

М88088

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Э. БАУМАНА

На правах рукописи

УНЧИКОВА МАРИНА ВАСИЛЬЕВНА

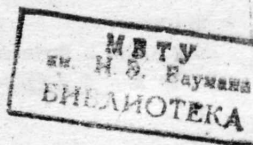
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ОСНОВНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА
НАРУЖНЫХ И ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЯХ ДЕТАЛЕЙ МАШИН

Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка
металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 1993



Работа выполнена в Государственном Техническом Университете
имени Н.Э. Баумана.

Научный руководитель: Заслуженный деятель науки
и техники РФ,
профессор, доктор технических наук
Б.Н. АРЗАМАСОВ

Научный консультант: кандидат технических наук, доцент
В.Н. Симонов

Официальные оппоненты: профессор, доктор технических наук
Н.В. Абраимов,
кандидат технических наук,
зав. сектором НПО НИИТАвтопром
В.Н. Глущенко

Ведущее предприятие: НИИД (научно-исследовательский инсти-
тут технологии и организации произ-
водства двигателей).

Защита диссертации состоится "20" декабря 1993 года на
заседании специализированного
Государственного Технического
адресу: 107005, Москва, 2

Ваш отзыв на автор
печатью, просим выслать по

С диссертацией можно
Н.Э. Баумана.

Телефон для справок

Автореферат разослан

Ученый секретарь
специализированного
кандидат технических наук

М 88088

Подписано к печати 5.1

Заказ № 5849

Актуальность. Увеличение долговечности многих деталей судостроения, химической и авиационной промышленности тесно связано с разработкой новых защитных покрытий и усовершенствованием технологии их нанесения как на наружные, так и внутренние поверхности.

Высокое качество покрытий, простота и невысокая стоимость оборудования обуславливают широкое применение диффузионного насыщения сплавов. В этом случае фазовый состав и толщина полученного покрытия зависят от многих технологических факторов химико-термической обработки (ХТО): состава насыщающей атмосферы, температуры и продолжительности процесса, состояния поверхности и т.д. Определение зависимости между технологическими факторами и структурой покрытия весьма актуально для создания систем управления процессом и выбора оптимальных режимов ХТО, обеспечивающих требуемый комплекс свойств поверхностного слоя.

Наиболее эффективным способом решения этой задачи является моделирование, основанное на статистической обработке экспериментальных данных или формализации основных физико-химических процессов, лежащих в основе диффузионного насыщения. В настоящее время математические модели разработаны лишь для хорошо изученных процессов газового азотирования и цементации в контролируемых атмосферах. Для получения же защитных жаростойких покрытий в промышленности широко используется алитирование в порошковых смесях. Однако, указанный метод имеет существенные недостатки, особенно очевидные при диффузионном насыщении узких каналов большой протяженности. Более перспективным и универсальным является газовый циркуляционный метод, позволяющий получать покрытия на наружных и внутренних поверхностях деталей любого профиля и размера.

Цель работы заключается в определении требуемых режимов алитирования наружных и внутренних поверхностей деталей машин циркуляционным методом на основе моделирования процессов диффузионного насыщения.

В работе поставлены и решены следующие задачи:

1. Установлены основные технологические факторы, определяющие фазовый состав и толщину поверхностного слоя.
2. Выбран метод термодинамического расчета, результаты которого зависят от соотношения компонентов в зоне реакции.
3. Выполнен расчет изотермических сечений двойных и тройных

НТБ МГТУ им. Н.Э. Баумана



1088088

Унчикова М.В. Разработка

I



диаграмм металлургических систем.

4. Установлено влияние технологических факторов ХТО на соотношение компонентов на поверхности детали при диффузионном насыщении циркуляционным методом.

5. Расчетным путем определены концентрации диффундирующего элемента на поверхности детали и в газовой фазе; полученные значения использовались в качестве исходных данных для расчета распределения диффундирующего элемента в покрытии.

6. Определена причина неравномерности покрытий во внутренних полостях.

7. Сконструирован и изготовлен лабораторный стенд для исследования массообмена из газового потока.

Научная новизна. Разработана методика расчета фазового состава и толщины покрытия в зависимости от технологических факторов процесса ХТО циркуляционным методом (температуры процесса, давления, размеров рабочего пространства и насыщаемой поверхности деталей, продолжительности насыщения).

Термодинамическим расчетом установлено и экспериментально подтверждено влияние хлоридного и иодидного активаторов на насыщающую способность среды при процессе алитирования.

Установлена зависимость изменения состава газовой среды от технологических факторов при диффузионном насыщении внутренних полостей и рассчитана минимально допустимая скорость газовой потока, обеспечивающая получение равномерных покрытий на трубчатых изделиях.

