

УДК 621.793.6:669.35

Канд. техн. наук Ткаченко С. Н.

Запорожский национальный технический университет, г. Запорожье

## ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ И ПОКРЫТИЙ НА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ СИЛЬНОЭКЗОТЕРМИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

**Цель работы.** Формирование защитных слоев и покрытий на деталях из высокоуглеродистых материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

**Методы исследования.** Металлографические исследования поверхности упрочненной детали позволили определить микротвердость отдельных участков.

**Полученные результаты.** Изучены условия формирования защитных диффузионных слоев и покрытий на высокоуглеродистых материалах газотранспортной СВС-технологией. Получены сравнительные характеристики деталей, упрочненных в изотермических условиях и оптимальной технологией в условиях СВС. Разработанные составы порошковых СВС-смесей и технологический режим СВС-процесса формирования покрытий прошли испытания в промышленных условиях.

**Научная новизна.** Основным упрочняющим элементом являлся бор, с небольшой добавкой кремния. В качестве исследованных материалов были выбраны следующие стали: Ст40, Х12Ф1, Х12М, У8А, У10, У10А. Для составления СВС-смесей использовались смеси дисперсностью 250–400 мкм таких материалов: Si, В, Ti, Al, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni, Hf, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NH<sub>4</sub>Cl. Металлографические исследования поверхности упрочненной детали позволили определить микротвердость отдельных участков. Установлено, что при повышении жаростойкости детали во всем температурно-временном интервале поверхностный силицированный слой состоит из двух фаз: внешней, представляющей собой силицид никеля Ni<sub>2</sub>Si, силицид гафния HfSi<sub>2</sub> и карбидной фазы. В процессе нанесения защитного покрытия на высокоуглеродистый материал в последнем частично растворяется углерод подложки, о чем свидетельствует повышенная микротвердость слоя ( $H_{\mu} = 35000$ – $40000$  МПа) и образование у границ раздела с основой карбида кремния толщиной 3–5 мкм. Содержание Si в поверхности слоя составляет 13 %. Анализ результатов сравнительных испытаний показал, что детали, упрочненные в оптимальном режиме в условиях СВС, имеют эксплуатационный срок службы в 2–2,5 раза больший, чем детали, упрочненные в условиях обычной химико-термической обработки.

**Практическая ценность.** Исследовано промышленное использование разработанных порошковых СВС-смесей и технологических режимов в условиях производства ОАО «ЗСПЗ». Рассмотрено поверхностное упрочнение юбки волоочильного барабана, которая связана с повышенным износом рабочей части.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, диффузия, слой, покрытие, тепловое самовоспламенение, конденсированная газовая фаза, шихта, бор, кремний.

### Введение

Детали из высокоуглеродистых материалов, обладая необходимыми для конструкционных материалов эксплуатационными свойствами, все больше привлекают внимание разработчиков производственной техники в связи с возможностью расширить сферы их практического использования [1]. Их высокие эксплуатационные характеристики широко используют в технологии, требующей высокую жаростойкость, коррозионную стойкость, износостойкость при высоких температурах [2]. Решение вопросов по повышению эксплуатационных характеристик углеродосодержащих материалов связано с малой плотнос-

тью (до 2,2 г/см<sup>3</sup>) и высокой пористостью графита (20–25 %), при этом плотность материала в большей степени оказывает влияние на термостойкость, а пористость – на окисление [3]. Поэтому повышенный интерес к вопросам разработки новых эффективных методов получения многофункциональных защитно-упрочняющих барьерных слоев на основе тугоплавких соединений (карбидов, боридов, силицидов) продиктован непрерывно расширяющимся их использованием для нужд современной техники и, в частности, легкой и тяжелой промышленности [4].

## Актуальность и цель работы

В настоящее время накоплен значительный объем исследований по вопросам теории, технологии получения и свойств покрытий. Высокая плотность и прочная связь с основным материалом обуславливают широкое применение диффузионных покрытий. Положительный эффект применения покрытий во многом зависит от правильного выбора типа покрытия и способа его нанесения. Покрытие должно выбираться применительно к конкретным условиям эксплуатации: среды, температуры, длительности эксплуатации. Это условие требует разработки новых способов получения покрытий, позволяющих расширить номенклатуру покрытий и управлять при диффузионном насыщении составом и структурой покрытия [5]. Такие требования удовлетворяют использование в качестве упрочняющих покрытий метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [6].

## Материалы и методика исследования

Процесс осаждения тугоплавких карбидов переходных металлов (титана, циркония, тантала) из газовой фазы широко используется при нанесении защитных покрытий на металлические и графитовые подложки. При этом, последние претерпевают объемное уплотнение [7]. В процессе осаждения различают три последовательных этапа: диссоциацию веществ, участвующих в реакции, диффузию образовавшихся продуктов к покрываемой поверхности и прохождение химической реакции на поверхности твердого тела. Рассмотрение отдельных этапов, характеризующих механизм процесса осаждения покрытий, целесообразно начать с третьего основного этапа и вывода уравнения для концентрации компонента, определяющего химическое взаимодействие. Пренебрегая прямой поверхностной реакцией, можно записать уравнение:

$$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} + u \frac{\partial C_0(x,t)}{\partial x} + KC_0^n(x,t) = 0, \quad (1)$$

где  $u$  – средняя скорость потока в канале;

$C_0(x,t)$  – концентрация вещества вдоль канала, определяющего химическое взаимодействие (примерно постоянная по сечению);

$x$  – координата вдоль канала;

$K$  – константа скорости объемной реакции;

$n$  – порядок реакции.

