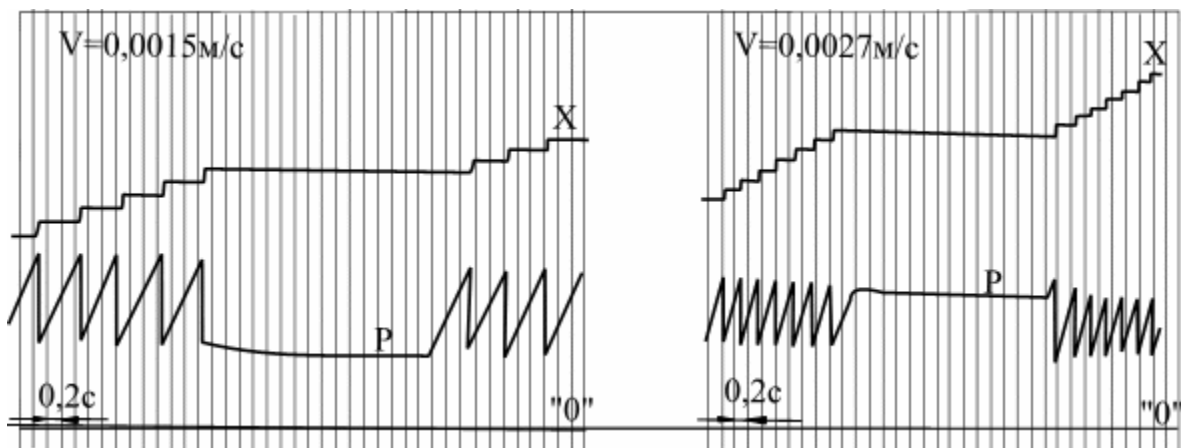


Рис.6.2. Приклад типової осцилограми руху з релаксаційними коливаннями

Рис.6.3. Приклади осцилограм руху повзуна з різними швидкостями наростання рушійної сили

Для визначення залежності сили тертя спокою від різних факторів виконувалися досліди по визначенню впливу величини рушійної сили при витримці фрикційних поверхонь у нерухомому контакті, на силу тертя спокою в 1-му стрибку, впливу напрямку руху перед витримкою, а також характеру установчих переміщень повзуна перед початком експериментів. Установлено, що перераховані вище фактори не мають істотного впливу на формування фрикційних зв'язків і величину сили тертя спокою. Виклю-



ченням є випадки, коли фрикційний контакт навантажувався рушійною силою, яка майже забезпечувала зрушення та втримувався в такому стані певний час. В цьому випадку тертя спокою має величину, що перевищує його значення за інших умов. Слід зазначити, що при цьому істотний вплив на силу тертя спокою має ступінь близькості рушійної сили до сили тертя спокою. Очевидно, що збільшення міцності фрикційних зв'язків є наслідком їх упорядкування в процесі попереднього мікрозсуву, характерного для подібних пар тертя.

Для виключення впливу положення повзуна у втулці і можливої нерівномірності зносу третьових поверхонь експеримент проводився для кожної швидкості декілька разів по всій довжині повзуна. Стабільність одержуваних результатів на всіх ділянках повзуна була підставою їхньої вірогідності. Для обробки результатів широко використовувалися методи теорії імовірностей і математичної статистики. Установлено, що всі параметри

характеристик сил тертя в партії експериментів досить добре підпадають під закони нормального розподілення.

Серією експериментів із сухим тертям отримана характеристика тертя спокою для пари сталь – композиційний чавун (рис.6.4). Вплив тривалості нерухомого контакту на тертя спокою в цій серії експериментів не виявлено. Експериментальні дослідження процесів ковзання зі змащенням проводилися з використанням олив І-20, Ткп-22, АМГ-10. Якісної різниці між характеристиками тертя при змащенні різними оливами не виявлено. На рис.6.3 показані приклади осцилограм повільних переміщень при змащенні оливою марки Ткп-22 якщо привід подачі забезпечував швидкість $V = 0,004$ м/с. Перший стрибок на осцилограмі відбувається при рушійній силі, яка значно перевищує її значення в наступних стрибках. Після декількох стрибків сила тертя спокою поступово зменшується, а потім стабілізується і залишається постійною. Осцилограми показали залежність різниці між силою тертя спокою в 1-му стрибку й у сталих коливаннях, а також залежність сили тертя спокою в сталих коливаннях від величини швидкості V .

Це є наслідком залежності сили тертя спокою від двох основних факторів: тривалості нерухомого контакту (сила тертя спокою в 1-му стрибку більша, ніж у наступних) і швидкості тангенціального навантаження (сила тертя спокою в сталих коливаннях неоднакова для різних швидкостей V).

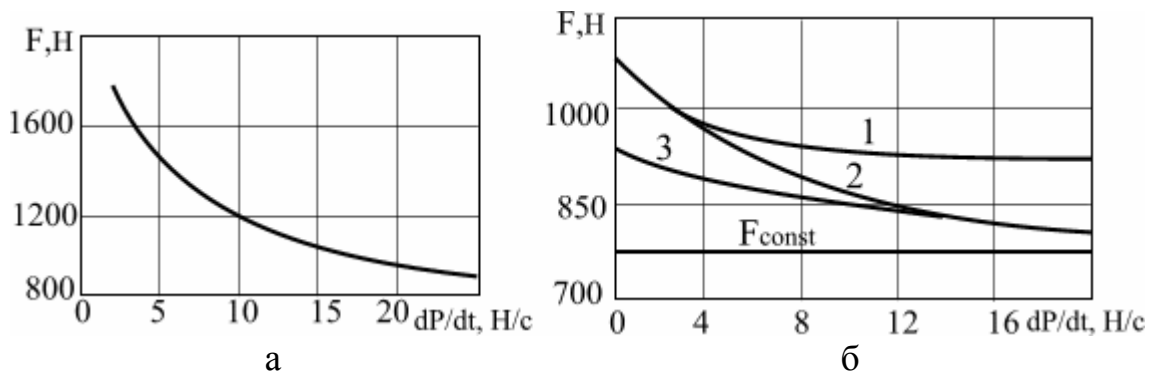
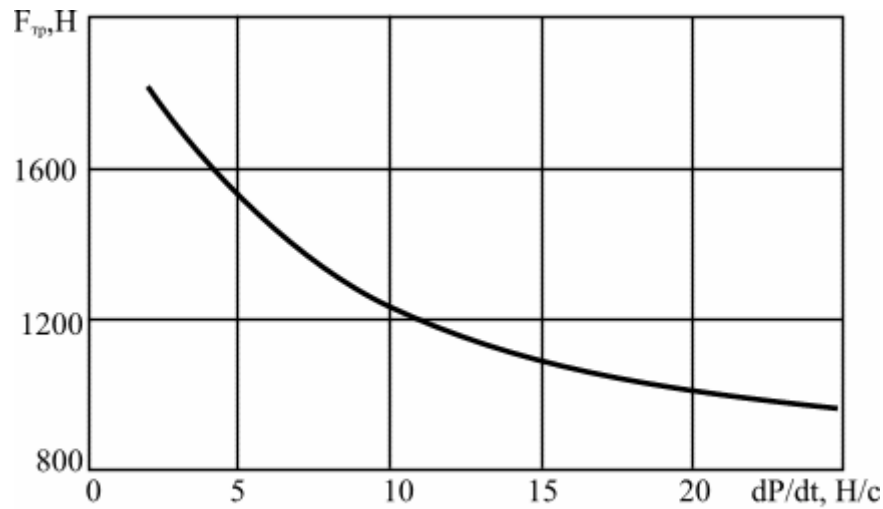
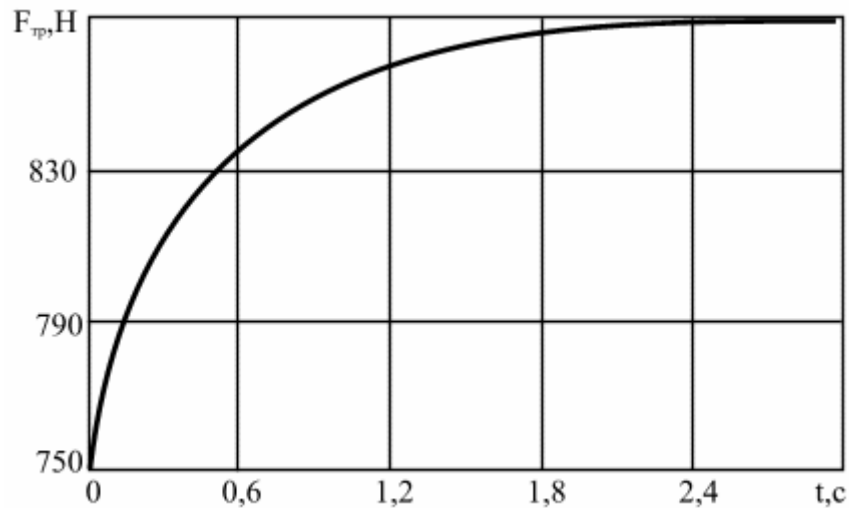


Рис. 6.4. Вплив на силу тертя спокою швидкості наростання зсувної сили (ковзання без мастила)



а)



б)

Рис. 6.5. Статичні характеристики тертя (трибоконтакт з мастилом):

а) залежність сили тертя спокою від швидкості росту зсувної сили;

б) залежність сили тертя спокою від тривалості нерухомого контак-

ту

Для поділу сили тертя спокою на дві складові: як функцію тривалості нерухомого контакту $F(t)$ і функцію швидкості тангенціального навантаження $F(dP/dt)$ використовувалася спеціальна методика. При цьому встановлювалася визначена швидкість V приводу і виконувалося осцилографування зміни рушійної сили після витримок фрикційної пари в нерухомому стані з різною фіксованою тривалістю t . Тому, що в момент зрушення рушійна сила і сила тертя рівні, то по рушійній силі визначалася сила тертя спокою. Будувалася залежність $F(t)$ сили тертя спокою як різниці її зна-

чення в 1-му стрибку й у сталих коливаннях. Виявлено, що збільшення тривалості нерухомого фрикційного контакту до 2-3 секунд веде до відповідного росту сил тертя спокою за умови наявності мастила. Подальше збільшення тривалості нерухомого фрикційного контакту впливу на силу тертя спокою не має. На рис.6.5,б показана зміна сили тертя спокою (крива-2) $F(t)$ як функція тривалості нерухомого контакту.

На рис.6.5,а показана складова сили тертя, що залежить від швидкості тангенціального навантаження $F(dP/dt)$, яка може бути отримана зі значень сили тертя спокою в 1-му стрибку після тривалої зупинки шляхом вирахування з неї максимального значення складової сили тертя $F(t)$.

ВИСНОВКИ

1. У парах з тертям ковзання зі змащенням на малих швидкостях силу тертя спокою варто розглядати як таку, що складається з наступних найбільш істотних частин: постійна складова - крива , рис.6.4,б; складової тертя, що залежить від тривалості нерухомого контакту $F(t)$ - рис.6.5,б; складова тертя, що залежить від швидкості тангенціального навантаження $F(dP/dt)$ - рис.6.5а.

2. У парах з тертям ковзання без змащення на малих швидкостях силу тертя спокою варто розглядати як таку, що включає постійну складову і залежну від швидкості тангенціального навантаження $F(dP/dt)$ - рис.6.4.

6.1.2. Методика та визначення зносостійкості металокарбідних матеріалів і покриттів

Більшість робочих поверхонь деталей машин працює в умовах абразивного зношування. Це зумовлено високим рівнем забруднення абразивними частинками (пилом) які поступають від зовнішнього середовища та продуктами зношування поверхонь ковзання. Робочі органи сільськогосподарських, гірничих, дорожніх машин призначені для функціонування в абразивному середовищі.