Практическая ценность работы заключается в следующем.

Разработана и экспериментально подтверждена методика расчета фазового состава и толщины покрытия, позволяющая существенно сократить затраты времени и материалов для определения режимов ХТО циркуляционным методом.

Разработаны практические рекомендации по выбору технологических факторов, обеспечивающих получение равномерных внутренних покрытий.

Разработана экспериментальная методика исследования массообмена диффундирующего элемента из газовой среды, позволяющая определять скорость потока, необходимую для получения равномерных покрытий во внутренних полостях деталей сложной конфигурации. На данную методику получено авторское свидетельство № 1148449 "Способ

регистрации картины обтекания газовым потоком".

Разработанные практические рекомендации по определению значений технологических факторов ХТО были использованы для выбора режима элитирования лопаток ГТД в лабораторной и опытно-промышленных циркуляционных установках. Полученные диффузионные покрытия на наружных и внутренних поверхностях лопаток ГТД отвечают предъявляемым требованиям к фазовому составу и толщине диффузионного слоя.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на научных семинарах кафедры "Материаловедение и термическая обработка" МГТУ им. Н.Э.Баумана, Всесоюзной научно-технической конференции "Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток ГТД" (Москва, 1984 г.), Всесоюзной научно-технической конференции "Современные проблемы технологии машиностроения" (Москва, 1986 г.), Всесоюзном семинаре-совещании "Коррозионностойкие жаропрочные сплавы и защитные покрытия для транспортных ГТД" (Николаев, 1988 г.).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 4 печатные работы, получено 1 авторское свидетельство.

Объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка литературы из 79 наименований, содержит 169 страниц машинописного текста, 57 рисунков и 16 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении показана актуальность разработки моделей процессов диффузионного насыщения для определения режимов ХТО, обеспечивающих требуемый комплекс свойств поверхностного слоя; обоснован выбор и показана перспективность газового циркуляционного метода по сравнению с порошковой технологией, формулируется цель работы, ее научная новизна и практическое значение.

В Первой главе на основании обзора теоретических и экспериментальных данных раскрыта сущность диффузионного насыщения металлов и сплавов. Приведено описание и дана сравнительная оценка основных способов получения диффузионных алюминидных покрытий как на наружных, так и внутренних поверхностях деталей: метода погружения, порошкового и газового циркуляционного. Отмечается единый механизм порошкового и газового циркуляционного методов и перечисляются основные стадии формирования покрытий: образование активных

соединений в насыщающей среде и массоперенос их к изделию, адсорбция и хемосорбция атомов диффундирующего элемента подложкой и последующая диффузия их в глубь металла.

На основании анализа влияния технологических факторов на протекание каждой стадии делается вывод о достаточно сложной зависимости конечной структуры покрытия от режима ХТО, и предлагается для определения значений технологических факторов использовать моделирование процесса. Рассмотрены два способа моделирования: на базе физико-химического описания процесса и статистической обработки экспериментальных данных.

Теоретические модели процессов диффузионного насыщения в отличие от статистических позволяют исследовать процесс во всем диапазоне технологических факторов, и их построение включает следующие этапы:

1. Описание процессов, происходящих в активной среде, с целью определения зависимости между входными технологическими факторами процесса и потенциалом среды.

2. Установление зависимости между активностью среды и массопереносом диффундирующего элемента на насыщаемую поверхность с учетом свойств обрабатываемого изделия.

3. Описание кинетики диффузионного насыщения и определение распределения диффундирующего элемента по толщине слоя.

В зависимости от задачи исследования модели могут описывать весь технологический цикл или различные его стадии. Выполненный анализ существующих моделей показал, что для установления взаимосвязи между активностью среды и фазовым составом диффузионного слоя, выбора рациональной насыщающей атмосферы, наиболее эффективен термодинамический расчет, в то же время расчет концентрационных кривых связан с решением диффузионной задачи.

Моделирование процесса диффузионного насыщения позволяет рассчитывать значения технологических факторов, обеспечивающих получение покрытий в соответствии с эксплуатационными требованиями к поверхностному слою. В данной работе рекомендации по определению технологических факторов используются для разработки технологии алитирования наружных и внутренних поверхностей лопаток ГТД, что позволит решить одну из задач, остро стоящих в области двигателестроения и связанную с заменой порошковой технологии алитирования внутренних полостей на более прогрессивную. Как следует из

литературного обзора экспериментальных данных, для лопаток ГТД, изготовленных из никелевых жаропрочных сплавов, наиболее удовлетворительным комплексом свойств, включающих жаропрочность, жаро- и термостойкость, обладают покрытия толщиной 30-40 мкм с концентрацией алюминия от 23 до 30 %, что соответствует фазе достехиометрического моноалюминида никеля.