При разработке, выборе и формировании защитных слоев и покрытий нужно исходить в первую очередь из назначения покрытий и конкретных условий работы. Однако покрытия должны удовлетворять вполне определенным общим требованиям, достаточно подробно изложенным в работе [8]:

- 1) сплошность поверхности;
- 2) высокая плотность;
- 3) малый коэффициент диффузии кислорода;
- 4) способность к самозалечиванию;

5) способность формироваться в виде тонких равномерных слоев;

6) прочное сцепление с основой, сохраняющееся в условиях длительной эксплуатации, в частности при механических и тепловых ударах;

7) сохранность свойств в течение длительного времени при высоких температурах в контакте с основой;

8) полная непроницаемость для агрессивных сред.

Физико-химические, механические и эксплуатационные характеристики износостойких и защитных диффузионных слоев существенно зависят от их состава и структуры. Эти, в свою очередь, в значительной степени определяются термодинамическими и кинетическими параметрами, характеризующими процесс формирования слоев [9].

Функции многокомпонентных защитных слоев и покрытий [10]:

1. Диффузионный слой должен обеспечивать высокое сцепление с высокоуглеродистой подложкой, защищать от кратковременного температурного воздействия во время СВС-реакции, иметь близкий с высокоуглеродистыми материалами коэффициент линейного расширения для сглаживания термических напряжений.

2. Покрытие должно обладать высокой жаростойкостью, коррозионной стойкостью, а также износостойкостью.

Следует отметить [11], что жаростойкость силицидов, в основном, обусловлена образованием на их внешней поверхности защитной оксидной пленки  $\text{SiO}_2$ . Поэтому можно утверждать, что определяющую роль в формировании защитных свойств силицидного покрытия будет играть кремний, находящийся на его внешней поверхности [11]. По сути, равновесную концентрацию кремния на внешней поверхности диффузионного слоя  $K_0^{Si}$  можно рекомендовать в качестве критерия, позволяющего прогнозировать защитные свойства силицидных покрытий. При этом они должны повышаться по мере увеличения  $K_0^{Si}$ . Критерием оценки и прогнозирования защитных свойств силицидных покрытий предлагается выбрать усредненную концентрацию кремния, находящегося в приповерхностном слое [12, 13]. При этом в образовании защитной оксидной пленки на внешней поверхности силицидного покрытия учитывается не только роль кремния, находящегося непосредственно на границе раздела покрытие – среда, но и роль кремния, диффундирующего из приповерхностного слоя. Тогда, например, средняя концентрация кремния в приповерхностном слое высокоуглеродистого материала (например, графита) может быть представлена как

$$K_{cp}^{Si} = \frac{K_0^{Si} + K_1^{Si}}{2} = K_0^{Si} \left[ 1 - \frac{1/2R_0'}{1/R_0' + \frac{b_1 - b_0}{D_1} + 1/R_1'} \right],$$

где  $K_0^{Si}$  – равновесная концентрация кремния на внешней поверхности слоя высокоуглеродистого материала;

$K_1^{Si}$  – равновесная концентрация кремния на внутренней поверхности слоя высокоуглеродистого материала;

$R_0'$ ,  $R_1'$  – константы, характеризующие скорости гетерогенных химических реакций на внешней и внутренней границах,

$D_1$  – коэффициент диффузии кремния;

$b_0$ ,  $b_1$  – толщина приповерхностного и общего слоев [14].

#### Теория и анализ полученных результатов

Основные методы защиты поверхности высокоуглеродистых материалов. Отдельные металлы, например алюминий, сами предохраняют себя от коррозии в некоторых средах в результате образовавшихся на их поверхности защитных пленок при взаимодействии со средой [15]. При помощи защитных покрытий можно изолировать металл от агрессивной среды искусственным нанесением пленки на поверхность изделия или, изменяя химический состав поверхности, сделать металл устойчивым к агрессивной среде [16]. Защитное покрытие должно быть сплошным, непроницаемым для агрессивной среды, иметь высокую прочность сцепления с металлом (адгезию), равномерно распределяться по всей поверхности и придавать изделию более высокую твердость, износостойкость и жаростойкость [17]. Коэффициент теплового расширения пленки должен быть близок к коэффициенту расширения металла [17]. Создание жаростойких антикоррозионных покрытий – один из путей защиты высокоуглеродистых материалов от окисления [18–20].

Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения диффузионных слоев и защитных покрытий на высокоуглеродистых материалах.

Принципиально для реализации СВС выделяют способы управления [21]:

- 1) на стадии подготовки шихты;
- 2) на стадии проведения процесса, включающего термический подогрев системы;
- 3) при охлаждении готовых продуктов, состоящего в изменении температурного режима охлаждения и типа используемой атмосферы.