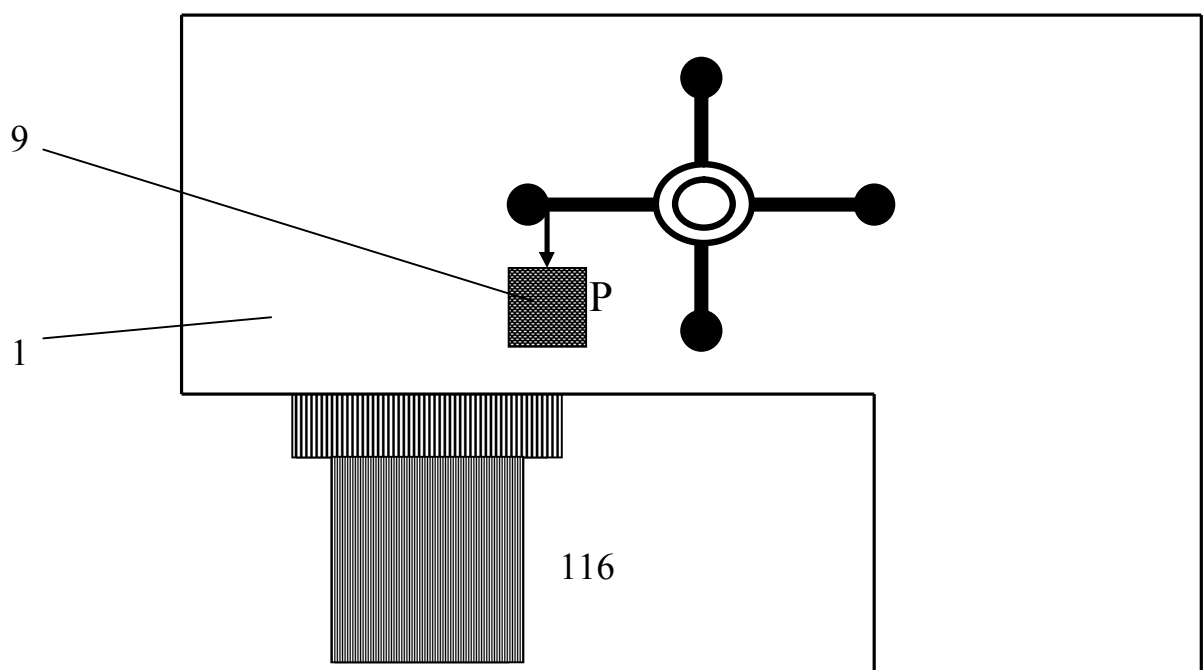
Відомі методики лабораторних випробовувань матеріалів на зношування під впливом абразивних частинок. Абразив може бути закріпленим (наприклад, наждачне полотно) або незакріпленим - наприклад, кварцовий пісок в рідкому середовищі. Мікротвердість піску звичайно оцінюється в 10,0 –13,0 ГПа. За результатами експерименту (див. розділ 5) мікротвердість зміцнюючих карбідних структурних складових одержаних

покрить близька до цієї величини, а мікротвердість матриці в два – три рази менша, але все ж таки порівнянна з нею. Тому планувалося проведення двох етапів випробовувань. Перший передбачав зношування зразків на шліфувальному полотні з абразивом з карборунду і другий - зношування на абразивному прошарку з кварцового піску в рідкому середовищі. Твердість карборунду значно вища (вона складає біля 20,0 ГПа) і перший етап випробовувань дає можливість оцінити граничні характеристики міцності покриття, а другий - моделює умови експлуатації, максимально наближені до реальних умов роботи.

Еталонні зразки для визначення відносної зносостійкості виготовлялись з сталі 40ХН (розповсюджений матеріалів для різальних органів землеобробних та бурильних машин), які піддавались термообробці (загартовування з 820°C при охолодженні в масло та відпуску при 300-350°C). Твердість таких зразків складала HRC 53-56.

6.2. Конструкція експериментальної установки

Для оцінки триботехнічних властивостей покритть використовували експериментальну установку для випробовувань робочих поверхонь на зношування по абразивному прошарку. Принципова схема установки подана на рис. 6.6. За умовами зношування вона подібна до машини типу “нерухоме кільце” [24], але одночасно зношуванню піддаються три зразки, закріплені під кутом 120°, один з яких - еталон.



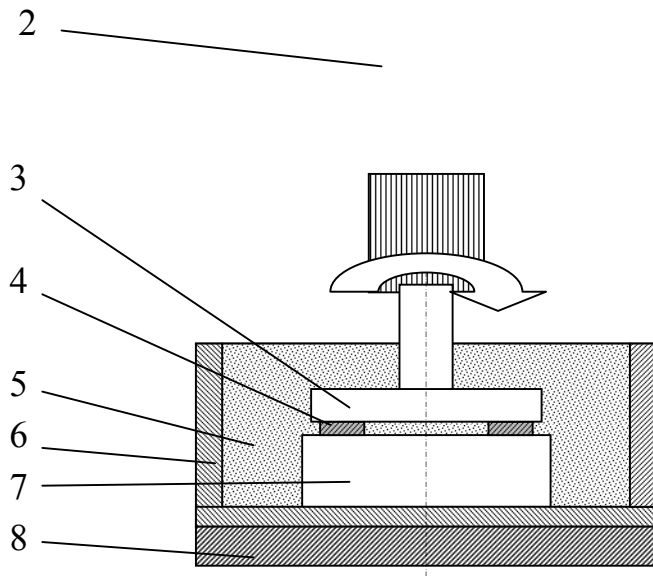


Рис. 6.6. Схема експериментальної установки для випробувань на абразивну зносостійкість:

- 1 - станина ; 2 - шпиндель;
- 3 - приводний диск із зразками, які досліджуються;
- 4- зразки; 5 – середовище процесу тертя;
- 6- ємність;
- 7– контртіло;
- 8- стіл установки;
- 9- навантаження P

Зносостійкість оцінювалась як абсолютна (за лінійним зносом) та по відношенню до еталонного зразка (з сталі 40ХН). Використання трьох точок опори забезпечує площинність траєкторії руху зразків по абразивному прошарку. Конструктивно установку можна використовувати в двох модифікаціях, які відповідають умовам абразивного зношування на закріпленому та незакріпленому абразивах.

Під час виконання першого варіанту випробувань шліфувальна шкурка закріплювалась на нерухомому диску. Зразки та еталон закріплювались на диску 3, який встановлено на вертикальному шпинделі установки. Диск з закріпленими зразками обертається від приводу з частотою

обертання n. Зразки зношуються, описуючи колові траєкторії близьких радіусів, причому еталон – по середньому колу.

Умови проведення випробовувань: зусилля на зразок - 150Н; частота обертання валу з закріпленими зразками - 1.0 с^{-1} ; шлях тертя зразка за один інтервал досліду - 100 м (10хв.). Розміри зразків - $5 \times 15 \text{ мм}^2$. Площа зразка, по якій проходить процес тертя, - 75 мм^2 , тиск – 2,0 МПа.

За другим варіантом всі три зразки вміщувались у ємність, заповнену піском з водою, і проходили однаковий шлях тертя. Частота обертання вала - 3,0 оберти за секунду.

6.3. Результати досліджень на зносостійкість

Результати експерименту показано в таблицях 6.1 - 6.3.

В таблицях подано опис структури покриттів. Карбідна фаза розміром більше ніж 0.5 - 1 мкм розглядалася як надлишкова, структурно вільна, хоча за походженням це евтектичні карбіди, що вирости за розміром на протязі часу витримки зразків при формуванні покриття.

При випробовуваннях по закріпленому абразиву зносостійкість отриманих покриттів в 2 - 2.4 разів вища, ніж у сталі 40ХН. Вона залежить від об'ємного співвідношення між матрицею та зміцнювальною карбідною фазою, їх мікротвердості. Вплив мікротвердості матриці на зносостійкість покриття проявляється більш виразно, ніж карбідної фази. Це можна пояснити тим, що твердість карбідів та абразиву ближчі. Підвищення твердості та вмісту структурно вільної карбідної фази при одночасному зниженні твердості матриці не призводить до підвищення зносостійкості.

Таблиця 6.1

Відносна зносостійкість композиційних покриттів при випробовуваннях по закріпленому абразиву

№	Товщина покриття, мм	Структура покриття	Мікротвердість, ГПа		Відносна зносостійкість
			Карбідів	Матриці	
1	1.6	карбідна фаза - 10%(0.5- 1,5 мкм)	10,0	6,0	2.3

2	1,6	карбідна фаза - 20% (~1 мкм)	10,0	8,0	2,6
3	1.8	карбідна фаза- 30% (~ 3 мкм) дендрити твердо- го розчину-25%	12,0	6,0	1.8
4	1.4	карбідна фаза- 20% (1-2 мкм)	10,0	8,0-9,0	2.5
5	1.5	карбідна фаза 30% (5 - 10 мкм)	13,0	8,0	2,4
6	1.6	карбідна фаза - 10% (2 мкм)	11,0	8,0	2,2
7	1.5	карбідна фаза - 30% (15-20 мкм)	11,0	7,0	2.5
8	1.4	карбідна фаза - 25% (25-40), евтектика	14,0	8,0	2.4
9	1.5	карбідна фаза - 25% (40-50 мкм), евтектика	13,0	7,0	2.35
10	1.5	карбідна фаза - 10% (5-15мкм)	12,0	8,0	2.2
11	1.5	карбідна фаза - 30% (до 100 мкм), твердий розчин	10,0- 13,0	7,0	2.0

Таблиця 6.2

Відносна зносостійкість композиційних покриттів при зношуванні у гідроабразивному середовищі

Покриття №	Товщина покрит- тя, мм	Відносна зносо- стійкість
1	1.5	1.9
2	1.5	2.5

3	1.5	2.6
4	1.5	2.7
5	1.5	2.3

Під час випробовувань у гідроабразивному середовищі зносостійкість всіх проаналізованих покриттів вища, що пояснюється нижчою мікротвердістю абразивних частинок піску, ніж у шліфувального полотна і зношування іде менш інтенсивно.

Таблиця 6.3

Лінійне зношення композиційних покриттів на основі карбідів тугоплавких металів під час тертя по закріпленому абразиву

Система / режим	Структурні складові	Співвідношення між структурними складовими	Мікротвердість, ГПа	Лінійне зношення, мм/100м
Cr + C / 1	карбідна фаза + твердий розчин	1 : 3	11,0 - 5,0	0.1
Cr + C / 2	карбідна фаза + евтектика	1 : 4	12,5 - 6,0	0.05
V + C / 1	карбідна фаза + твердий розчин	1 : 3	11,0 – 5,0	0.1
V + C / 2	карбідна фаза + евтектика + твердий розчин	1 : 2 : 2	13,0 – 7,0	0.02
W + C / 1	карбідна фаза + твердий розчин	1 : 2	14,0 - 5,5	0.01

Аналіз результатів показує, що зносостійкість покриттів визначається кількістю та величиною карбідної фази, мікротвердістю матриці і особливо підвищується при наявності евтектики. Знижує зносостійкість наявність та несприятлива орієнтація дендритів твердого розчину, які мають порівняно низьку мікротвердість. Збільшення розмірів карбідів не дають значного впливу на зносостійкість.

Склад суміші, характеристики компонентів, тепловий режим процесу утворення покриття визначають його структуру і, як результат, - його зносостійкість. Тому для розробки технології формування покриттів насамперед

потрібно визначити взаємозалежність між параметрами технологічного процесу, структурою та зносостійкістю.

6.4. Дослідження зносостійкості в процесі абразивного зношування композиційних покриттів з використанням багатofакторного експерименту

Для визначення технологічних факторів формування покриттів на деталях, що найбільш впливають на зносостійкість, характер і ступінь їх впливу на неї, тобто для встановлення безпосередніх зв'язків між режимом нанесення покриттів та їх властивостями, було проведено дослідження з використанням методів багатofакторного експерименту. Для всіх зразків нанесення покриттів здійснювалось з використанням пічного підігріву, за схемою укладання шарів "деталь - металевий порошок - вуглецевий волокнистий матеріал". Випробування проводили на вищеописаній установці з вказаними параметрами. Досліджувалось масове зношування, яке визначалось на аналітичних вагах з ціною поділки 0.1 мг через кожні 10 хвилин випробовувань.

На основі проведених експериментів для дослідження обрано такі фактори:

- температура зовнішнього підігріву;
- тривалість зовнішнього підігріву;
- вміст у суміші вуглецевого матеріалу (розраховувався через його поверхневу щільність, щільність і товщину шару порошку).

Припускалось на основі попередніх даних, що всі ці параметри, як фактори експерименту дослідження зносостійкості, відповідають умовам їх керованості, незалежності і сумісності один до одного. Керованість факторів розглядали як можливість передавати їм довільний рівень в області визначення і фіксувати сталим протягом всього дослідження, незалежність - як відсутність між ними кореляційного зв'язку, а сумісність - як можливість зафіксувати кожен з них на будь-якому рівні незалежно від значень рівнів інших факторів.

Проведення повного багатofакторного експерименту сплановане в інтервалі допустимих значень цих трьох факторів, які визначено попередніми розрахунками та експериментальними дослідженнями. Обрано методику розробки математичної моделі зносостійкості покриттів [25], яка дозволяє представити його у вигляді поліному першої степені:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3. \quad (6.1)$$

Обрані фактори позначені через X_1 , X_2 , X_3 . Для спрощення розрахунків було введено кодовані змінні. Рівні факторів, експерименту та інтервали зміни в натуральних і в кодованих значеннях наведено в таблиці 6.4.

Таблиця 6.4

Рівні факторів експерименту та інтервали зміни в натуральних і в кодованих значеннях

Рівні факторів	Найменування факторів та їх натуральні значення		
	Температура підігріву, °C X_1	Тривалість підігріву, хв. X_2	Вміст вуглецю в суміші, % ваг., X_3
Основний рівень (0)	1200	40	15
Інтервал варіювання (I)	100	20	5
Верхній рівень (+1)	1300	60	20
Нижній рівень (-1)	1100	20	10

Таблиця 6.5

Матриця планування та результати експерименту на зносостійкість

№ досл.	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	У
1	+	+	+	+	+	+	+	+	0.55
2	+	-	+	+	-	-	+	-	0.49
3	+	+	-	+	-	+	-	-	0.55
4	+	-	-	+	+	-	-	+	0.7
5	+	+	+	-	+	-	-	-	0.6
6	+	-	+	-	-	+	-	+	0.68
7	+	+	-	-	-	-	+	+	0.7
8	+	-	-	-	+	+	+	-	0,75

В таблиці 6.5 приведено кодування значень факторів +1 і -1. Для спрощення запису одиниця звичайно пропускається.