Во второй главе описаны методики нанесения покрытий на лабораторной и опытно-промышленной циркуляционных установках, а также методы исследования состава и структуры покрытий. Исследования проводили на фольгах и массивных образцах из никеля НГ2, образцах и лопатках ГТД из жаропрочного никелевого сплава ЖС6У, образцах из стали 12Х18Н10Т и стали 10.

Алитирование опытных образцов выполнялось на лабораторной циркуляционной установке. В качестве активатора используется кристаллический иод или треххлористый алюминий. Исходным материалом для нанесения покрытия служил гранулированный алюминий.

Структуру покрытия исследовали металлографически на микроскопе НЕОФНОТ-21, состав - микрорентгеноспектральным анализом на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре марки "Link" АН 10/85 S и рентгеноструктурным анализом на дифрактометре ДРОН 3.

Отработка технологии алитирования лопаток ГТД выполнялась частично и полностью загруженным приспособлением на опытно-промышленной циркуляционной установке во ВНИИЭТО.

Третья глава посвящена разработке модели диффузионного насыщения и методики расчета фазового состава покрытия в зависимости от технологических факторов ХТО циркуляционным методом.

Термодинамический анализ состояния системы, в качестве которой выбрано рабочее пространство установки, показал, что в системе достигается стационарное состояние. Это возможно за счет того, что диффузионное насыщение циркуляционным методом базируется на обратимых химических реакциях, протекающих над источником и поверхностью деталей. Таким образом, формирование покрытия происходит сначала при возрастающем алюминидном потенциале среды, а после достижения стационарного состояния - при постоянном потенциале и постоянной концентрации диффундирующего элемента на поверхности детали.

Вместе с тем показано, что за время насыщения не достигается состояние равновесия системы в целом, так как из-за различия ак-

тивности алюминия в источнике и на насыщаемой поверхности существует градиент химического потенциала. Отсутствие равновесия в системе в целом позволяет, однако, говорить о локальных равновесиях в небольших ее частях. Состояние локально равновесных объемов определяется основными уравнениями термодинамики, которые можно использовать для расчета равновесий: источник диффундирующего элемента - насыщающая среда и насыщающая среда - насыщаемые детали.

В данной работе в качестве критерия равновесия выбрано условие минимума энергии Гиббса химически реагирующих подсистем при независимых параметрах P и T .

$$\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ} \rightarrow \min$$

Достижение функцией $\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ}$ минимального значения при участии в реакции заданного количества реагентов возможно за счет изменения номенклатуры и количества образующихся веществ, т.е. за счет варьирования стехиометрических коэффициентов X_j , которые в то же время должны удовлетворять условию материального баланса.

$$\sum_{i,j} C_{i,j} X_j \leq b_i$$

где b_i - определенное количество взаимодействующего химического элемента B_i ;

X_j - стехиометрический коэффициент j -того соединения;

$C_{i,j}$ - количество атомов B_i в соединении " j ";

i - количество химических элементов, участвующих в реакции;

n - количество продуктов реакции.

Оптимизационная задача решалась симплекс-методом на ЭВМ ЕС-1022. Был выполнен расчет изотермических сечений ($T = 1273$ K) следующих систем $Al-I$, $Al-Cl$, $Ni-Al-Cl$, $Ni-Al-I$, $Fe-Al-Cl$. Для этого сначала записывалась реакция взаимодействия между элементами системы: в левой части уравнения - исходные вещества, в правой - все возможные соединения, образованные этими компонентами. Далее составлялись уравнения материального баланса по каждому компоненту и выражение оптимизируемой функции. Каждая фаза диаграмм $Ni-Al$, $Fe-Al$ была представлена несколькими соединениями с различным содержанием атомов компонентов, что позволило учесть переменный состав этих фаз. В качестве примера приведена запись реакции взаимодействия, уравнений материального баланса и оптимизируемая функция $\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ}$ для системы $Ni-Al-Cl$.