Проблему защиты высокоуглеродистых материалов можно решить путем нанесения на детали комплексных защитных покрытий [8]. Нанесение покрытий обычной химико-термической обработкой характеризуются ресурсо- и энергоемкостью, а также длительностью. В связи с этим являются актуальными разработка новых способов химико-термической обработки, позволяющие регулировать состав и структуру покрытий, обеспечивающие необходимые эксплуатационные характеристики при минимальном времени их формирования. Такими технологиями могут служить способы, основанные на явлении самораспространяющегося высо-

котемпературного синтеза (СВС) [9]. Открытие в 1967 году явления распространения фронта горения в смесях порошков тугоплавких химических элементов, приводящее к образованию тугоплавких соединений, положило начало применению новых технологий в материаловедении на базе СВС- процессов. В зависимости от условий реализации СВС- процесса можно получать диффузионные слои в режиме горения или теплового самовоспламенения при времени процесса от нескольких минут до 1–1,5 ч. При этом формируется прочное тонкое покрытие с регулируемой толщиной в пределах 5–150 мкм [5, 7]. При диффузионном насыщении можно получать равномерные по толщине покрытия на изделиях сложной формы [11]. Сущность метода СВС, заключается в проведении экзотермических реакций в режиме распространения волны горения с образованием продуктов горения в виде соединений и материалов, представляющих практическую ценность и обладающих ценными характеристиками [14]. Такой синтез материалов значительно отличается от стандартных методов порошковой металлургии, основанных на спекании химически инертных соединений, и обладает рядом очевидных преимуществ, среди которых можно отметить следующие [17]:

- 1) формирование активных химических и термических зон, что позволяет интенсифицировать превращения реагентов и приводит к образованию нужных продуктов;
- 2) использование менее дорогой химической энергии (тепловыделение при экзотермических реакциях) вместо электрической для достижения высоких температур, требуемых при получении продуктов;
- 3) использование относительно простого оборудования (вместо печей и других нагревательных устройств);
- 4) использование в процессе быстрого послойного нагрева больших объемов реагентов вместо медленного прогрева через стенки от внешних источников тепла.

СВС обладает рядом специфических черт, которые выгодно отличают его от существующих способов получения неорганических соединений. К ним следует отнести высокие температуры и малое время проведения синтеза, относительно малые внешние энергетические затраты, простота оборудования и, что самое главное, возможность управления процессом синтеза, и, как следствие, получение материалов с заданным сочетанием свойств [18, 19]. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для формирования защитных покрытий основано на применении порошковых экзотермических смесей и представляет собой экзотермическое взаимодействие химических элементов в конденсированной фазе, способное к самопроизвольному распространению в виде волны горения [20]. Химическая реакция процесса может быть представлена следующей формулой (1) [21]:

$$\sum a_i X_i + \sum b_j Y_j = Z + Q, \quad (1)$$

где  $Q$  – тепловой эффект;  $X$  – Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W и др.;  $Y$  – B, C, N, Si, Se, S, Al и др.;  $Z$  – бориды, карбиды, нитриды, силициды и др.

В настоящее время реализованы два способа нанесения покрытий в режиме горения: реакторный и открытый. Каждый из них имеет свои достоинства и области применения [3].

### Газотранспортная СВС-технология

Используется: при получении тонких (5–150 мкм) осажденных покрытий. Обрабатываемые детали и газотранспортный агент (йод) вводятся в шихту, получаемую по способам реакторной технологии СВС-продуктов. В результате газотранспортного процесса, после прохождения волны горения, деталь покрывается тонким слоем конечного продукта.

Описанная технология создает возможность решать разнообразные технологические задачи:

- синтез химических соединений (исходя из задаваемых требований к химическому и фазовому составу продуктов горения);
- химический синтез материалов (исходя из требований к составу, структуре и свойствам продуктов горения);
- прямой синтез изделий (имеющих заданную форму, размеры и эксплуатационные характеристики).

Принято считать, что метод СВС предназначен для технологии, т.к. в этом наиболее явно проявляются его

преимущества и особенности. Однако в целом на потенциальные возможности СВС представляется односторонним. Дело в том, что процесс проводится в необычных условиях: высокие температуры (до 4000 °С), быстрота синтеза ( $10^{-1}$ – $10^{-2}$  с), высокие скорости нагрева в волне горения (до  $10^6$  град/сек), возможность регулирования темпа охлаждения продуктов горения (что позволяет использовать предельные режимы автоотжига и автозакалки), возможность самоочистки от примесей, параллельное протекание процессов химического превращения и структурообразования в продуктах (спекание, кристаллизация, рекристаллизация). Все эти факторы приводят к тому, что СВС-материалы отличаются от своих аналогов, получаемых обычными методами, и могут рассматриваться в качестве новых материалов, даже при совпадении химического и фазового состава. Поэтому не менее важной целью исследований по СВС является синтез материалов с новыми, уникальными свойствами – материалов для новых применений.

Несмотря на принципиальную разницу между СВС-процессом и ХТО, данная работа является симбиозом этих двух направлений (рис. 1).

Силикоборирование (рис. 1) является ответвлением как СВС, так и ХТО.