В матрицю введено стовпчик фіктивної змінної X₀, яка в усіх випадках приймає тільки значення "+" і служить для розрахунку вільного члена b₀. Стовпці подвійної і потрійної взаємодії отримуються перемноженням стовпців X₁, X₂, X₃ і призначаються для розрахунку відповідних коефіцієнтів рівняння (1). Для постановки кожного із восьми дослідів фактори X₁, X₂, X₃ задаються у відповідності з матрицею планування (таблиця 6.5 на верхньому (+) або нижньому (-) рівні.

Для забезпечення необхідної точності експерименту проводилось три незалежних досліди в незмінних режимах. Однорідність дисперсії паралельних дослідів оцінювалась за такою методикою.

Середнє арифметичне значення параметра оптимізації для кожної стрічки матриці визначалось за формулою

$$\bar{y}_j = \sum_u \frac{y_{ju}}{r}$$

де r - число паралельних дослідів;

u - номер паралельного дослідів;

y_{ju} - значення функції відгуку в u-тому паралельному досліді j-го рядка матриці.

Для оцінки відхилень її від середнього значення обчислювалась дисперсія паралельних дослідів

$$S_j^2 = \sum_{u=1}^r \frac{(y_{ju} - \bar{y}_j)^2}{(r-1)}.$$

Однорідність дисперсії паралельних дослідів перевірялась за критерієм Кохрена, що являє собою відношення максимальної дисперсії, до суми всіх дисперсій

$$G_p = \frac{S_{j \max}^2}{\sum_{j=1}^N S_j^2}.$$

Гіпотеза про однорідність дисперсій підтверджується, якщо розрахункові значення критерію не перевищують табличного (табл.6.6).

Таблиця 6.6

Значення G- критерію Кохрена ($\alpha=0.05$)

$f_2=N$	$f_1=r-1$				
	1	2	3	4	5
4	0,906	0,767	0,684	0,628	0,589
6	0,780	0,616	0,582	0,486	0,444
8	0,679	0,505	0,437	0,391	0,359
10	0,602	0,445	0,373	0,331	0,302

Рівень значущості всіх розглянутих критеріїв приймався $\alpha=0,05$. При цьому вірогідність P вірного дослідів складає

$$P=1-0,05=0,95 \text{ або } 95\%.$$

Розрахункове значення критерію порівнюється з табличним для ступенів вільності чисельника $f_1=r-1=3-1=2$ і знаменника $f_2=N=8$. Якщо $G_{\text{табл}} > 0$, то гіпотеза про однорідність паралельних дослідів приймається.

Звідки дисперсія повторюваності буде дорівнювати

$$S^2(y) = \sum_{j=1}^N \frac{S_j^2}{N}.$$

Похибка експерименту складає

$$S(y) = \sqrt{S^2(y)}.$$

Для проведення розрахунків було складено програму на мові Паскаль для персонального IBM-сумісного комп'ютера. Далі представлено результати роботи програми.

Таблиця 6.7

Значення дисперсії паралельних дослідів

Номер до- сліду №	1	2	3	4	5	6	7	8
Дисперсія паралельних дослідів	0.0045	0.001	0.0014	0.0053	0.0022	0.0032	0.0021	0.0017

Розраховане значення G-критерію Кохрена складає 0.3231, табличне значення (при $f_1 = 2$ і $f_2 = 8$) дорівнює 0.5057, тобто гіпотеза про однорідність паралельних дослідів приймається. Дисперсія повторюваності дорівнює 0.00218, а похибка експерименту – 0,0467.

Розрахунок коефіцієнтів рівняння регресії (6.1) виконувався по наведеній нижче послідовності. Вільний член b_0 обчислюється за формулою

$$b_0 = \sum_{j=1}^N \frac{\overline{y_j}}{N}.$$

Коефіцієнти, що характеризують лінійні ефекти моделі (b_1, b_2, b_3), визначаються із виразу

$$b_u = \sum_{j=1}^N \frac{X_u \overline{y_j}}{N}.$$

Коефіцієнти ефекту взаємодії ($X_1X_2, X_2X_3, X_1X_3, X_1X_2X_3$) розраховують з залежності

$$b_{12} = \sum_{j=1}^N \frac{X_{1j} X_{2j} \overline{y_j}}{N}.$$

За результатами проведених досліджень отримано рівняння регресії:

$$Y = 0.63 - 0.028X_1 - 0.047 X_2 - 0.055 X_3 + 0.022 X_1 X_2 + 0.005 X_1 X_3 - 0.006 X_2 X_3 + 0.03 X_1 X_2 X_3.$$

Перевірка статистичної значущості коефіцієнтів виконувалась по t -критерію Стьюдента. Для повнофакторного експерименту помилки всіх коефіцієнтів рівні між собою і визначаються за формулою

$$S(b_i) = \frac{S(y)}{\sqrt{Nr}}.$$

Далі визначається інтервал довіри довжиною $2\Delta b_i$:

$$\Delta b_i = \pm t_{кр} S(b_i).$$

Критичне значення $t_{кр} = 2,12$ приймалось по табл. 6.8 для числа ступенів вільності $N(r-1) = 16$.

Таблиця 6.8

Значення t -критерію Стьюдента

$f(r-1)$	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Значення t -критерію	22,571	22,447	22,365	22,306	22,262	22,228	22,201	22,179	22,160	22,145	22,131	22,12

Коефіцієнт є значущим, якщо $|b_i| \geq \Delta b_i$. Статистично незначні елементи виключаємо з рівняння. Коефіцієнти в рівнянні будуть показувати на силу впливу факторів. Чим більший за величиною коефіцієнт, тим більший вплив він має.

Якщо коефіцієнт має знак "+", то зі збільшенням значення фактора параметр оптимізації збільшується.

Знак "-" при коефіцієнті показує, що якщо збільшується даний фактор, то вплив параметру оптимізації зменшується.

Перевірка показала, що два коефіцієнти (b_{13} і b_{23}) повинні бути виключені з рівняння регресії (інтервал довіри складав 0.2). Після коректування рівняння регресії була отримана математична модель залежності зносостійкості покриття від параметрів його нанесення:

$$Y = 0.63 - 0.028X_1 - 0.047 X_2 - 0.055 X_3 + 0.022 X_1 X_2 + 0.03 X_1 X_2 X_3.$$

Перевірка на адекватність проводилась за критерієм Фішера

$$F_p = \frac{S_{ad}^2}{S^2(n)}$$

Тут дисперсія адекватності

$$S_{ad}^2 = r \sum_{j=1}^N \frac{(\bar{y}_j - \hat{y}_j)^2}{N - \lambda},$$

де λ - число значимих коефіцієнтів рівняння;

\bar{y}_j - середнє арифметичне значення параметра оптимізації в j -му досліді;

\hat{y}_j - значення параметру оптимізації, яке обчислюється за моделлю для умови j -го досліді.

Оскільки виконується умова $F_p < F_{табл}$ то розроблена модель є адекватною.

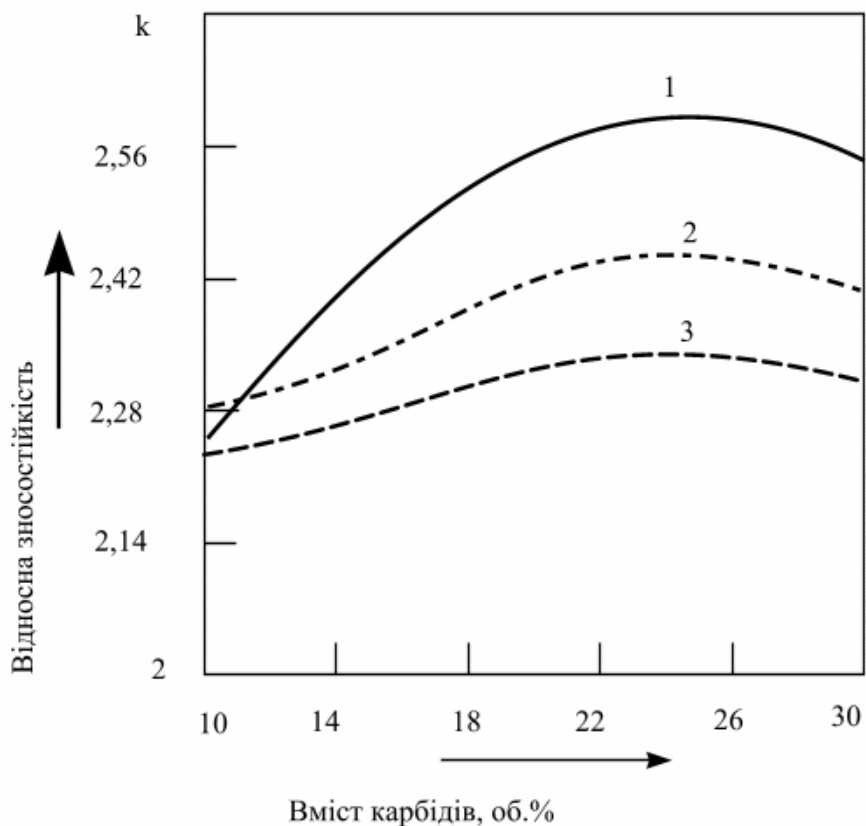


Рис. 6.7. Залежність зносостійкості композиційних покриттів від вмісту карбідів з розмірами: 1) 2 – 5 мкм; 2) 5 – 15 мкм; 3) більше 15 мкм

Аналіз отриманої моделі показав, що всі обрані фактори, зі збільшенням в досліджуваному інтервалі, впливають на зносостійкість покриттів в сторону її підвищення, оскільки коефіцієнти в рівнянні регресії, яке моделює процес зношування, від'ємні. Але кількісно вплив часу витримки системи з підігрівом та вмісту вуглецю більш значний, ніж у такого фактора, як температура підігріву, а коефіцієнти, що враховують ефекти взаємодії цього фактору з іншими виявилися незначними. Це означає, що підвищення температури підігріву вище 1100°C не дає такого ефекту підвищення зносостійкості, як інтенсифікація інших технологічних параметрів. Це може пояснюватись тим, що температура підігріву менше впливає на кількість карбідної фази, яка утворюється, а надмірний ріст карбідів вище оптимального розміру навіть може негативно впливати на зносостійкість. Тому для забезпечення високої зносостійкості процес нанесення покриттів вигідніше організувати з більшою тривалістю витримки на мінімально необхідних температурах підігріву та збільшувати вміст вуглецю в початковій суміші. На користь цього висновку також свідчить те, що витримка з високими температурами призводить до погіршення структури металу підкладки.

7 ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ НАНЕСЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЗНОСОСТІЙКИХ ШАРІВ

7.1. Алгоритм розрахунку параметрів процесу синтезу металока- рбідного покриття

Запропонований алгоритм встановлює послідовність визначення параметрів технологічних процесів нанесення покриттів з використанням композицій на основі систем Me-C.

1. Необхідні дані. Для роботи комп'ютерного варіанту алгоритму вводять такі початкові дані:

Основні характеристики структури сплаву, які планується одержати:

- вид зміцнюючої фази (карбідна);
- вид матричної фази (евтектика);
- кількісне співвідношення між основними складовими;
- середній розмір частинок зміцнюючої фази;
- товщина шару покриття.

2. Наявність та характеристики евтектичних перетворень у системі, що відбуваються між основними компонентами.

3. Характеристики композиції та окремих компонентів:

- $T_{ф.пер.}$, $L_{ф.пер.}$ (температури і теплоти фазових перетворень реагентів та продуктів реакції);

- C_p (теплоємність реагентів та продуктів реакції);

- ΔH_{298}^0 (тепловий ефект реакцій між компонентами);

- коефіцієнти дифузії реагентів у твердій та рідкій фазах, їх температурна залежність;

- коефіцієнти теплопровідності металевих компонентів;

- фізичні характеристики для визначення поверхневої енергії дисперсних компонентів.

4. Характеристики конкретних порошкових компонентів (визначаються експериментально):

- гранулометричний склад;
- коефіцієнт форми;
- насипна густина.

5. Дані про початковий склад газової фази - повітря, інертні гази або вакуум.

Після введення цих даних проводяться розрахунки:

1. Визначення питомої поверхні суміші - за даними про грануляційний склад суміші та форму частинок.

2. Визначення масових співвідношень між компонентами суміші, для утворення покриття з заданими фазовим складом і структурою. В цьому випадку враховується призначення покриття, вид поверхні деталі, на яку воно наноситься, технологічна схема процесу.

3. Визначення мінімальної та максимальної температури підігріву. Виконується за методикою, описаною в розділі 2.

4. Розрахунок теплового ефекту реакції з заданою температурою підігріву.

5. Проводиться визначення режиму, у якому розпочинається реакція: температура плавлення $T_{пл}$ i -го елемента порівнюється з температурою підігріву T_n .

6. Якщо $T_n < T_{пл}$ усіх компонентів, реакція починається у твердофазному режимі. У випадку перегріву ($T_n > T_{пл}(i)$) реакція починається з появою рідкої фази.

7. Якщо $T_n > T_{пл}$ для всіх компонентів, розрахунок реакції іде за моделлю гетерогенного режиму у присутності рідкої фази. Частка рідкої фази розраховується :

$$v_i = \frac{\Delta H(T)}{L_i}, \quad (7.1)$$

$$\Delta H(T_n)_i = \int_{298}^{T_0} (C_p)_i dT, \quad (7.2)$$

де $\Delta H(T_n)_i$ - ентальпія i -го компонента при T_n ;

v_i - частка рідкої фази i -го компонента;

$(L_{пл})_i$ - теплота плавлення i -го компонента.