$$\begin{aligned}
 a \text{ Ni} + b \text{ Cl} + c \text{ Al} = & X_1 \text{ Ni}_{95} \text{ Al}_5 + X_2 \text{ Ni}_{90} \text{ Al}_{10} + X_3 \text{ Ni}_{80} \text{ Al}_{20} + \\
 & + X_4 \text{ Ni}_{77} \text{ Al}_{23} + X_5 \text{ Ni}_{73} \text{ Al}_{27} + X_6 \text{ Ni}_{64} \text{ Al}_{36} + X_7 \text{ Ni}_{60} \text{ Al}_{40} + \\
 & + X_8 \text{ Ni}_{50} \text{ Al}_{50} + X_9 \text{ Ni}_{45} \text{ Al}_{55} + X_{10} \text{ Ni}_{43} \text{ Al}_{57} + X_{11} \text{ Ni}_{41} \text{ Al}_{59} + \\
 & + X_{12} \text{ Ni}_{40} \text{ Al}_{60} + X_{13} \text{ AlCl} + X_{14} \text{ AlCl}_2 + X_{15} \text{ AlCl}_3 + X_{16} \text{ Al}_2 \text{ Cl}_3 + \\
 & + X_{17} \text{ NiCl}_2 + X_{18} \text{ NiCl} + X_{19} \text{ Cl} + X_{20} \text{ NiCl}_{\text{зкрст.}}
 \end{aligned}$$

условия материального баланса

$$\begin{aligned}
 95 X_1 + 90 X_2 + 86 X_3 + 77 X_4 + 73 X_5 + 64 X_6 + 60 X_7 + 50 X_8 + \\
 + 55 X_9 + 45 X_{10} + 41 X_{11} + 40 X_{12} + X_{17} + X_{18} + X_{20} &\leq a \\
 X_{13} + 2 X_{14} + 3 X_{15} + 6 X_{16} + 2 X_{17} + X_{18} + X_{19} + 2 X_{20} &\leq b \\
 5 X_1 + 10 X_2 + 14 X_3 + 23 X_4 + 27 X_5 + 36 X_6 + 40 X_7 + 50 X_8 + \\
 + 45 X_9 + 55 X_{10} + 59 X_{11} + 60 X_{12} + X_{13} + X_{14} + X_{15} + 2 X_{16} &\leq c
 \end{aligned}$$

оптимизируемая функция

$$X_1 \Delta G_{\text{Ni}_{95} \text{ Al}_5}^0 + X_2 \Delta G_{\text{Ni}_{90} \text{ Al}_{10}}^0 + \dots + X_{19} \Delta G_{\text{Cl}}^0 + X_{20} \Delta G_{\text{NiCl}_2}^0 \longrightarrow \min$$

Во всех рассматриваемых системах суммарное количество молей взаимодействующих компонентов принималось за 100 %, что позволило результаты расчета представить в виде изотермических сечений двойных и тройных диаграмм.

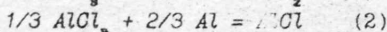
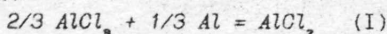
Сопоставление полученных данных для систем Al-Г и Al-Me-Г показывает, что образование интерметаллидов алюминия возможно лишь в среде низших галогенидов алюминия AlCl_2 , AlCl и AlI . В то же время образование покрытия невозможно в среде AlCl_3 и AlI_3 , а увеличение содержания хлора и иода в газовой среде может привести к разъеданию поверхности насыщаемого металла за счет образования летучих соединений NiCl_2 , NiI_2 , FeCl_2 .

Реальные соотношения реагентов на поверхности детали, определяющие фазовый состав покрытия, в свою очередь зависят от режима ХТО. В связи с этим для прогнозирования состава покрытия необходимо установить взаимосвязь между количеством молей реагирующих компонентов и технологическими факторами процесса диффузионного насыщения.

Для прогнозирования фазового состава покрытия в зависимости от технологических факторов предлагается следующая последователь-

ность расчета

1. Расчет парциальных давлений галогенидов алюминия через константы равновесия реакций на поверхности источника диффундирующего элемента. Например, для хлоридной среды реакции взаимодружества имеют вид:



$$e^{-\Delta G_1^0/RT} = P_{\text{AlCl}_2} P_{\text{AlCl}_3}^{-2/3} a_{\text{Al}}^{-1/3}$$

$$e^{-\Delta G_2^0/RT} = P_{\text{AlCl}} P_{\text{AlCl}_3}^{-1/3} a_{\text{Al}}^{-2/3}$$

$$K_1 P_{\text{AlCl}} + K_2 P_{\text{AlCl}_2} + K_3 P_{\text{AlCl}_3} = 3 m_{\text{AlCl}_3} / \text{М.В.}_{\text{AlCl}_3},$$

где последнее уравнение выражает условие материального баланса по хлору, загружаемому в рабочее пространство объемом V , в виде треххлористого алюминия массой m_{AlCl_3} .