Многие ценные свойства тугоплавких соединений (такие как твердость, износостойкость, термическая и химическая стабильность и т. п.) более эффективно проявляются в монокристаллах, а не в поликристаллических керамических материалах. Это не удивительно, по-

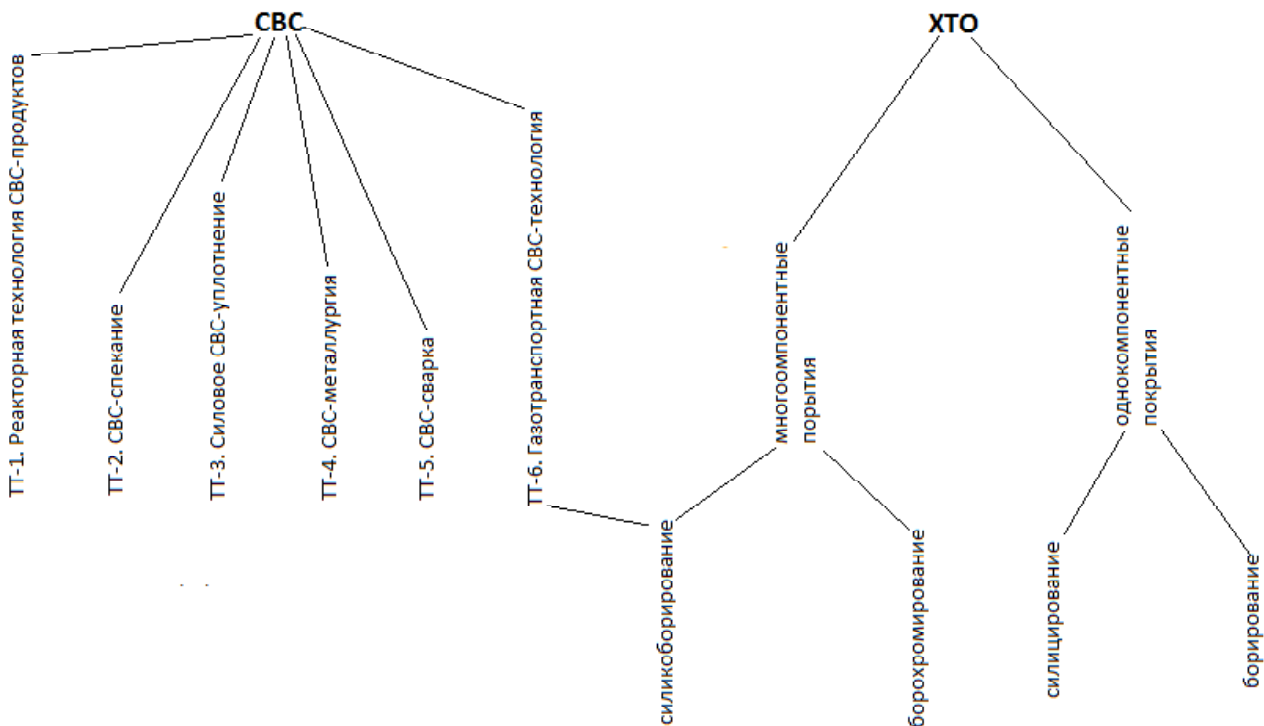


Рис. 1. Симбиоз СВС-процесса с ХТО

скільки монокристали завжди переважають кераміку по хімічній чистоті і фазовій однорідності. Однак вирощування монокристалів тугоплавких сполучень завжди було сопряжено з великими труднощами через підвищені вимоги до чистоти вихідних матеріалів.

### Исследование металлургических характеристик поверхности борированной юбки волочильного барабана

В данной работе рассмотрено поверхностное упрочнение юбки волочильного барабана (рис. 2), которая связана с повышенным износом рабочей части (рис. 3). Основным упрочняющим элементом является бор, с небольшой добавкой кремния.

Измерение микротвердости  $H_{100}$  по глубине 100 мкм показано на рис. 4.

Металлографические исследования поверхности упрочненной детали позволили определить микротвердость отдельных участков (рис. 4). Для исследования интересны 3 основные зоны (рис. 5): упрочненная поверхность (бориды и карбиды) – зона 1, переходная зона (силициды) и основной материал.



Рис. 2. Волочильный барабан стана 2500/6

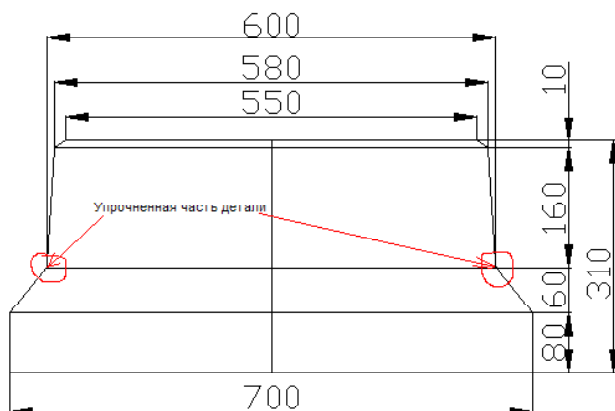


Рис. 3. Юбка волочильного барабана из Ст40

Общая структура упрочненной поверхности в условиях СВС имеет следующий вид (рис. 6): бориды (зона 1) –  $FeB$ ,  $Fe_2B$ ,  $Fe_3B$ ,  $Fe_4B$ ; карбиды (зона 2) –  $Fe_3C_2$ ,  $Fe_3C$ ,  $Fe_7C_3$ ; силициды (зона 3) –  $Fe_3Si$ ,  $SiCr$ ; подложка (зона 4) – основной материал.

В работе исследовано промышленное использование разработанных порошковых СВС-смесей и технологических режимов в условиях производства ОАО «ЗСПЗ». В качестве исследованных материалов были выбраны следующие материалы: Ст40, Х12Ф1, Х12М, У8А, У10, У10А. Для составления СВС- смесей использовались смеси дисперсностью 250–400 мкм таких материалов: Si, B, Ti, Al,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , Ni, Hf,  $Ta_2O_5$ ,  $NH_4Cl$ .