8. Якщо розплавлення всіх компонентів повне, швидкість процесу оцінюється за формулою

$$u_m^2 = \lambda \cdot \frac{RT^2}{E} \cdot e^{-E/RT}, \quad (7.3)$$

де u – швидкість процесу;

E -енергія активації реакції синтезу;

λ - теплопровідність розплаву.

9. Тепловиділення реакції у суміші розраховується за методикою, яка наведена у розділі 2.

Після визначення тепловиділення в суміші знову розраховується частка рідкої фази в результаті плавлення компонентів і продуктів реакції.

10. Визначається температура, яка встановлюється в суміші, з урахуванням впливу дисперсності компонентів.

11. Визначається співвідношення необхідної температури підігріву з попередньо встановленою мінімальною температурою підігріву і коректується її значення в технологічному процесі.

12. Визначається можливість евтектичного плавлення в поверхневому шарі частинок порошку при температурі процесу, що встановилася.

13. Корекція температури підігріву з метою забезпечення евтектичного плавлення та формування евтектичної структури.

14. Розрахунок процесу зростання частинок зміцнюючої фази та часу, необхідного для одержання структури з заданими характеристиками. Тривалість процесу структуроутворення визначається за рівнянням

$$\bar{D}^n - \bar{D}_o^n = k\tau, \quad (7.4)$$

де \bar{D}^n і \bar{D}_o^n - поточна і початкова величина зерна;

τ - поточний час процесу;

k - константа.

Параметр n залежить від природи елементарного акту, який визначає швидкість всього процесу. Якщо процес кристалізації контролюється швидкістю переходу атома поверхні в розчин, то $n = 2$, якщо швидкістю дифузії - то $n = 3$. Для більшості систем карбід - метал (VI група) виявлено відповідність росту зерна рівнянню при $n = 3$, k визначається експериментально. Час зростання первинних евтектичних карбідів дорівнює часу карбідизації та розчинення найбільших фракцій порошку.

В результаті розрахунків за методиками, які наведено в розділах 2 - 4 прогноуються характеристики структури, які мають значний вплив на зносостійкість.

7.2. Маршрутна схема розробки технологічних процесів нанесення металокарбідних покриттів

На базі запропонованих і досліджених методів нанесення покриттів розроблено і випробувано технологічні процеси їх формування на деталях машин та інструментах. Технологічний маршрут формування покриття на поверхнях деталей складається з таких операцій:

1. Вибір способу нанесення на деталь компонентів суміші проводиться за даними про конфігурацію поверхні деталі. Для деталей з плоскою поверхнею, яка працює на зношування, можуть використовуватись суміші однорідні або шаруваті з довільною формою укладки шарів. Враховується, що для отримання покриттів більшої глибини і на деталях, які працюють в умовах знакозмінних навантажень доцільно використовувати укладку шарів за схемою 1 (“деталь -вуглецевий матеріал - металевий порошок”). Для отримання покриттів з більш високою твердістю пропонується схема 2 (“деталь -металевий порошок -вуглецевий матеріал”). Для циліндричних деталей та деталей з фасонними поверхнями необхідно застосовувати одну схему - №2. Під час проходження процесів синтезу в реакційній зоні зберігається протягом всього часу рідинно - твердий стан, зумовлений наявністю металевих нерозчинених частинок та появою і зростанням карбідної фази. Це запобігає стіканню шару вздовж вертикальної або похилої частини поверхні та утворенню нерівномірного шару покриття.

2. Визначення компонентів покриття та його необхідної структури проводиться на основі даних про функціональне призначення (зносостійке, стійке проти агресивних середовищ тощо).

3. Вибір способу підігріву проводиться з урахуванням наявного обладнання, величини поверхні деталі, з економічних міркувань. Для деталей з малою поверхнею, яка підлягає захисту, зміцненню або відновленню, (площа поверхні до $(10,0-20,0) \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$) можуть бути рекомендовані методи електроконтактного підігріву, для інших деталей – методи пічного підігріву та СВЧ. На вибір способу підігріву впливає також матеріал деталі та умови її експлуатації. Для спадково-дрібнозернистих сталей можливим є пічний підігрів до температур 1200-1250°C, для інших необхідно використовувати методи поверхневого підігріву (СВЧ, електроконтактний).

4. Підготовка поверхні деталей складається з операцій механічного очищення, обезжирювання, травлення, надання відповідної шорсткості.

5. Підготовка порошків для нанесення покриттів складається з визначення необхідних характеристик, операцій сепарації, приготування на їх основі шлікерів та інше. Розмір частинок обмежують по верхній межі, яка визначається необхідними характеристиками покриття (товщиною, структурою, оптимальною тривалістю процесу).

6. Приготування шлікерів, необхідних в процесі нанесення шихти на циліндричні, фасонні та інші поверхні, виконується з використанням різних рідких в'язучих. В якості в'язучих використовуються водні, спиртові та тому подібні розчини солей, латекси, крохмаль, інші органічні речовини.

7. Нанесення шлікерів на поверхню деталі (підкладку) виконується в залежності від її форми та розмірів одним із таких способів:

- пульверизацією;
- напресовуванням з використанням оболонкових форм;
- відцентровими силами (на внутрішні циліндричні поверхні);
- ручними інструментами;
- заливанням або засипанням в спеціальну форму, виготовлену з необхідним зазором навколо поверхні, на яку наноситься покриття.

8. Підсушування нанесеного шару виконується на повітрі або в сушильних шафах.

9. Підігрівання деталі з нанесеним шаром та формування покриття згідно циклограми.

10. Охолодження .

7.3. Формування металокарбідного шару на робочій частині металорізального інструменту

Для формування металокарбідного покриття з екзотермічних сумішей на робочій частині металорізального інструменту доцільно використовувати електроконтактний підігрів.

Покриття наносяться на заготовки з конструкційної вуглецевої сталі на машині для електроконтактного зварювання МТПУ-300 (див.рис.5.1). Зразок (державка різця) - прямокутний, розмірами 20x10x70. Його встано-

влювали на електрод контактної машини, накладали шар вуглецевого матеріалу і шар порошку вольфраму (дисперсність $\sim 0,5-2,0$ мкм). Нагрів проводився за таких параметрів:

-струм - 4500 - 5500 А,

-напруга - 2.5 - 4.5 В,

-час витримки - 10 сек.

Співвідношення інгредієнтів:

- порошок вольфраму - 50 - 95 %,

- вуглецевий матеріал 5 - 50%.

Мікроструктуру отриманого покриття показано на рис.7.1. Вона містить карбідну фазу WC та WC₂ на тлі світлої аустенітно-мартенситної матриці. Мартенсит утворився внаслідок швидкого охолодження, яке проводилось у воді. Зміцнена зона відділена від основного металу перехідною зоною зі структурою евтектоїдної сталі з тонкодисперсним перлітом. Механічні властивості покриття наведено у таблиці 7.1. Вони наближаються за значенням до властивостей швидкорізальної сталі або карбідосталей.

Таблиця 7.1

Порівняльні випробування металорізального інструменту з нанесеним металокарбідним покриттям

№ зразка	Співвідношення інгредієнтів		Товщина покриття, мм	Твердість покриття	Стійкість різця, хв
	вуглець	вольфрам		HRC	
1	5	95	3,2	62 -65	57
2	10	90	3,4	65-66	59
3	20	80	3,5	67-70	63
4	35	65	3,5	66-68	61
5	50	50	3,6	61-62	55
Різець з швидкорізальної сталі Р6М5					55

Механізм утворення цих покриттів можна класифікувати як оснований на контактному плавленні між залізом (металом підкладки) та вуглецевим матеріалом, який протікає за секунди під впливом високих темпера-

тур та електричного струму. У розплавленій ванні розчиняється порошок вольфраму і утворюються його карбіди, причому більшу частину карбідної фази складає карбід WC. Під час процесу, що відбувається при більшому струмі та меншому часі (1- 3с., при $I = 10 - 13$ кА) структура поверхневого шару характеризується значною неоднорідністю, різким переходом від покриття до внутрішніх шарів підкладки (рис.7.1).

Із отриманих інструментальних заготовок були виготовлені прямі прохідні різці, які було піддано випробовуванням на зносостійкість за методом торцевої обробки. Випробовування проводились на верстаті 1Е60ІМ без охолодження, оброблявся торець заготовки із сталі 50, діаметром 170 мм. Глибина різання - 0,5 мм, подача 0,11 мм/об, частота обертання на першому проході - 100 об/хв., на другому проході - 200 об/хв. Після кожного проходу на мікроскопі вимірювалась пляма зносу на задній поверхні різця та визначалось зношування по вершині за її радіусом (рис. 7.2). Випробовування проводились до повного зношування інструменту. Паралельно випробовування проводили для стандартного прямого прохідного різця із швидкорізальної сталі Р6М5. Результати подано в таблиці 7.1. Як вони свідчать, серійний різець показав результати по стійкості, що поступаються результатам, які показали експериментальні зразки інструменту з оптимальним металокарбідним покриттям.

7.4. Нанесення карбідохромового покриття на коромисло газорозподільного механізму двигунів внутрішнього згорання

Розроблено технологічну схему і спосіб нанесення зміцнюючих покриттів з екзотермічної композиції ВВМ- хром з використанням електроконтактного способу підігріву. Принципова схема установки для нанесення покриття з використанням машини для контактної зварювання МП-1210 наведена на рис.7.3. З вуглецевого волокнистого матеріалу (ВВМ) виготовлялась стрічка, на яку наносився шар порошку хрому, закріплювався на ній та підсушувався. За допомогою двох барабанів 1 і 2 та напрямлячів 6 стрічка 5 подається на поверхню деталі 4 (рис.7.4). Електродом 3, профільованим за формою поверхні, що зміцнюється, стрічка притискалась до деталі. За рахунок струму, що пропускався через систему *хром – ВВМ – деталь*, екзотермічна суміш підігрівалась до ініціювання реакції синтезу карбідів. Шляхом регулювання силою струму та часом його пропускання

через систему створювались необхідні умови для структуроутворення в зміцнюючому покритті.

Визначено склади сумішей на основі системи Cr-C, які пропонується наносити на деталі сільгоспмашин. Узагальнені дані для схем 1 та 2 нанесення шарів з використанням вуглецевого матеріалу УУТ-2 і пічного підігріву наведено в таблиці 7.2.

Таблиця 7.2

Склад суміші та параметри пічного підігріву нанесення хромокарбідних зносостійких поверхневих шарів на ґрунтообробні знаряддя

Схема нанесення шарів	Частка вуглецю	Шар металевого порошку, мм	Маса металевого порошку, г/см ² поверхні	Температура підігріву, °С	Тривалість підігріву, хв.
1	0,15- 0,2	0,6-1,0	1,9-3,5	1050-1100	20-40
2	0,15-0,18	0,5-0,9	1,8- 2,8	1050-1100	20-40

7.5. Синтез зносостійких високовуглецевих поверхневих шарів

Лазерне поверхнєве зміцнення (ЛПЗ) було відкрито в 1965 р. і з тих пір широко використовується в технології матеріалів. Використовувані в процесі лазерного поверхневого зміцнення світлопоглинаючі фарби останнім часом замінюються сумішами фарб, що містять Ti, Fe і C і, як варіант, також Cr. У роботах [126,127] описана нова технологія поверхневого зміцнення сталі, що поєднує лазерне поверхнєве оплавлення (ЛПО) з високо-температурним синтезом, що самопоширюється, (СВС). Було показано, що при плазмовому поверхневному оплавленні можна використовувати низькокалорійні і дешеві порошкові СВС-суміші. У даному дослідженні подібні суміші були розроблені для технології ЛПО у вигляді світлопоглинаючих фарб і нижче описаний один з вивчених варіантів.

У роботі [132] карбіди Ti були синтезовані в шарі фарби ЛПО, внаслідок чого замість високорідкотекучого розплавленого шару на оброблюваному металі (який легко змивається, особливо з похилих поверхонь) одержували густі шлікери, що містять 50% (за обсягом) твердої фази. У даному дослідженні замість Ti у поверхневному шарі міститься велика кількість первинного цементиту у виді пластин (до 70% за обсягом). Для запо-

бігання графітизації цементиту при кристалізації й особливо в процесі тертя і зношування його легували 1,5%Cr (за масою), що робило фазу $(Fe,Cr)_3C$ більш тугоплавкою [133] і термодинамічно стабільною [110].

ЛПО проводили за допомогою CO_2 лазера безупинної дії типу "Кардамон" з поздовжнім прокачуванням потужністю 0,85 кВт, питомою потужністю $\sim 1,5-2 \cdot 10^5$ Вт·см⁻² (діаметр плями 0,3 - 1 мм) і лінійною швидкістю сканування 10-20 мм/с⁻¹. Обробляли зразки зі сталі 20 і чавуну СЧ20 у вигляді пластин товщиною 25 мм. На зразки наносили шар світлопоглинаючої і легувальної фарби товщиною не більше 280 мкм (для сталі) і не більше 500 мкм (для чавуну). При великій товщині наплавлений шар неповністю приварювався до металевої основи.