$$K_1 = \frac{V \times \text{А.В.}_{\text{Cl}}}{RT \text{М.В.}_{\text{AlCl}}}, K_2 = \frac{2 V \times \text{А.В.}_{\text{Cl}}}{RT \text{М.В.}_{\text{AlCl}_2}}, K_3 = \frac{3 V \times \text{А.В.}_{\text{Cl}}}{RT \text{М.В.}_{\text{AlCl}_3}}.$$

М.В. - молекулярный вес данного химического соединения

2. Расчет количества молей алюминия и галогена в насыщающей среде

$$n_{\text{Al}\Gamma}^{\text{Al}} = \frac{\text{А.В.}_{\text{Al}} \times P_{\text{Al}\Gamma} \times V}{RT \text{М.В.}_{\text{Al}\Gamma}}, \quad n_{\text{Al}\Gamma}^{\Gamma} = \frac{\text{А.В.}_{\Gamma} \times i \times P_{\text{Al}\Gamma} \times V}{RT \text{М.В.}_{\text{Al}\Gamma}},$$

где $n_{\text{Al}\Gamma}^{\text{Al}}$, $n_{\text{Al}\Gamma}^{\Gamma}$ - количество молей соответственно алюминия и галогена в галогениде $\text{Al}\Gamma$ при $P_{\text{Al}\Gamma}$;

i - количество атомов Γ в галогениде $\text{Al}\Gamma$.

$$n_{\Sigma}^{\text{Al}} = \sum n_{\text{Al}\Gamma}^{\text{Al}}; \quad n_{\Sigma}^{\Gamma} = \sum n_{\text{Al}\Gamma}^{\Gamma}$$

3. Расчет количества молей металла, участвующего в реакции

$$n^{\text{Me}} = \frac{m \times S_{\text{дет.}} \times h \times \rho_{\text{Me}}}{\text{А.В.}_{\text{Me}}}$$

где $S_{\text{дет.}}$ - суммарная насыщаемая поверхность деталей;

h - толщина поверхностного слоя;

ρ_{Me} - плотность металла;

m - коэффициент, учитывающий содержание алюминия в поверхностном слое; $m = 0,7-0,8$;

А.В._{Me} - атомный вес насыщаемого металла

4. Перерасчет количества молей каждого компонента, исходя из условия $n_{\Sigma}^{\text{Al}} + n_{\Sigma}^{\text{Cl}} + n^{\text{Me}} = n_{\Sigma} = 100$, и определение фазового состава

ва покрытия по концентрационному треугольнику Al-Me-Г.

По данной методике была рассчитана концентрация алюминия в газовой среде и на поверхности детали в зависимости от температуры процесса, загрузки галогенида, размеров рабочего пространства и насыщаемой поверхности деталей.

Результаты расчета показали, что при повышении температуры источника диффундирующего элемента до 1200 и 1400 К и уменьшении размера садки деталей, поверхностная концентрация алюминия значительно увеличивается, и верхний слой покрытия представляет β или δ -фазу. В то же время установлено, что величина загрузки галогенида в рабочее пространство установки не влияет на фазовый состав покрытия при избыточной массе алюминия в источнике.

Предложенная методика позволила также рассчитать для лабораторной и опытно-промышленной циркуляционных установок минимальную загрузку алюминия необходимую для поддержания равновесного состава газовой среды при данной температуре и получения моноалюминида никеля толщиной 20 мкм на различной насыщаемой поверхности.

В четвертой главе описана методика и приведен расчет распределения диффундирующего элемента в многослойном покрытии. Расчет выполнен при следующих допущениях: лимитирующей стадией формирования покрытия является диффузионный массоперенос в твердом теле; коэффициенты взаимной диффузии не зависят от концентрации компонентов в пределах области гомогенности данной фазы; в процессе насыщения концентрации на границах слоев соответствуют равновесным.

Формирование многослойного покрытия рассматривалось как результат объемной диффузии в полубесконечное тело. Изменение концентрации диффундирующего элемента в каждой фазе в соответствии со вторым законом Фика описывалось уравнением

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \tilde{D}_\alpha \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad i = 1, 2, \dots, m$$

а движение границ слоев - уравнением

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t} = \frac{I_{i-1} + I_i}{c_{\alpha_{i+1}, \alpha_i} - c_{\alpha_i, \alpha_{i+1}}},$$

где $\frac{\partial \xi_i}{\partial t}$ - скорость движения i границы;

$$I_{i-1} = - \tilde{D}_{\alpha_{i-1}} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=\xi_i^+}, \quad I_i = - \tilde{D}_{\alpha_i} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=\xi_i^-}$$

потоки диффундирующего элемента слева (-) и справа (+) от границы

Задача решалась при условии постоянства концентрации диффундирующего элемента на поверхности детали $c = c_s = \text{const}$. Значения c_s , а также концентрация алюминия в газовой фазе определялись термодинамическим расчетом в зависимости от режима ХТО.