Дисперсность порошков составляет 80–100 мкм. Процесс проводился в режиме теплового самовоспламенения.

Оптимальный состав смеси при температуре 1000  $^{\circ}C$  и выдержки 120 мин (% по массе) [17]: 22 %ХС+ + 10 %Si+ 15 %B+5 %Ti+0,39 %Ni+1 %Hf+0,4 % $Ta_2O_5$ + +45,21 % $Al_2O_3$ +1 % $NH_4Cl$

Перечень деталей упрочненных на территории ОАО «ЗСПЗ»:

СПЦ (сталепроволочный цех):

1. Юбки волочильных барабанов из стали Ст40.
2. Ролики для профильных машин из стали Х12Ф1 для ВР-1.

Сеточный цех:

1. Ролики и втулки сталенавивочного станка шестигранной сетки из стали У8А.
2. Ролики рихтовальные из Ст45.
3. Ролики из стали Х12М.
4. Ролики из стали У8А.
5. Гильзы из Ст45.
6. Вилки левые и правые из стали У8А.
7. Штыри (сетка № 20) из стали У8А.
8. Ножи отрезные на сетку 15 из стали У10А.
9. Ножи просечные на сетку 15 из стали У10А.
10. Ножи из стали У10.

Гвоздильный цех:

1. Ножи обрубные из стали Х12Ф1.
2. Матрицы плоские.
3. Матрицы круглые.

Инструменты:

1. Губки к затяжным клещам ГСВ (для участка грубо-среднего волочения).
2. Губки к затяжным клещам НТВ (для участка наитончайшего волочения).
3. Кольца стальные для станков «мокрого волочения»

Также на территории ОАО «УкрНИИспецсталь» в лаборатории физического металлургии № 13 была упрочнена экспериментальная серия следующих деталей:

1. Втулки грязевых нефтяных насосов.
2. Диски пяты турбобура.
3. Вытяжные, гибочные и формовочные штампы.
4. Детали пресс-форм и машин для литья под давлением.

Стойкость указанных деталей после борирования

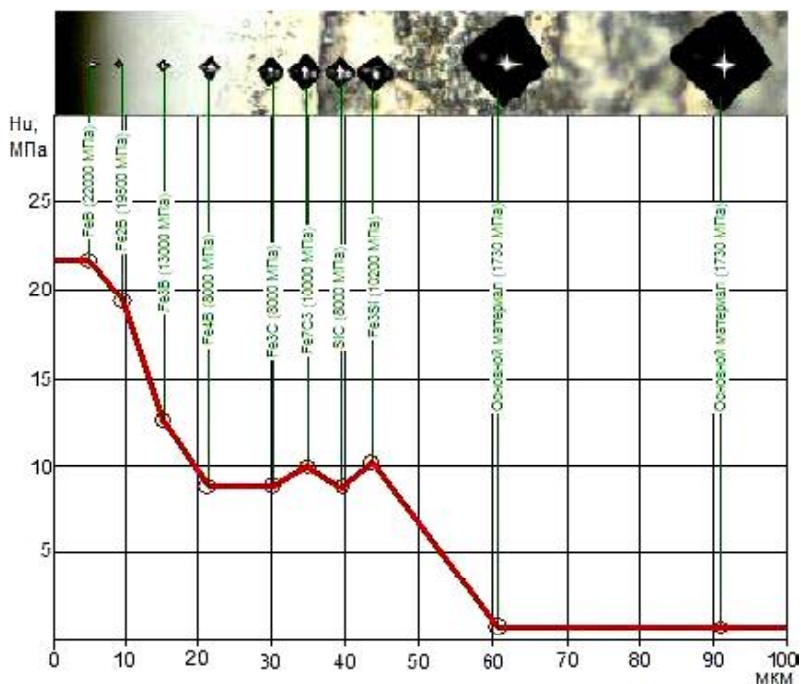


Рис. 5. Характер распределения микротвердости  $H_{100}$  Ст40 по глубине

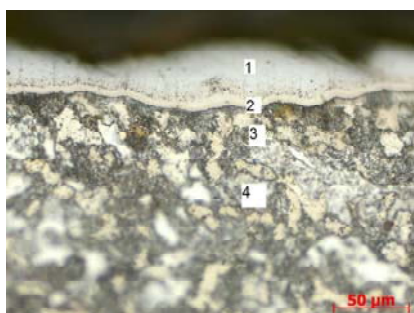


Рис. 6. Фотография упрочненной стали марки Ст40, полученная на растровом электронном микроскопе Axiovert 200 MMAT,  $\times 400$

возрастала до 10 раз. Исходя из целевого назначения, было решено классифицировать детали для борирования по назначению:

1. Борирование сложных поверхностей деталей винтовых передач (винтов, червяков) для использования в авиационной, судостроительной, автомобильной и других областях промышленности.
2. Получение борированных слоев на сложной поверхности деталей с требуемой толщиной, твердостью и износостойкостью в зависимости от назначения этой поверхности при эксплуатации изделий.
3. Штамповый инструмент холодной и горячей деформации (вытяжной, гибочный, формовочный, чеканочный).
4. Пресс-формы для прессования сыпучих материалов.
5. Волоочильный и прокатный инструмент.
6. Детали нефтяного оборудования (крыльчатки и маховики насосов, линейные задвижки).