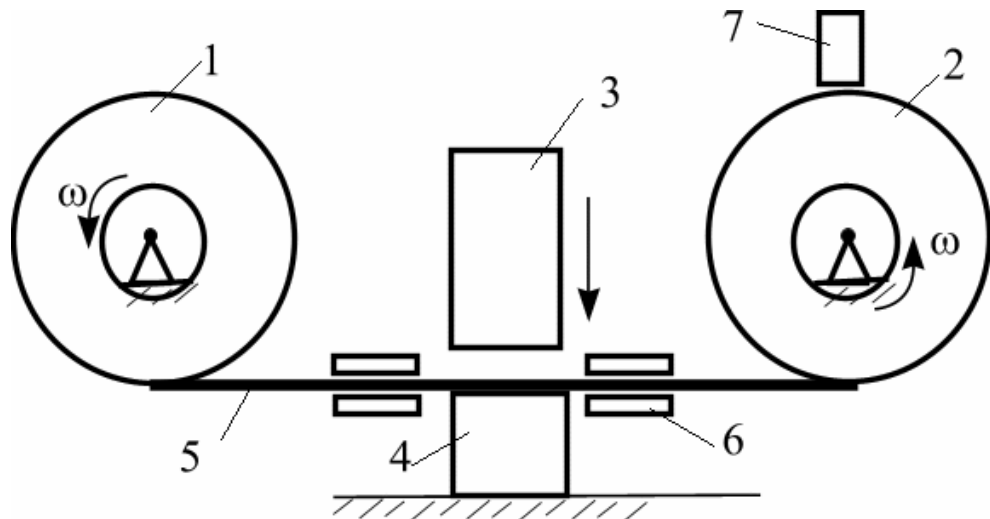
Оптимальний склад фарби для сталевих зразків: 65% (за масою) металевого порошку +35 % сажі. Для зменшення виділення газів сажу бажано попередньо прожарювати при 300°C. У якості металевої складової суміші використовували дуже тонкий порошок (менше 1 мкм) порошку сталі ШХ15 (1%С и 1,5%Cr), одержуваний на Вінницькому шарикопідшипниковому заводі у вигляді відходів виробництва. У якості в'язучого до цієї суміші додавали невелику кількість латексного клею. Для чавунних зразків оптимальний склад фарби: 80% порошку сталі ШХ15 + 20% сажі.

У даному дослідженні режим ЛПО сталі 20 був таким: питома потужність лазера $1,7 \cdot 10^5$ Вт·см⁻²; діаметр плями 0,4 мм; швидкість сканування 12 мм·с⁻¹; витрата аргону для захисту металу від окислювання 0,5 л·с⁻¹, глибина науглецьованого легованого шару 0,3 мм. Отримані на сталевих і чавунних зразках поверхневі карбідні шари мали чисту і гладеньку поверхню і склалися в основному з пластин первинного цементиту, зцементованих між собою невеликою кількістю ледебуриту (рис.7.5,а). Твердість таких шарів 750-800 HV, мікротвердість пластин первинного цементиту 950-1000 HV, а ледебуриту - 600 HV.

На жаль при дослідженні був виявлений дефект, "природжений" до нового процесу. Цей дефект являє собою дрібні усадочні пори між пластинами первинного цементиту, що спостерігаються в осьовій частині наплавленого валика (рис.7.5,б). Застосування ливарних прибутків для живлення цього валика неможливе, і ніяких засобів для його запобігання в даний час знайти не вдалося. Для підвищення зносостійкості отриманих карбідних шарів рекомендується втирати в поверхню металу (наприклад, після шліфування) суміш епоксидної смоли з порошком сталі ШХ15. Переваги цих

шарів перед шарами з Ti, описаними в роботі [132], полягають не тільки в тому, що вони дешеві, але й у зниженні на 50% зносу контртіла.

У даному технічному процесі ЛПО може бути замінено плазмовим, або поверхневим оплавленням шляхом використання простого ацетиленокисневого пальника. При високих температурах сажа захищає залізо від сильного окислювання, гази CO і CO₂ встигають видалитися в атмосферу і ніякі неметалічні включення в металі не утворяться, тому аргонний захист



валика не завжди обов'язковий (що додатково здешевшує процес).

Розроблений технологічний процес нанесення зносостійких шарів зі структурою заевтектичних білих чавунів на підкладку з сталі чи чавуну, що ґрунтується на об'єднанні лазерної обробки і екзотермічних реакцій синтезу, дозволяє одержувати поверхневі шари з високим вмістом легованого цементиту (більш 70%).

Рис. 5.3 Схема установки для нанесення покриття на коромисло ДВЗ з використанням машини для контактної зварювання

- 1 – ведений барабан;
- 2 – приводний барабан;
- 3 – електрод рухомий;
- 4 - коромисло (нерухомий електрод);
- 5 - стрічка з карбідастворюючим порошком;
- 6 - стрічконопрямні елементи;
- 7 - стопор

7 ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ НАНЕСЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЗНОСОСТІЙКИХ ШАРІВ

7.1. Алгоритм розрахунку параметрів процесу синтезу металока- рбідного покриття

Запропонований алгоритм встановлює послідовність визначення параметрів технологічних процесів нанесення покриттів з використанням композицій на основі систем Me-C.

1. Необхідні дані. Для роботи комп'ютерного варіанту алгоритму вводять такі початкові дані:

Основні характеристики структури сплаву, які планується одержати:

- вид зміцнюючої фази (карбідна);
- вид матричної фази (евтектика);
- кількісне співвідношення між основними складовими;
- середній розмір частинок зміцнюючої фази;
- товщина шару покриття.

2. Наявність та характеристики евтектичних перетворень у системі, що відбуваються між основними компонентами.

3. Характеристики композиції та окремих компонентів:

- $T_{ф.пер.}$, $L_{ф.пер.}$ (температури і теплоти фазових перетворень реагентів та продуктів реакції);

- C_p (теплоємність реагентів та продуктів реакції);

- ΔH_{298}^0 (тепловий ефект реакцій між компонентами);

- коефіцієнти дифузії реагентів у твердій та рідкій фазах, їх температурна залежність;

- коефіцієнти теплопровідності металевих компонентів;

- фізичні характеристики для визначення поверхневої енергії дисперсних компонентів.

4. Характеристики конкретних порошкових компонентів (визначаються експериментально):

- гранулометричний склад;
- коефіцієнт форми;
- насипна густина.

5. Дані про початковий склад газової фази - повітря, інертні гази або вакуум.

Після введення цих даних проводяться розрахунки:

1. Визначення питомої поверхні суміші - за даними про грануляційний склад суміші та форму частинок.

2. Визначення масових співвідношень між компонентами суміші, для утворення покриття з заданими фазовим складом і структурою. В цьому випадку враховується призначення покриття, вид поверхні деталі, на яку воно наноситься, технологічна схема процесу.

3. Визначення мінімальної та максимальної температури підігріву. Виконується за методикою, описаною в розділі 2.

4. Розрахунок теплового ефекту реакції з заданою температурою підігріву.

5. Проводиться визначення режиму, у якому розпочинається реакція: температура плавлення $T_{пл}$ i -го елемента порівнюється з температурою підігріву T_n .

6. Якщо $T_n < T_{пл}$ усіх компонентів, реакція починається у твердофазному режимі. У випадку перегріву ($T_n > T_{пл}(i)$) реакція починається з появою рідкої фази.

7. Якщо $T_n > T_{пл}$ для всіх компонентів, розрахунок реакції іде за моделлю гетерогенного режиму у присутності рідкої фази. Частка рідкої фази розраховується :

$$v_i = \frac{\Delta H(T)}{L_i} , \quad (7.1)$$

$$\Delta H(T_n)_i = \int_{298}^{T_0} (C_p)_i dT , \quad (7.2)$$

де $\Delta H(T_n)_i$ - ентальпія i -го компонента при T_n ;

v_i - частка рідкої фази i -го компонента;

$(L_{пл})_i$ - теплота плавлення i -го компонента.

8. Якщо розплавлення всіх компонентів повне, швидкість процесу оцінюється за формулою

$$u_m^2 = \lambda \cdot \frac{RT^2}{E} \cdot e^{-E/RT} , \quad (7.3)$$

де u – швидкість процесу;

E -енергія активації реакції синтезу;

λ - теплопровідність розплаву.

9. Тепловиділення реакції у суміші розраховується за методикою, яка наведена у розділі 2.

Після визначення тепловиділення в суміші знову розраховується частка рідкої фази в результаті плавлення компонентів і продуктів реакції.

10. Визначається температура, яка встановлюється в суміші, з урахуванням впливу дисперсності компонентів.

11. Визначається співвідношення необхідної температури підігріву з попередньо встановленою мінімальною температурою підігріву і коректується її значення в технологічному процесі.

12. Визначається можливість евтектичного плавлення в поверхневому шарі частинок порошку при температурі процесу, що встановилася.

13. Корекція температури підігріву з метою забезпечення евтектичного плавлення та формування евтектичної структури.

14. Розрахунок процесу зростання частинок зміцнюючої фази та часу, необхідного для одержання структури з заданими характеристиками. Тривалість процесу структуроутворення визначається за рівнянням

$$\bar{D}^n - \bar{D}_o^n = k\tau, \quad (7.4)$$

де \bar{D}^n і \bar{D}_o^n - поточна і початкова величина зерна;

τ - поточний час процесу;

k - константа.

Параметр n залежить від природи елементарного акту, який визначає швидкість всього процесу. Якщо процес кристалізації контролюється швидкістю переходу атома поверхні в розчин, то $n = 2$, якщо швидкістю дифузії - то $n = 3$. Для більшості систем карбід - метал (VI група) виявлено відповідність росту зерна рівнянню при $n = 3$, k визначається експериментально. Час зростання первинних евтектичних карбідів дорівнює часу карбідизації та розчинення найбільших фракцій порошку.

В результаті розрахунків за методиками, які наведено в розділах 2 - 4 прогноуються характеристики структури, які мають значний вплив на зносостійкість.

7.2. Маршрутна схема розробки технологічних процесів нанесення металокарбідних покриттів

На базі запропонованих і досліджених методів нанесення покриттів розроблено і випробувано технологічні процеси їх формування на деталях машин та інструментах. Технологічний маршрут формування покриття на поверхнях деталей складається з таких операцій:

1. Вибір способу нанесення на деталь компонентів суміші проводиться за даними про конфігурацію поверхні деталі. Для деталей з плоскою поверхнею, яка працює на зношування, можуть використовуватись суміші однорідні або шаруваті з довільною формою укладки шарів. Враховується, що для отримання покриттів більшої глибини і на деталях, які працюють в умовах знакозмінних навантажень доцільно використовувати укладку шарів за схемою 1 (“деталь -вуглецевий матеріал - металевий порошок”). Для отримання покриттів з більш високою твердістю пропонується схема 2 (“деталь -металевий порошок -вуглецевий матеріал”). Для циліндричних деталей та деталей з фасонними поверхнями необхідно застосовувати одну схему - №2. Під час проходження процесів синтезу в реакційній зоні зберігається протягом всього часу рідинно - твердий стан, зумовлений наявністю металевих нерозчинених частинок та появою і зростанням карбідної фази. Це запобігає стіканню шару вздовж вертикальної або похилої частини поверхні та утворенню нерівномірного шару покриття.

2. Визначення компонентів покриття та його необхідної структури проводиться на основі даних про функціональне призначення (зносостійке, стійке проти агресивних середовищ тощо).

3. Вибір способу підігріву проводиться з урахуванням наявного обладнання, величини поверхні деталі, з економічних міркувань. Для деталей з малою поверхнею, яка підлягає захисту, зміцненню або відновленню, (площа поверхні до $(10,0-20,0) \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$) можуть бути рекомендовані методи електроконтактного підігріву, для інших деталей – методи пічного підігріву та СВЧ. На вибір способу підігріву впливає також матеріал деталі та умови її експлуатації. Для спадково-дрібнозернистих сталей можливим є пічний підігрів до температур 1200-1250°C, для інших необхідно використовувати методи поверхневого підігріву (СВЧ, електроконтактний).

4. Підготовка поверхні деталей складається з операцій механічного очищення, обезжирювання, травлення, надання відповідної шорсткості.

5. Підготовка порошоків для нанесення покриттів складається з визначення необхідних характеристик, операцій сепарації, приготування на їх основі шлікерів та інше. Розмір частинок обмежують по верхній межі, яка визначається необхідними характеристиками покриття (товщиною, структурою, оптимальною тривалістю процесу).

6. Приготування шлікерів, необхідних в процесі нанесення шихти на циліндричні, фасонні та інші поверхні, виконується з використанням різних рідких в'язучих. В якості в'язучих використовуються водні, спиртові та тому подібні розчини солей, латекси, крохмаль, інші органічні речовини.

7. Нанесення шлікерів на поверхню деталі (підкладку) виконується в залежності від її форми та розмірів одним із таких способів:

- пульверизацією;
- напресовуванням з використанням оболонкових форм;
- відцентровими силами (на внутрішні циліндричні поверхні);
- ручними інструментами;
- заливанням або засипанням в спеціальну форму, виготовлену з необхідним зазором навколо поверхні, на яку наноситься покриття.

8. Підсушування нанесеного шару виконується на повітрі або в сушильних шафах.

9. Підігрівання деталі з нанесеним шаром та формування покриття згідно циклограми.

10. Охолодження .