При определении начальных условий считали, что к моменту достижения системой стационарного состояния в покрытии присутствуют все предполагаемые фазы, имеющие толщину, равную 1 % от ожидаемых значений. Также полагали, что распределение диффундирующего элемента по слоям имеет линейный характер.

Дифференциальные уравнения решались методом конечных разностей на ЭВМ ЕС-1840.

Был выполнен расчет распределения диффундирующего элемента в покрытии на никеле при алитировании в циркуляционной установке ($S_{\text{дет.}} / V = 0,64 \text{ м}^{-1}$ и $S_{\text{дет.}} / V = 2,4 \text{ м}^{-1}$) по следующему режиму: $T_{\text{дет.}} = T_{\text{ист.}} = 1273 \text{ К}$, $P = 10^3 \text{ Па}$, $\tau = 1+8 \text{ ч}$.

Установлено, что алитированные покрытия толщиной 30-40 мкм образуются на никеле при продолжительности процесса $\tau = 3 + 4 \text{ ч}$.

На основании термодинамического расчета и расчета распределения диффундирующего элемента в поверхностном слое была построена номограмма (рис.1) для определения режимов алитирования никеля. Так, получение на поверхности детали фазы достехиометрического моноалюминида никеля ($c_{\text{Al}} = 23 \text{ \% мас.}$) и толщины покрытия 25 мкм возможно при алитировании никеля по следующему режиму:

а) в лабораторной циркуляционной установке ($V = 0,013 \text{ м}^3$, $S_{\text{дет.}} = S_{\text{одной лопатки}} = 83 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, $S_{\text{дет.}} / V = 0,64 \text{ м}^{-1}$) при условии $P = 10^3 \text{ Па}$, $T_{\text{дет.}} = 1273 \text{ К}$, $T_{\text{ист.}} = 1100 \text{ К}$, $m_{\text{Al min}} \geq 6 \text{ г}$, $\tau = 4 \text{ ч}$.

б) в опытно-промышленной циркуляционной установке ($V = 0,23 \text{ м}^3$, $S_{\text{дет.}} = S_{\text{65 лопаток}} = 54 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, $S_{\text{дет.}} / V = 2,4 \text{ м}^{-1}$) при условии $P = 500 \text{ Па}$, $T_{\text{дет.}} = 1273 \text{ К}$, $T_{\text{ист.}} = 1300 \text{ К}$, $m_{\text{Al min}} \geq 30 \text{ г}$, $\tau = 4 \text{ ч}$.

Пятая глава посвящена проверке адекватности модели диффузионного насыщения циркуляционным методом и экспериментальному определению режимов алитирования наружных и внутренних поверхностей лопаток ГТД.

Для подтверждения результатов моделирования проведены процессы алитирования никеля и сплава ЖС6У в лабораторной циркуляционной

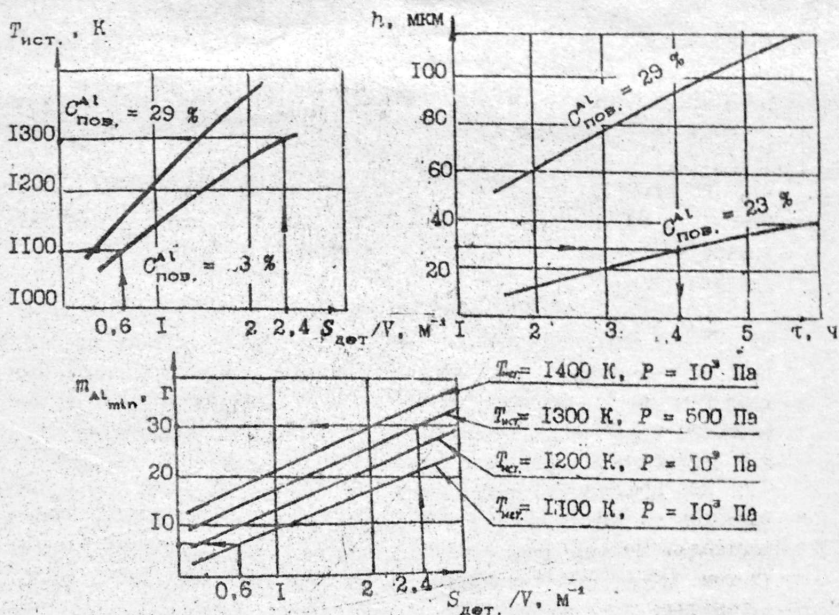


Рис. 1. Номограмма для выбора режима алитирования никеля

$T_{дет.} = 1273 K$

установке. В качестве варьируемых технологических факторов были выбраны загрузка галогенида в виде кристаллического иода ($m_I = 20\div 60 г$) или треххлористого алюминия ($m_{AlCl_3} = 10\div 20 г$), температура процесса ($T = 1173\div 1273 K$) и продолжительность насыщения ($\tau = 3\div 8 ч$).