7. Детали распыливающих форсунок в условиях производства минеральных удобрений (диффузоры, конфузоры, насадки).

8. Детали технологической оснастки (зажимные и подающие цанги, кондукторные устройства, различного рода кулачки).

9. Нитепроводники ткацкого производства.

10. Детали машин и механизмов, работающих в абразивных условиях (детали сельхозмашин, транспортеров, цепей).

11. Детали литевых машин и пресс-форм для литья цветных металлов и сплавов и др.

Установлено, что при повышении жаростойкости детали во всем температурно-временном интервале поверхностный силицированный слой состоит из двух фаз: внешней, представляющей собой силицид никеля  $Ni_2Si$ , силицид гафния  $HfSi_2$ , и карбидной фазы. В процессе нанесения защитного покрытия на высокоуглеродистый материал в последнем частично растворяется углерод подложки, о чем свидетельствует повышенная микротвердость слоя ( $H_{\mu} = 35000 - 40000$  МПа) и образование у границ раздела с основой карбида кремния толщиной 3–5 мкм. Содержание Si в поверхности слоя составляет 13 %.

Анализ результатов сравнительных испытаний показал, что детали, упрочненные в оптимальном режиме в условиях СВС, имеют эксплуатационный срок службы в 2–2,5 раза больший, чем детали, упрочненные в условиях обычной химико-термической обработки. Сравнительные характеристики деталей упрочненных разными методами приведены в табл. 1.

Химико-термическая обработка образцов осуществлялась в реакторе открытого типа при температуре

выдержки 1000 °С, продолжительность изотермической выдержки составляла 80 мин. В качестве источников активных атомов насыщающих элементов смесь содержит оксид хрома (III) – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оксид бора – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оксид кремния – SiO<sub>2</sub>, алюминий марки АСД1 – Al, бор технический – В, кремний марки Кр1 – Si, оксид никеля – Ni, порошок гафния – Hf, оксид тантала – Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, титан марки ПТХ5-1 – Ti, порошок молибдена – Mo, восстанавливаемого непосредственно в рабочем объеме тигля алюминием. В качестве газотранспортного реагента может быть использован натрий хлористый – NaCl, йод металлический – J<sub>2</sub>, натрий фтористый – NaF, алюминий фтористый – AlF<sub>3</sub>, хлористый аммоний – NH<sub>4</sub>Cl, балластной добавкой – оксид алюминия (III) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Результаты испытания показали, что юбки волочильных барабанов из стали Ст40, упрочненные в условиях ОАО «ЗСПЗ», имеют существенное повышение ресурса (в 2–2,5 раза), в результате чего технология может быть рекомендована для дальнейшего промышленного использования.

Таким образом, СВС-процесс имеет следующие преимущества по сравнению с альтернативными способами упрочнения [15]:

а) СВС-процесс является универсальным для всех типов подложек, выдерживающих температуру поверхностного упрочнения;

б) экономия времени на проведение поверхностного упрочнения (а следовательно, снижение простоя оборудования);

в) использование энергии экзотермических реакций СВС-процесса вместо дорогих альтернативных источников энергии;

г) образование твердых, прочных карбидных, боридных, силицидных и прочих фаз в результате кратковременных высоких температур при СВС-процессе;

д) образование одновременно и слоев и покрытий, что создает дополнительную защиту деталей.

Обязательными факторами управления СВС-реакций являются: строгий подбор температурно-временного режима; расчет стехиометрии компонентов активной составляющей; регулирование дисперсности компонентов реакционной смеси; использование активаторов, регулирующих газотранспортный процесс.

### Выводы

1. Разработанные составы порошковых СВС-смесей и технологический режим СВС-процесса формирования покрытий прошли испытания в промышленных условиях.

**Таблица 1** – Сравнительные характеристики деталей, упрочненных в изотермических условиях с оптимальной технологией в условиях СВС

Свойства деталей	ХТО в изотермических условиях	Оптимальная технология в условиях СВС
Жаростойкость	Увеличение в 1,6–1,8 раз	Увеличение в 4–5 раз
Адгезионная прочность	Увеличение в 1,2–1,5 раз	Увеличение в 1,8–2,0 раза*
Коррозионная стойкость	Увеличение в 1,6–1,7 раз	Увеличение в 3,8–4,2 раза
Износостойкость	Увеличение в 1,2–1,5 раз	Увеличение в 2,4–2,7 раза

\* – увеличение по отношению к покрытиям, полученным в обычных (изотермических) условиях

2. Получены сравнительные характеристики деталей, упрочненных в изотермических условиях и оптимальной технологией в условиях СВС.