7.3. Нанесення карбідохромового покриття на коромисло газорозподільного механізму двигунів внутрішнього згорання

Розроблено технологічну схему і спосіб нанесення зміцнюючих покриттів з екзотермічної композиції ВВМ- хром з використанням електроконтактного способу підігріву. Принципова схема установки для нанесення покриття з використанням машини для контактної зварювання МП-1210 наведена на рис.5.1. З вуглецевого волокнистого матеріалу (ВВМ) ви-

готовлялась стрічка, на яку наносився шар порошку хрому, закріплювався на ній та підсушувався. За допомогою двох барабанів 1 і 2 та напрямлячів 6 стрічка 5 подається на поверхню деталі 4 (рис.7.1). Електродом 3, профільованим за формою поверхні, що зміцнюється, стрічка притискалась до деталі. За рахунок струму, що пропускався через систему *хром – ВВМ – деталь*, екзотермічна суміш підігрівалась до ініціювання реакції синтезу карбідів. Шляхом регулювання силою струму та часом його пропускання через систему створювались необхідні умови для структуроутворення в зміцнюючому покритті.

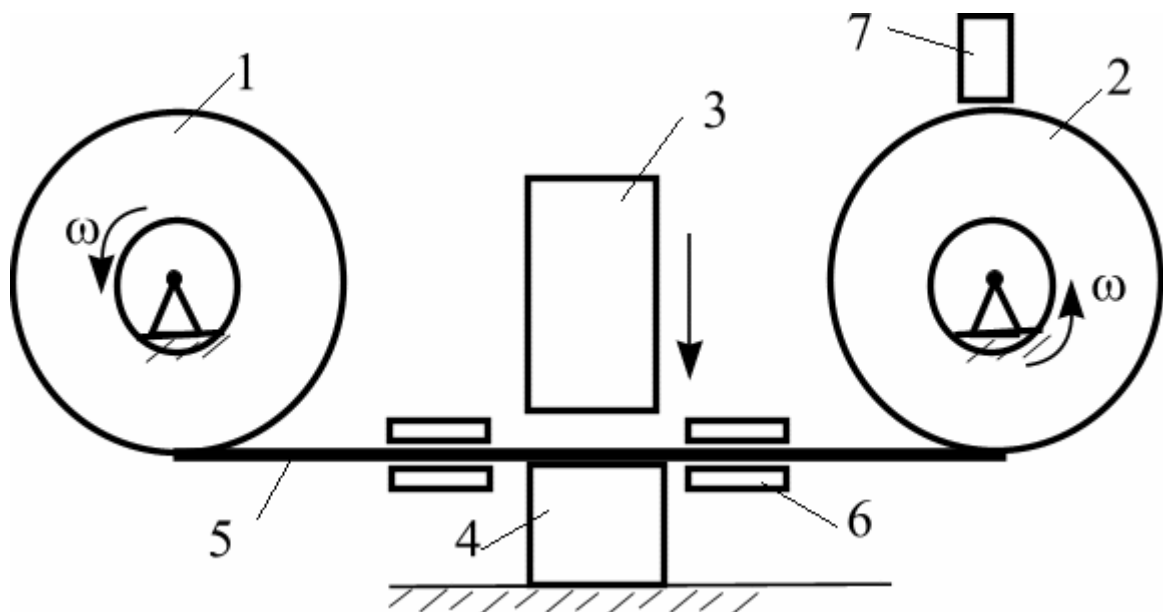
Визначено склади сумішей на основі системи Cr-C, які пропонується наносити на деталі машин. Узагальнені дані для схем 1 та 2 нанесення шарів з використанням вуглецевого матеріалу УУТ-2 і пічного підігріву наведено в таблиці 7.1.

Таблиця 7.1

Склад суміші та параметри пічного підігріву нанесення хромокарбідних зносостійких поверхневих шарів

Схема нанесення шарів	Частка вуглецю	Шар металевого порошку, мм	Маса металевого порошку, г/см ² поверхні	Температура підігріву, °С	Тривалість підігріву, хв.
1	0,15- 0,2	0,6-1,0	1,9-3,5	1050-1100	20-40
2	0,15-0,18	0,5-0,9	1,8- 2,8	1050-1100	20-40

Рис. 7.1. Схема установки для нанесення покриття на коромисло ДВЗ



з використанням машини для контактного зварювання

- 1 – ведений барабан;
- 2 – приводний барабан;
- 3 – електрод рухомий;
- 4 - коромисло (нерухомий електрод);
- 5 - стрічка з карбідастворюючим порошком;
- 6 - стрічконопрямні елементи;
- 7 - стопор

7.4. Синтез зносостійких високовуглецевих поверхневих шарів

Лазерне поверхнєве зміцнення було відкрито в 1965 р. і з тих пір широко використовується в технології матеріалів. Використовувані в процесі лазерного поверхневого зміцнення світлопоглинаючі фарби останнім часом замінюються сумішами фарб, що містять Ti, Fe і C і, як варіант, також Cr. У роботах [126,127] описана нова технологія поверхневого зміцнення сталі, що поєднує лазерне поверхнєве оплавлення (ЛПО) з високо-температурним синтезом, що самопоширюється, (СВС). Було показано, що при плазмовому поверхневому оплавленні можна використовувати низькокалорійні і дешеві порошкові СВС-суміші. У даному дослідженні подібні суміші були розроблені для технології лазерного поверхневого оплавлення у вигляді світлопоглинаючих фарб і нижче описаний один з вивчених варіантів.

У роботі [132] карбіди Ti були синтезовані в шарі фарби лазерного поверхневого оплавлення, внаслідок чого замість високорідкотекучого розплавленого шару на оброблюваному металі (який легко зтікає, особливо з похилих поверхонь) одержували густі шлікери, що містять 50% (за обсягом) твердої фази. У даному дослідженні замість Ti у поверхневому шарі міститься велика кількість первинного цементиту у виді пластин (до 70% за обсягом). Для запобігання графітизації цементиту при кристалізації й особливо в процесі тертя і зношування його легували 1,5%Cr (за масою), що робило фазу (Fe,Cr)₃C більш тугоплавкою [133] і термодинамічно стабільною [110].

Лазерне поверхнєве оплавлення проводили за допомогою CO₂ лазера безупинної дії типу "Кардамон" з поздовжнім прокачуванням потужністю 0,85 кВт, питомою потужністю $\sim 1,5-2 \cdot 10^5$ Вт·см⁻² (діаметр плями 0,3 - 1 мм) і лінійною швидкістю сканування 10-20 мм/с⁻¹. Обробляли зразки зі сталі

20 і чавуну СЧ20 у вигляді пластин товщиною 25 мм. На зразки наносили шар світлопоглинаючої і легувальної фарби товщиною не більше 280 мкм (для сталі) і не більше 500 мкм (для чавуну). При великій товщині наплавлений шар неповністю приварювався до металевої основи.

Оптимальний склад фарби для сталевих зразків: 65% (за масою) металевого порошку +35 % сажі. Для зменшення виділення газів сажу бажано попередньо прожарювати при 300°C. У якості металевої складової суміші використовували дуже тонкий порошок (менше 1 мкм) порошку сталі ШХ15 (1%С и 1,5%Cr), одержуваний на Вінницькому шарикопідшипниковому заводі у вигляді відходів виробництва. У якості в'язучого до цієї суміші додавали невелику кількість латексного клею. Для чавунних зразків оптимальний склад фарби: 80% порошку сталі ШХ15 + 20% сажі.

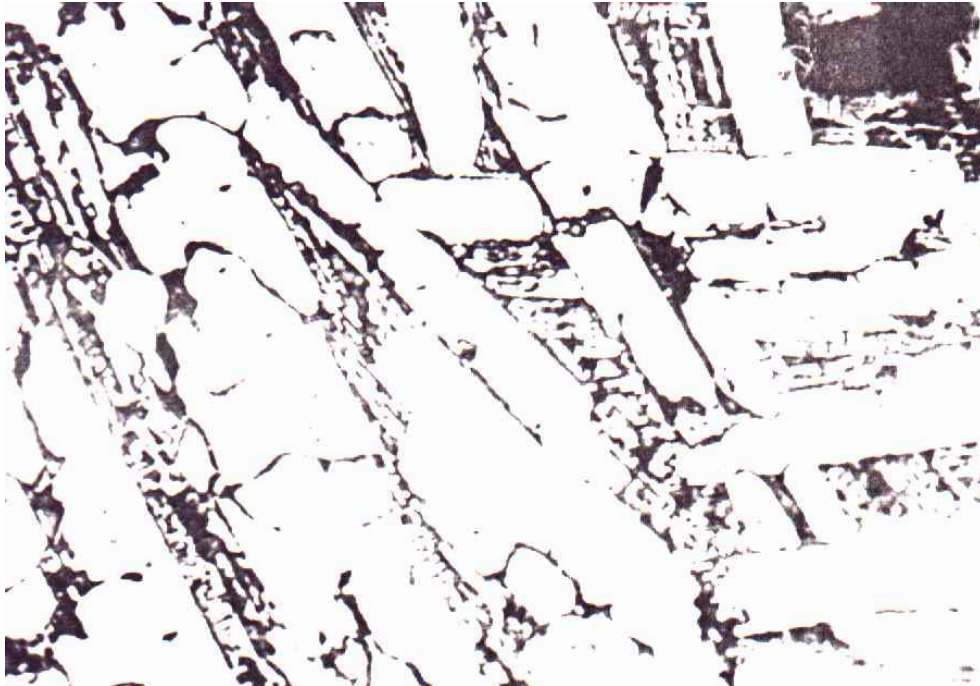
У даному дослідженні режим лазерного поверхневого оплавлення сталі 20 був таким: питома потужність лазера $1,7 \cdot 10^5$ Вт·см⁻²; діаметр плями 0,4 мм; швидкість сканування 12 мм·с⁻¹; витрата аргону для захисту металу від окислювання 0,5 л·с⁻¹, глибина науглецьованого легованого шару 0,3 мм. Отримані на сталевих і чавунних зразках поверхневі карбідні шари мали чисту і гладеньку поверхню і склалися в основному з пластин первинного цементиту, зцементованих між собою невеликою кількістю ледебуриту (рис.7.2,а). Твердість таких шарів 750-800 HV, мікротвердість пластин первинного цементиту 950-1000 HV, а ледебуриту - 600 HV.

На жаль при дослідженні був виявлений дефект, "природжений" до нового процесу. Цей дефект являє собою дрібні усадочні пори між пластинами первинного цементиту, що спостерігаються в осьовій частині наплавленого валика (рис.7.2,б). Застосування ливарних прибутків для живлення цього валика неможливе, і ніяких засобів для його запобігання в даний час знайти не вдалося. Для підвищення зносостійкості отриманих карбідних шарів рекомендується втирати в поверхню металу (наприклад, після шліфування) суміш епоксидної смоли з порошком сталі ШХ15. Переваги цих шарів перед шарами з Ті, описаними в роботі [132], полягають не тільки в тому, що вони дешеві, але й у зниженні на 50% зносу контртіла.

У даному технічному процесі лазерне поверхнєве оплавлення (ЛПО) може бути замінено плазмовим, або поверхневим оплавленням шляхом використання простого ацетилено-кисневого пальника. При високих температурах сажа захищає залізо від сильного окислювання, гази СО і СО₂ встигають видалитися в атмосферу і ніякі неметалічні включення в металі

не утворюються, тому аргонний захист валика не завжди обов'язковий (що додатково здешевшує процес).

Розроблений технологічний процес нанесення зносостійких шарів зі структурою заевтектичних білих чавунів на підкладку з сталі чи чавуну, що ґрунтується на об'єднанні лазерної обробки і екзотермічних реакцій синтезу, дозволяє одержувати поверхневі шари з високим вмістом легованого цементиту (більш 70%).



а



б

Рис.7.2. Мікроструктура поверхневого шару після нанесення низько-екзотермічної суміші та її поверхневого оплавлення. Травлення ніталем (×115)

8 ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ НАНЕСЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЗНОСОСТІЙКИХ ШАРІВ

8.1. Одержання зносостійких високовуглецевих поверхневих шарів

Лазерне поверхнєве зміцнення (ЛПЗ) було відкрито в 1965 р. і з тих пір широко використовується в технології матеріалів. Використовувані в процесі лазерного поверхневого зміцнення світлопоглинаючі фарби останнім часом замінюються сумішами фарб, що містять Ti, Fe і C і, як варіант, також Cr. У роботах [126,127] була описана нова технологія поверхневого зміцнення сталі, що поєднує лазерне поверхнєве оплавлення (ЛПО) з високотемпературним синтезом, що самопоширюється, (СВС). Було показано, що при плазмовому поверхневому оплавленні можна використовувати низькокалорійні і дешеві порошкові СВС-суміші. У даному дослідженні подібні суміші були розроблені для технології ЛПО у виді світлопоглинаючих фарб і нижче описаний один з вивчених варіантів.

У роботі [132] карбіди Ti були синтезовані в шарі фарби ЛПО, внаслідок чого замість високорідкотекучого розплавленого шару на оброблюваному металі (який легко змивається, особливо з похилих поверхонь) одержували густі шлікери, що містять 50% (за обсягом) твердої фази. У даному дослідженні замість Ti у поверхневому шарі міститься велика кількість первинного цементиту у виді пластин (до 70% за обсягом). Для запобігання графітизації цементиту при кристалізації й особливо в процесі тертя і зношування його легували 1,5%Cr (за масою), що робило фазу $(Fe,Cr)_3C$ більш тугоплавкою [133] і термодинамічно стабільною [110].