В пределах указанных режимов ХТО получена идентичная двух-слойная структура покрытия, различающаяся лишь поверхностной концентрацией алюминия и толщиной диффузионного слоя. Внешняя зона алюминиевых покрытий на никелевых образцах была идентифицирована как $NiAl$, внутренняя - как Ni_3Al . Микрорентгеноспектральный анализ показал, что поверхностная концентрация алюминия не зависит от загрузки галогенида и времени насыщения. Понижение температуры процесса от $1273 K$ до $1173 K$ в изотермических условиях его проведения привело к уменьшению концентрации алюминия от $25,47\%$ до $21,16\%$, хотя и не отразилось на фазовом составе покрытия.

Анализ кривых распределения алюминия по слою показал, удовлет-

ворительное совпадение экспериментальных и расчетных кривых. Было установлено, что различие в расчетных и экспериментальных значениях толщины покрытия и поверхностной концентрации диффундирующего элемента не превышает 5-10 % при алитировании никеля в хлоридной среде.

Покрытие на сплаве ЖС6У в отличие от алюминидных покрытий на никелевых образцах имело меньшую толщину и многофазную структуру внутренней зоны, что связано с диффузией легирующих элементов к поверхности.

Однако определение оптимальных режимов нанесения покрытий во внутренних полостях требует проведения дополнительных исследований. Это связано с тем, что при ХТО узких каналов большой протяженности из-за ограниченного "запаса" диффундирующего элемента возможно изменение состава газовой среды, приводящее к неоднородной структуре и неравномерной толщине покрытия.

Для предварительной оценки влияния различных технологических факторов на равномерность внутренних покрытий на лопатках ГТД был поставлен полный факторный эксперимент, включающий 16 опытов с учетом дублирования каждого режима ХТО. В качестве независимых переменных были выбраны: скорость вращения вентилятора (X_1 , 1/с), время насыщения (X_2 , ч) и температура процесса (X_3 , К). Микроструктура лопаток ГТД исследовались на микроскопе NEOPHOT-21 в четырех сечениях. Неравномерность диффузионного слоя (Δh) определялась в результате расчета и сравнения дисперсии толщины покрытий. После статистической обработки экспериментальных данных была получена следующая зависимость неравномерности покрытий от технологических факторов

$$\Delta h = 4,38 - 0,5 X_1 - 1,25 X_2 + 1,20 X_3$$

В связи с тем, что уменьшение Δh за счет увеличения времени процесса снижает производительность оборудования, а понижение температуры в соответствии с проведенными экспериментами уменьшает толщину диффузионного слоя и насыщающую способность среды, в дальнейших исследованиях основное внимание было уделено получению равномерных покрытий за счет варьирования скоростью газового потока.

Моделирование процессов в активизированной газовой среде позволило установить, что основной причиной неравномерности внутренних покрытий являются реакции распада галогенидов алюминия. На базе теоретических исследований получена математическая зависи-

мость, связывающая изменение состава газовой среды с технологическими факторами. Концентрация диффундирующего элемента в газовом потоке на расстоянии y от входного сечения определяется выражением

$$C(y) = C_0 \exp(-ky/U),$$

где C_0 — концентрация элемента на входе; k — константа скорости химической реакции, U — скорость газового потока

Как известно, константа скорости химической реакции определяется природой реагирующих веществ. Таким образом, равномерность покрытия зависит от природы используемого галогенидного активатора. Выполненные исследования структуры покрытий на трубчатых образцах из стали 12Х18Н10Т после алитирования в хлоридной и иодидной средах показали, что во втором случае из-за меньшей устойчивости иодидов алюминия (вследствие больших значений k), неравномерность диффузионного слоя увеличивается.

Допущение о получении равномерных покрытий при $C(L)/C_0 \geq 0,9$, где $C(L)$ — концентрация диффундирующего элемента в выходном сечении детали длиной L , позволило построить номограмму (рис. 2) для определения минимально допустимой скорости газового потока в зависимости от длины трубчатых изделий. Например, в случае алитирования трубок длиной 0,2 м из стали 12Х18Н10Т равномерные покрытия толщиной 70 мкм получаются при $T = 1273$ К, $\tau = 5$ ч и $U \geq 15$ м/с.