### Список литературы

1. Ткаченко С. Н. Математическое моделирование скорости химической реакции для повышения эксплуатационных свойств деталей и инструмента сельскохозяйственного назначения методом СВС / С. Н. Ткаченко // Наукові нотатки. Збірник наукових праць. Вип. 59. – Луцьк, 2017. – С. 269–277.
2. Ткаченко С. Н. Поверхностное упрочнение деталей из высокоуглеродистых материалов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С. Н. Ткаченко // Восточно-европейский журнал передовых технологий, 2/5, (62), Харьков, 2013. – С. 30–34.
3. Ткаченко С. Н. Математическое планирование поверхностного упрочнения чугуна и стали кремнием в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Б. П. Середа, С. Н. Ткаченко // Вестник двигателестроения. – 2012. – № 1. – С. 128–131.
4. Ткаченко С. Н. Поверхностное легирование деталей из конструкционных материалов ответственного назначения из высокоуглеродистых материалов с целью повышения коррозионной стойкости и износостойкости / С. Н. Ткаченко // Нові матеріали і технології в металургії і машинобудуванні. – 2013. – № 2. – С. 32–38.
5. Ткаченко С. Н. Получение боросилицированных покрытий с использованием нанопорошков в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для деталей ракетно-космической техники / С. Н. Ткаченко, Б. П. Середа // Вісник Дніпропетровського університету. – 2011. – № 4. – Т. 19. – 657 с.
6. Ткаченко С. Н. Поверхностное легирование деталей из углерод-углеродистых композиционных материалов для авиационной промышленности с целью повышения жаростойкости / С. Н. Ткаченко // Вестник двигателестроения. – 2014. – № 1. – С. 147–151.
7. Ткаченко С. Н. Резервы повышения пластичности термообработанных высокоуглеродистых сталей / С. Н. Ткаченко, В. В. Лунев, М. Н. Брыков // Нові матеріали і технології в металургії і машинобудуванні. – 2013. – № 1. – С. 60–63.
8. Ткаченко С. Н. Получение боросилицированных покрытий с использованием нанопорошков в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для деталей ракетно-космической техники / С. Н. Ткаченко, Б. П. Середа // XIII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос», Дніпропетровськ, 2011. – 657 с.
9. Ткаченко С. Н. Исследование свойств деталей, поверхностно упрочненных легирующими элементами в усло-

- виях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С.Н.Ткаченко // Известия вузов. – М. : ПМ и ФП, 2014, Вып. 1. – С. 22–28.
10. Ткаченко С. М. Исследование кинетики силицирования высокоуглеродистых материалов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Б. П. Серета, С. Н. Ткаченко // Наука і техніка Повітряних Сил Збройних Сил України. Тематичний випуск № 1 (1). – Т. Примірник № 19. Створення та модернізація озброєння і військової техніки в сучасних умовах. – Харків, 2010. – С. 80–84.
  11. Ткаченко С. М. Космическая техника. Исследование свойств поверхностных упрочняющих слоев на разных марках чугуна, полученных в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Б. П. Серета, С. Н. Ткаченко // Ракетное вооружение. Научно-технический сборник к 100-летию М. К. Ягеля. Вып. 1. Государственное предприятие «Конструкторское бюро «Южное» им. М. К. Ягеля». 2011 – С. 95–99.
  12. Пат. 56026 Україна, МПК С23С 10/44. Склад для силіціювання високовуглецевих матеріалів в умовах саморозповсюдженого високотемпературного синтезу / Б. П. Серета, С. М. Ткаченко ; заявник та патентовласник ЗДА. – и 2010 05638 ; заявл. 11.05.2010, опубл. 27.12.2010, Бюл. № 24, 2010 р.
  13. Пат. 47489 Україна, МПК С23С 10/44. Склад для силіціювання високовуглецевих матеріалів в умовах саморозповсюдженого високотемпературного синтезу / Б. П. Серета, С. М. Ткаченко ; заявник та патентовласник ЗДА. – и 2009 07457; заявл. 16.07.2009, опубл. 10.02.2010, Бюл. № 3, 2010 р.
  14. Ткаченко С. Н. Силицирование чугуна марки ВЧ 45-5 в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С. Н. Ткаченко // Строительство, материаловедение, машиностроение. Сб. научн. трудов. Вып. 45, ч. 1 – Дн-ск, ПГАСА, 2008. – С. 202–206.
  15. Ткаченко С. Н. Силицирование чугуна в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С. Н. Ткаченко // Строительство, материаловедение, машиностроение. Сб. научн. трудов. Вып. 45, ч. 1. – Дн-ск, ПГАСА, 2009. – С. 21–25.
  16. Ткаченко С. Н. Математическое планирование эксперимента / Б. П. Серета, С. Н. Ткаченко // Строительство, материаловедение, машиностроение. Сб. научн. трудов. Вып. 54 – Дн-вск, ПГАСА, 2010. – С. 34–39.
  17. Ткаченко С. Н. Исследование поверхностного упрочнения чугунов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Б. П. Серета, С. Н. Ткаченко // Металлургия. Збірник наукових праць. Вип. 22. – Запоріжжя, 2008. – С. 129–134.
  18. Ткаченко С. Н. Математическое моделирование получения силицированных покрытий на чугунах в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Б. П. Серета, И. В. Кругляк, С. Н. Ткаченко // Нові матеріали і технології в металургії і машинобудуванні. – 2009. – 1. – С. 118–125.
  19. Ткаченко С. Н. Силицирование чугуна марки ВЧ 45-5 в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С. Н. Ткаченко // Всеукраинский информационный журнал «Главный механик». – № 4. – Ирпень, 2008. – С. 20–23.
  20. Ткаченко С. Н. Силицирование стали X в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С. Н. Ткаченко // Всеукраинский информационный журнал «Главный механик». – 2008. – № 5. – С. 20–23.
  21. Ткаченко С. Н. Поверхностное упрочнение высокоуглеродистых материалов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза : дис. ... канд. техн. наук С. Н. Ткаченко: спец. 05.02.01 «Материаловедение» / С. Н. Ткаченко. – Запорожье, 2015. – 144 с.