ЛПО проводили за допомогою CO_2 лазера безупинної дії типу "Кардамон" з поздовжнім прокачуванням потужністю 0,85 кВт, питомою потужністю $\sim 1,5-2 \cdot 10^5$ Вт·см⁻² (діаметр плями 0,3 - 1 мм) і лінійною швидкістю сканування 10-20 мм·с⁻¹. Обробляли зразки зі сталі 20 і чавуну СЧ20 у вигляді пластин товщиною 25 мм. На зразки наносили шар світлопоглинаючої і легувальної фарби товщиною не більше 280 мкм (для сталі) і не більше 500 мкм (для чавуну). При великих товщинах наплавлений шар неповністю приварювався до металевої основи.

Оптимальний склад фарби для сталевих зразків: 65% (за масою) металевого порошку +35 % сажі. Для зменшення виділення газів сажу бажано попередньо прожарювати при 300°C. У якості металевої складової суміші використовували дуже тонкий порошок (менше 1 мкм) порошку сталі

ШХ15 (1%С и 1,5%Cr), одержуваний на Вінницькому шарикопідшипниковому заводі у вигляді відходів виробництва. У якості в'язучого до цієї суміші додавали невелику кількість латексного клею. Для чавунних зразків оптимальний склад фарби: 80% порошку сталі ШХ15 + 20% сажі.

У даному дослідженні режим ЛПО сталі 20 був таким: питома потужність лазера $1,7 \cdot 10^5$ Вт·см⁻²; діаметр плями 0,4 мм; швидкість сканування 12 мм·с⁻¹; витрата аргону для захисту металу від окислювання 0,5 л·с⁻¹, глибина навуглецьованого легованого шару 0,3 мм. Отримані на сталевих і чавунних зразках поверхневі карбідні шари мали чисту і гладеньку поверхню і склалися в основному з пластин первинного цементиту, зцементованих між собою невеликою кількістю ледебуриту (рис.6.8,а). Твердість таких шарів 750-800 НV, мікротвердість пластин первинного цементиту 950-1000 НV, а ледебуриту - 600 НV.

На жаль при дослідженні був виявлений дефект, "природжений" до нового процесу. Цей дефект являє собою дрібні усадочні пори між пластинами первинного цементиту, що спостерігаються в осьовій частині наплавленого валика (рис.6.8,б). Застосування ливарних прибутків для живлення цього валика неможливе, і ніяких засобів для його запобігання в даний час знайти не вдалося. Для підвищення зносостійкості отриманих карбідних шарів рекомендується втирати в поверхню металу (наприклад, після шліфування) суміш епоксидної смоли з порошком сталі ШХ15. Переваги цих шарів перед шарами з Ті, описаними в роботі [132], полягають не тільки в тому, що вони дешеві, але й у зниженні на 50% зносу контртіла.

У даному технічному процесі ЛПО може бути замінено плазмовим, або поверхневим оплавленням шляхом використання простого ацетиленокисневого пальника. При високих температурах сажа захищає залізо від сильного окислювання, гази СО і СО₂ встигають видалитися в атмосферу і ніякі неметалічні включення в металі не утворюються, тому аргонний захист валика не завжди обов'язковий (що додатково здешевшує процес).

Розроблений технологічний процес нанесення зносостійких шарів зі структурою заевтектичних білих чавунів на підкладку з сталі чи чавуну, що ґрунтується на об'єднанні лазерної обробки і екзотермічних реакцій синтезу, дозволяє одержувати поверхневі шари з високим вмістом легованого цементиту (більш 70%).

ЛІТЕРАТУРА

1. Трение, изнашивание и смазка: Справочник в 2 кн/ Под ред. И.В.Крагельского и В.В.Алишина.- М.: Машиностроение, - Кн.1, 1978, 400с.,Кн.2, 1979. -358с.
2. Крагельский И.В. Трение и износ. - М.: Машиностроение, 1968. –480с.
3. Виноградов В.Н., Сорокин Г.М. Износостойкость сталей и сплавов. - М.: Нефть и газ, 1994. - 406 с.
4. Хрущев М.М., Бабичев М.А. Абразивное изнашивание. - М.:Наука, 1970.-252 с.
5. Львов П.Н. Основы абразивной износостойкости деталей строительных машин. - М.: Стройиздат, 1979. - 72 с.
6. Виноградов В.Н., Сорокин Г.М., Доценко В.А. Абразивное изнашивание бурильного инструмента. - М.: Недра, 1980. - 206 с.
7. Юга А.И., Ковальчук Н.М., Костенко А.Д. Влияние рабочей среды и размера упрочняющей фазы на триботехнические свойства композиции металл-керамика// Порошковая металлургия. -1998. -№9/10. -С.88-92.
8. Жуков А.А, Сильман Г.И., Фрольцов М.С. Износостойкие отливки из комплексно-легированных белых чугунов. - М.: Машиностроение, 1984. - 104с.
9. Гарбер М.Е. Отливки из износостойких белых чугунов. -М. Машиностроение, 1972. - 112с.
10. Кершенбаум В.Я. Механотермическое формирование поверхностей трения. - М.: Машиностроение, 1987. - 232 с.
11. Сорокин Г.М. Механическое изнашивание сталей, как разновидность их разрушения//Вестник машиностроения. - 1989. - № 11.-С.10-13.
12. Рыбакова Л.М., Куксенова Л.И. Структура и износостойкость металла. - М.: Машиностроение, 1982. - 211 с.
13. Хрущев М.М., Бабичев М.А. Абразивная износостойкость и физические характеристики материалов//Машиноведение, 1971. - №2.
14. Сорокин Г.М. Роль металловедения и трибологии в практике проектирования машин//Вестник машиностроения.-1996.-№11.-С.8-13.
15. Когаев В.П., Дроздов Ю.Н. Прочность и износостойкость деталей машин. -М.: Высшая школа, 1991.- 320 с.

16. Воинов Б.А. Износостойкие сплавы и покрытия. - М.: Машиностроение, 1980. - 120с.
17. Бобро Ю.Г. Легированные чугуны. - М.: Metallurgy, 1976. -287с.
18. Гринберг Н.А., Лившиц Л.С. Щербаков В.С. . О влиянии легирования феррита и карбидной фазы на износостойкость сталей// Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka. –1971. - № 9. - С.57 - 59.
19. Жуков А.А. Влияние карбидов на абразивную износостойкость сплавов//Литейное производство. - 1969.- №8.- С.27- 29.
20. Бунин К.П., Таран Ю.Н. Строение чугуна. -М.:Metallurgy,1972.-160 с.
21. Попов В.С., Брыков Н.Н., Дмитриченко Н.С. Износостойкость прессформ огнеупорного производства. - М.: Metallurgy, 1971. 160 с.
22. Тихонович В.И., Локтионов В.А. Диаграммы состав-износостойкость гетерогенных сплавов//Диаграммы состояния в материаловедении. - К.: ИПМ АН УССР, 1980. - С.67 – 71.
23. Дмитриева Г.П., Шурин А.К. Износостойкость двойных сплавов хрома с Ti, Zr, Nb, Ta//Порошковая металлургия. - 1997. - № 11/12. –С.45-49.
24. Голубец В.М., Пашечко М.И. Принципы создания и особенности формирования эвтектических покрытий из жидкой фазы/УФХММ. - 1987. - №6. – С.25 - 29.
25. Пашечко М.И., Голубец В.М. Способ получения эвтектических термодиффузионно наплавленных покрытий//Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka. - 1989. - №6. - С.22 - 27.
26. Пашечко М.И., Голубец В.М., Чернец М.В. Формирование и фрикционная стойкость эвтектических покрытий. -К.:Наукова думка,1993.-343 с.
27. Лучкин В.С., Снаговский В.М. Таран Ю.Н. Факторы износостойкости белых хромистых чугунов//Литейное производство. -1978.-№2.-С.28.
28. Таран Ю.Н., Миронова Т.М., Нижниковская П.Ф. Новый способ повышения пластичности белых чугунов//Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'. – 1981. - №1.- С.26-27.
29. Сучков О.К. Износостойкая наплавка деталей. - М.: Колос, 1974.-95 с.
30. Линник В.А., Пекшев П.Ю. Современная техника газотермического нанесения покрытий. - М.: Машиностроение, 1982. -127с.
31. Соколов И.П., Пономарев Н.Л. Введение в алюминотермию. -М.: Metallurgy, 1990. -135с.
32. Лякишев Н.П. Алюминотермия. – М.: Metallurgy. - 1978.-405с.

33. Перминов А.Г. Магниетермия.- М.: Metallurgy. -1968. - 230 с.
34. Дубровин А.С. Мегаллотермические процессы в черной металлургии// Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка. 1975. - С.29 – 42.
35. Новохацкий В.А., Жуков А.А., Макарычев Ю.И. Малоотходная технология производства стальных отливок с экзотермическими прибылями.- М.: Машиностроение, 1986. – 63 с.
36. Новый способ поверхностного легирования отливок/А.А.Жуков и др.//Технология и организация производства-1987.-№ 1. - С.36 - 38.
37. Шкиро В.М., Боровинская И.П. Исследование закономерностей горения смесей титана с углеродом// Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975, С. 253 - 258.
38. Индукционная наплавка износостойкого сплава с применением термоактивной шихты /Ткачев В.Н. и др.//Сварочное производство. -1990.- №10.-С.2-4.
39. Ванин В.С. Об ускорении процессов ХТО//Электронная обработка материалов. - 1980. - № 2. - С.38-39.
40. Зареченский А.В., Лещенский Л.К., Чимарев В.В. Особенности плавления порошковых лент с термитными смесями// Сварочное производство. - 1985.- №8.- С.39-41.
41. Мцаришвили Л.В., Джалобадзе Н.В. Твердый сплав, полученный из титановых отходов// Порошковая металлургия. - 1988. - N 2. - С. 97 - 101.
42. Zhukov A.A. Superficial in-mould carburising and alloying of steel castings//Cast Metals. - 1993. - Vol.8, N 3. - P. 139 - 146.
43. Зозуля В.Д., Запара А.Л. Порошковые триботехнические бронзы, полученные спеканием в режиме СВС//Порошковая металлургия. - 1994. - №1/2. - С. 46 - 53.
44. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. - М.: Мир, 1975. -400с
45. Зозуля В.Д. Особенности консолидации экзотермических смесей из металлических порошков, взаимодействующих в режиме горения// Порошковая металлургия. - 1997. - №7/8. - С.21-24.
46. Кислый П.С., Кузенкова М.А. Оценка поверхностной энергии некоторых металлов и тугоплавких соединений//Порошковая металлургия. - 1969.- №10. - С. 39-43.

47. Шевеля В.В, Калда Г.С. Фретинг-усталость металлов. –Хмельницький.: Поділля, 1998. – 299с.
48. Калда Г.С., Шевеля В.В., Дворук В.І., Радченко О.В. Моделювання зношування при фретинг-корозії металів//Вісник Технологічного університету Поділля. - 1999. - №2. - С. 6-11.
49. Шевеля В.В., Калда Г.С. Вплив структурного стану і мікропластичності сталі на її фретингостійкість// Машинознавство. -Львів.-1998.-№11-12.-С.24-29.
50. Мержанов А.Г, Проблемы технологического горения //Проблемы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975. - №5. - 28 с.
51. Юхвид В.И. СВС-металлургия и ее использование для практических задач. //Машиностроитель. -1996. -№1. -с.23-26.
52. Войцехович С.М., Мишулин А.А. Опыт изготовления твердосплавного режущего инструмента методом СВС// Порошковая металлургия. - 1992. – № 3. - С.92 – 97.
53. Коган Я.Д., Серета Б.П., Костогоров Е.П. Получение борированных покрытий в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза// Металловедение и термообработка металлов. - 1996. - N 1. - С. 19 - 20.
54. Механоактивация реакционного спекания карбида титана /Е.С.Черникова, И.И.Тимофеева, И.В.Уварова и др.//Порошковая металлургия. – 1998. - № 5/6. - С.37-41.
55. Формирование структуры сплавов в системе Ti - C – Ni при взрывном механохимическом синтезе /Попович А.А., Рева В.П., Василенко В.Н. и др// Неорганические материалы. - 1993. -Т.29,№4. - с. 514-518.
56. Барзыкин В.В., Стовбун В.П. Исследование закономерностей зажигания гетерогенных систем с тугоплавкими продуктами реакции//Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975. - С. 274 - 283.
57. Попович А.А., Маслюк В.А. Свойства порошков безвольфрамового твердого сплава, полученных взрывным механохимическим синтезом//Порошковая металлургия. - 1994. - № 1/2.-С.14-18.