*Одержано 07.09.2018*

### **Ткаченко С.М. Формування захисних дифузійних шарів і покриттів на високовуглецевих матеріалах сільноекзотермічною взаємодією хімічних реагентів у конденсованій фазі**

***Мета роботи.** Формування захисних шарів і покриттів на деталях з високовуглецевих матеріалів методом самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС).*

***Методи дослідження.** Металографічні дослідження поверхні зміцненої деталі дозволили визначити мікротвердість окремих ділянок.*

***Отримані результати.** Вивчено умови формування захисних дифузійних шарів і покриттів на високовуглецевих матеріалах газотранспортною СВС- технологією. Отримано порівняльні характеристики деталей, зміцнених в ізотермічних умовах і оптимальною технологією в умовах СВС. Розроблені склади порошкових СВС- сумішей і технологічний режим СВС-процесу формування покриттів пройшли випробування в промислових умовах.*

***Наукова новизна.** Основним зміцнювальним елементом був бор, з невеликою добавкою кремнію. За досліджувальні матеріали було обрано такі сталі: Ст40, Х12Ф1, Х12М, У8А, У10, У10А. Для складання СВС- сумішей використовувалися суміші дисперсністю 250–400 мкм таких матеріалів: Si, В, Ti, Al, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni, Hf, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NH<sub>4</sub>Cl. Металографічні дослідження поверхні зміцненої деталі дозволили визначити мікротвердість окремих ділянок. Встановлено, що при підвищенні жаростійкості деталі у всьому температурно-часовому інтервалі поверхневий силіційований шар складається з двох фаз: зовнішньої, що являє собою силіцид нікелю Ni<sub>2</sub>Si силіцид гафнію HfSi<sub>2</sub>, і карбідної фази. В процесі нанесення захисного покриття на високовуглецевий матеріал в останньому частково розчиняється вуглець підкладки, про що свідчить підвищена мікротвердість кулі (H<sub>μ</sub> = 35000–40000 МПа) і утворення біля кордонів розподілу з основою карбиду кремнію завтовшки 3–5 мкм. Вміст Si в поверхні кулі становить 13 %. Аналіз результатів порівняльних випробувань показав, що деталі, зміцнені в оптимальному режимі в умовах СВС, мають експлуатаційний термін використання в 2–2,5 рази більший, ніж деталі, зміцнені в умовах звичайної хіміко-термічної обробки.*



**Практична цінність.** Показано промислове використання розроблених порошкових СВС- сумішей і технологічних режимів в умовах виробництва ВАТ «ЗСПЗ». Розглянуто поверхнєве зміцнення спідниці волочильного барабана, яка пов'язана з підвищеним зношенням робочої частини.

**Ключові слова:** самопоширюваний високотемпературний синтез, що самопоширюється, дифузія, шар, покриття, теплове самозаймання, конденсована газова фаза, шихта, бор, кремній.

**Tkachenko S. Formation of protective diffusion layers and coatings on high-carbon materials of strongly-thermal interaction of chemical reagents in condensed phase**

**Purpose.** Formation of protective layers and coatings on high-carbon materials by self-propagating high-temperature synthesis (SHS).

**Methods of research.** Metallographic studies of the surface of the hardened part made it possible to determine the microhardness of individual sections.

**Results.** The conditions for the formation of protective diffusion layers and coatings on high-carbon materials by gas-transported SHS-technology are studied. Comparative characteristics of parts strengthened under isothermal conditions and optimal technology under SHS conditions are obtained. The developed compositions of powder SHS-mixtures and the technological regime of the SHS process of coating formation were tested in industrial conditions.

**Scientific novelty.** The basic strengthening element was boron, with a small addition of silicon. As materials studied, the following steels were selected: 40, X12Φ1, X12M, V8A, V10, V10A. For the preparation of SHS mixtures, mixtures of 250–400 mm dispersions were used for such materials: Si, B, Ti, Al, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni, Hf, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NH<sub>4</sub>Cl. Metallographic studies of the surface of the hardened part made it possible to determine the microhardness of individual sections. It has been established that with increasing the heat resistance of a part in the entire temperature-time range, the surface silicate layer consists of two phases: the external phase, which is the nickel silicide Ni<sub>2</sub>Si, hafnium silicide HfSi<sub>2</sub>, and the carbide phase. In the process of depositing a protective coating on the high-carbon material, the carbon partially dissolves in the latter, as evidenced by the increased microhardness of the layer ( $H_{\mu} = 35000\text{--}40000$  MPa) and the formation at the interfaces with a silicon carbide substrate 3–5 mm in thickness. The Si content in the surface of the layer is 13 %. The analysis of the results of comparative tests showed that the parts hardened in optimum conditions under SHS conditions have a service life by 2–2.5 times greater than those hardened in the conditions of conventional chemical-thermal treatment.

**Practical value.** The industrial use of the developed powdered SHS-mixtures and technological regimes in the production conditions of JSC «ZSPZ» is shown. The surface hardening of the skirt of a drawing drum is considered, which is associated with an increased wear of the working part.

**Key words:** self-propagating high-temperature synthesis, diffusion, layer, coating, thermal self-ignition, condensed gas phase, batch, boron, silicon.

---