58. Effect of heating time of combustion synthesis of Ti-Al intermetallics compounds//Yi.H.C.Perfics, J.J.Mosre//J.Mater.Sci.-1992.-27,X.24.-P.6769-6806.
59. Воспламеняемость смесей металлов с алюминием/ Е.В.Черненко, Л.Ф.Афанасьева, В.А.Лебедь, В.И.Розенбанд//Физика горения и взрыва. - 1988.- №6- С.3-11.
60. Hu C., Baher T.N. In situ microdiffusion process in Al-Fe alloys// Mater.Sci. and Eng. A.- 1992. – 156, № 2.-P. 167-174.
61. Тенденции использования сплавов, дисперсно-упрочненных оксидами/Икубо Мотохито//Metal. and Techno.-1992.-Т.62.-№5.-С.62-67.
62. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений//Докл. АН СССР. - 1980. - Т.25, №1. - С.120 – 124.
63. Крылов Ю.И., Бронников В.А., Крысина В.Т. О возможности создания покрытий на основе композиции (B_4C -металл и SiC -металл)//Порошковая металлургия. –1975. - №12. - С. 57 – 60.
64. О возможностях получения композиционных материалов в режиме горения/И.П.Боровинская, Г.А.Вишняков, В.М.Маслов, А.Г.Мержанов /Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975. - С. 141 –150.
65. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: двадцать лет поисков и находок. – Черногловка: Изд-во АН СССР. 1989.-92 с.
66. Новиков Н.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза// Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975. С. 174- 188.
67. Взаимодействие многокомпонентных металлических смесей с углеродом в режиме СВС /И.П.Боровинская, Ю.А.Питюлин, А.С.Рогачев // Первый всесоюзный симпозиум по макроскопической кинетике и химической газодинамике: Алма-Ата. 1984. Тез. докл. -т. II.-ч.1.-С.109.
68. Хайкин Б.И. К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах// Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975. - С. 227 – 244.

69. Влияние связки и размера частиц на характер экзотермического взаимодействия композиционного порошка/ А.Л.Борисова, Л.К.Дорошенко, И.В.Лившиц, Г.М.Григоренко//Порошковая металлургия. - 1992. - №12. - С. 59-64.
70. Дислокації та їх вплив на поверхневу енергію та кінетику хім. реакцій.
71. Макрокинетика высокотемпературного взаимодействия титана с углеродом в условиях электротеплового взрыва// В.А.Князик, В.Б.Соломонов, А.Г.Мержанов и др. //Физика горения и взрыва.- 1991.-№23.-С.23-28.
72. Вольперт В.А., Давтем Д.С. Оценки скорости волны горения в конденсированной среде: Препринт ОИХФ, ИСМАН, Черногловка. -1988.- 47с.
73. Вольпе Б.П., Евстигнеев В.В. Структурообразование в СВС-системе титан – алюминий-углерод//Физика горения и взрыва. - 1992. -№2. - С.32 – 36.
74. Александров В.Р., Корчагин М.А. О механизме и макрокинетике реакций при горении СВС-систем//Физика горения и взрыва. – 1987.-№5.- С.55-63.
75. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез// Сб. "Физическая химия. Современные проблемы". - М. –Химия, 1983.-С. 5-45.
76. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. – Томск, 1989. – 214 с.
77. Разработать и получить перспективные твердосплавные материалы и изделия методом СВС, а также ультразвуковая диагностика сплавов: Отчет о НИР (закл.)/ Моск. Ин-т стали и сплавов. - N ГР 01880010143. - М., 1990. - 270 с.
78. Odawara O., Kaieda Y. A New Prozess Sinthesis – SHS Prozess//Trans. Nat. Res. Inst. Metals.-1988, V30, №2. -P.16-24.
79. Булаев А.М., Вадченко С.Г., Гальченко Ю.А. Макрокинетика высокотемпературного взаимодействия в слоистых биметаллических системах// Всесоюзн.симп. по макроскоп. кинетике и хим. газодинамике. Окт. 1984. Алма-Ата: Сб. тез. докл. – Черногловка, 1984, т. II. 4.1-С
80. Влияние примесей и степени дисперсности образцов на температуру контактного плавления/ Т.А. Орквадзе, П.А.Савинцев, В.А.Сазаев и др. //Расплавы.-1996. - №5. - С.17-19.

81. Амосов А.П., Федотов А.Ф. Разработка комплексно-легированных СВС-композитных материалов на основе карбида титана для режущего инструмента//Известия вузов. Черная металлургия. –1996.-№11.-С.62-65.
82. Асламазашвили А.А., Питюлин А.Н., Ониашвили Г.Ш. и закономерностях горения системы Т1-Сг-С-сталь//Сообщения АН ГрССР.-1986.-124.-№3. -С.581-584.
83. Создать и освоить прогрессивные технологические процессы СВС и оборудование для производства неорганических соединений, материалов и изделий различного целевого назначения: Отчет о НИР/МИСиС. Рук. темы И.П..Боровинская, Н.И.Хавский, - М.: 1993. -217с.
84. Ткачев В.Н., Загребин А.В. Формирование структуры твердых сплавов при индукционной наплавке с СВС-процессом// Металловедение и термическая обработка. -1992. - №2. - С.31-34.
85. Скороход В.В., Солонин С.М., Уварова И.В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. – К.: Наукова думка, 1990.- 248 с.
86. Яненский Н.Е., Винницкий А.Г. Получение покрытий эвтектического типа диффузионной металлизацией в порошках// Защитные покрытия на металлах.-Сборник. - К.:Наукова думка, 1976. -С.78-80.
87. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание системы с взаимодействующими компонентами. - Новосибирск.: Наука, 1991. -184с.
88. Рогов В.П., Савинцев П.А. Контактное плавление металлов. –Нальчик: Изд-тво Кабард. –Балкар ун-та. -1983. - 97с.
89. Русин И.М., Савицкий А.П., Жидкофазное спекание порошковых смесей в системе алюминий-железо// Порошковая металлургия. – 1993. - №1.-С.28-32.
90. Савицкий А.П. Современные представления о процессах спекания в присутствии жидкой фазы// Порошковая металлургия. – 1987. -№8.- С.35-41.
91. Лариков Л.Н., Рябов В.Р., Фальченко В.М. Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке. -М.: Машиностроение, 1975. -189.
92. Расчет процесса контактного плавления на ЭЦВМ / И.П. Добровольский и др. // Физико-химические исследования в металлургии и металлвоведении с применением ЭВМ. -М.: Наука. -1974. -с.29-36.
93. Михалевич В.М., Осадчук А.Ю. Визначення параметрів контактного

- плавления железа с графитом у диффузионному нестационарному режимі//Вісник ВПІ.-2000.-№5.-С.55-61.
94. Пашечко М.И., Голубец В.М., Ковальчик Ю. И. Приближенное вычисление скорости контактного плавления в системах на основе железа. //Физико-химия металлов и металловедения. -1990. -№3. -С. 90-95.
 95. Шурин А.Н., Разумова Н.А. Термографическое исследование контактного плавления металлов. //Порошковая металлургия. -1994. -№5/6. - С.93-96.
 96. Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. -М.: Металлургия, 1987. -152с.
 97. Залкин В.М. Влияние межатомного воздействия контактируемых веществ на свойства их граничных слоев. //ЖФХ. -1996. -Т.70. №9. -с.1638-1642.
 98. Гегузин Л.Е. Физика спекания. -М.: Металлургия, 1984. - 400с.
 99. Жуков А.А. Вопросы физической химии структурообразования в железоуглеродистых сплавах: Дис. на соиск. уч. степ. д.х.н. - Л.: Изд-во ЛТИ, 1989. - 42 с.
 100. Савуляк В.І. Схильність сплавів заліза до графітизації та їх триботехнічні властивості//Вісник ВПІ.-2000.-№5.- С.62-67.
 101. Kagawa A., Okamoto T. Theoretical calculation of eutectic temperature and composition in iron-carbon base ternary and multicomponent alloys// Journal of Materials Science. –22 (1987).-p.643-650.
 102. Kagawa A., Okamoto T. Partition of alloying elements in freezing cast iron and its effect on graphitization and nitrogen blowhole formation//Foundry processes:Plenum Publishing Corporation, 1988.-p.135-162.
 103. Сильман Г.И. Методика расчета диаграмм состояния тройных систем с использованием коэффициентов межфазного распределения элементов. Журнал физической химии, 1983, № 2, с. 307-313; № 3, с. 548-554.
 104. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. - М.: Металлургия, 1989. - 503 с.
 105. Мержанов А.Г, Проблемы технологического горения /Проблемы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975. – С.5 – 28.
 106. Зельдович Я.Б. Теория горения и взрыва. - М.: Наука, 1981.-320с.
 107. Соколов И.П., Пономарев Н.Л. Введение в алюминотермию.-М.: Ме-

- таллургия, 1990. – 135 с.
108. Hillert M. Some applications of isoactivity lines. *Acta Metallurgica*, 1955, vol.3, № 1.- P.34-36.
 109. Zhukov A.A., Ramani A., Zhiguts Yu.Yu. Modifications of the Hillert equation and their application in phase diagram computation. *Metal Physics and Advanced Technologies*, 1996, vol.16, № 7, p. 821-839.
 110. Савуляк В.І., Жуков А.О., Чорна Г.О. Побудова та аналіз моделей металевих сплавів. -УНІВЕРСУМ-Вінниця, 1999. - 200 с.
 111. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия. 1976. - 500 с.
 112. Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения. - М.:Мир, 1971. – Т.1.- 424 с.
 113. Фазовые равновесия в системе Cr-Ni-C /А.А.Бондар, В.А.Маслюк и др. //Порошковая металлургия. – 1997. - № 5/6 . - С.15-23.
 114. Кубашевский О., Олкокк К.Б. Металлургическая термохимия. -М.: Металлургия, 1982. - Л.: Изд-во ЛТИ, 1989. - 420с.
 115. Салли А., Брэндз Э. Хром.- М.: Металлургия, 1971. - 360 с.
 116. Бондар А.А., Великанова Т.Я.Закономерности строения диаграмм состояния тройных систем, образованных хромом с углеродом и d-переходными металлами// Порошковая металлургия.. – 19965- С.182-196.
 117. Чипман Дж., Эллиот Дж. Физико-химические основы металлургических процессов. - М.: Наука, 1973. - С.186-191.
 118. Андриевский А. М. Порошковое материаловедение. -М.: Металлургия, 1991. - 205 с.
 119. Минкевич А.И. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. - М.: Машиностроение, 1965. - 320 с.
 120. Федоров В.Б., Шоршоров М.Х., Хакимова Д.К. Углерод и его взаимодействие с металлами. -М.: Металлургия, 1978. - 208 с.
 121. Федоров В.Б., Калашников Е.Г., Шоршоров М.Х. Диаграммы метастабильных состояний, обусловленных дисперсностью фаз// Диаграммы состояния в материаловедении.- К.: Наукова думка, 1984.-С.234-240.
 122. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.; Металлургия, 1976. - 527 с.
 123. Актуальные проблемы порошковой металлургии//Под ред. О.В.Романа.-М: Металлургия, 1990. – 232 с.
 124. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. - М.: Стройиздат, 1971. - 320 с.

125. Солонин С.М. Расчет величины межфазной поверхности двухкомпонентных порошковых смесей//Порошковая металлургия. - 1994. -№ 3/4. - С.32-26.
126. Жуков А.А, Савуляк В.И., Черная Г.А., Осадчук А.В. Цементация и поверхностное легирование литой стали//Литейное производство. – 1998. -№1. –С.
127. Жуков А.А, Савуляк В.И., Шилина Е.П. Формирование высокоуглеродистых поверхностных слоев на стали и чугунах//Металловедение и термическая обработка металлов. –1997. -№12. –С.21.
126. Искусственный графит/В.С.Островский, Ю.С.Вергильев,В.И.Костиков, Н.Н.Шипков. - М.: Металлургия, 1986. -272 с.
127. Рагуля А.В., Скороход В.В. Аномальный диффузионный перенос массы на начальной стадии спекания порошков//Порошковая металлургия. – 1992. - № 12. – с.16-20.
128. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. - М.: Металлургия, 1979. -234с.
129. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. -М.: Мир. 1989. –360с.
130. Виноградов В.Н., Сорокин Г.М. Механическое изнашивание сталей и сплавов. -М.: Недра. 1996. –365с.
131. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / К.Хартман, Э.Лецкий, В.Шеффер и др. –М.: Мир, 1977. –552с.
132. Zhukov A.A., Dutta Majumdar J., Manna I. Surface treatment by laser-melting induced self-propagating hightemperature synthesis //J.of Materials Science Letters. -1995.-Vol.14.-P.828-829.
133. Жуков А.А., Шилина Е.П., Черная Г.А. Применение термореагирующих порошков для упрочнения стальных и чугунных деталей // Порошковая металлургия.-1988.-№1.-С.15-17.
134. Kosowski A. Experimental evaluation of the melting point of cementite// Archiwum Hutnictwa.-1986.-N4.-P.621-624.

Наукове видання

Савуляк Валерій Іванович

**Синтез зносостійких композиційних матеріалів та
поверхневих шарів з екзотермічних компонентів**

Монографія

Редактор Т. Ягельська

Оригінал-макет підготовлений автором

Видавництво ВДТУ «УНІВЕРСУМ-Вінниця»
Свідоцтво Держкомінформу України
Серія ДК № 746 від 25.12.2001
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
Головний корпус ВДТУ
Тел.(0432) 44-05-32

Підписано до друку 18.03.2002
Формат 29,7 x 42 ¼ Гарнітура Times New Roman.
Друк різнографічний.
Ум. др. арк. 9,26 Наклад 320 прим.
Зам. № 2002-085

Віддруковано в комп'ютерному інформаційно-видавничому
центрі Вінницького державного технічного університету
Свідоцтво Держкомінформу України
Серія ДК № 746 від 25.12.2001
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
Головний корпус ВДТУ 9-й поверх
Тел. (0432) 44-01-59