Разработанные рекомендации по выбору скорости газового потока были подтверждены экспериментально на трубчатых образцах из стали 10 диаметром 8 мм и длиной $L = 80+340$ мм, а также на трубках из стали 12Х18Н10Т длиной 400 мм и диаметром $\varnothing = 12+40$ мм.

Для определения скорости газового потока, обеспечивающей получение равномерных покрытий на поверхностях сложной конфигурации, была разработана специальная методика исследования массообмена и температурного распределения во внутренней полости детали. С помощью предложенной методики было установлено, что равномерные покрытия на лопатках ГТД получаются при движении газовой среды со скоростью 1,5–2,0 м/с. Результаты выполненных исследований были использованы при составлении технического задания на проектирование опытно-промышленной циркуляционной установки, первые образцы которой изготовлены и установлены во ВНИИЭТО и лаборатории НИИД.

Разработанные рекомендации по выбору режима ХТО использовались при алитировании лопаток ГТД на опытно-промышленной циркуляционной установке. На основании предварительных исследований, вы-

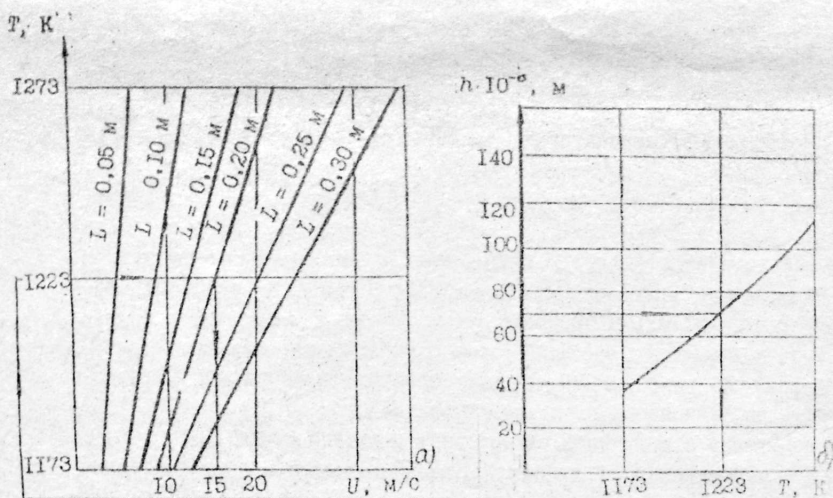


Рис. 2. Последовательность выбора технологических факторов U и t , обеспечивающих получение равномерных покрытий требуемой толщины на внутренних полостях деталей различной длины: а - номограмма для определения U и T ; б - изменение толщины покрытия на стали 12Х18Н10Т при алитировании в зависимости от температуры процесса ($\tau = 5$ ч)

полненных на 1-2 лопатках, были определены режимы алитирования для полной садки деталей $T = 1273$ К, $\tau = 3$ ч и $T = 1273$ К, $\tau = 6$ ч при $U = 1,5-2$ м/с, $m_{Al} = 150-200$ г, $P_{AlCl_3} = 500$ Па. Установлено, что толщина покрытия при трехчасовом процессе составляет 15-22 мкм, при шестичасовом - 28-32 мкм. Полученные данные показали, что неравномерность внутренних покрытий, а также различие в толщине диффузионного слоя на наружной и внутренней поверхности детали не превышает 5-7 мкм, причем толщина и равномерность покрытия не зависели от расположения детали в приспособлении.

На основании рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов было установлено, что внешняя зона покрытия независимо от времени насыщения представляет фазу $NiAl$ с концентрацией 23 - 26 % Al, в которой в небольших количествах растворены основные легирующие компоненты сплава. Внутренняя зона состоит из фаз

$NiAl$, Ni_3Al и карбидов, на что указывает скопление карбидообразующих элементов.

Оценивая состав и толщину экспериментально полученных покрытий, рекомендуется следующий режим алитирования лопаток ГТД ($S_{\text{дет.}} = 0,054 \text{ м}^2$ и $S_{\text{дет.}}/V = 2,4 \text{ м}^{-1}$) в изотермических условиях: $T = 1273 \text{ К}$, $\tau = 6 \text{ ч}$, $P_{\text{AlCl}_3} = 5 \cdot 10^2 \text{ Па}$, $m_{\text{Al}} = 50\text{--}100 \text{ г}$, $U = 1,5\text{--}2,0 \text{ м/с}$. Сравнение значений технологических факторов, определенных экспериментально и расчетным путем (стр. 10) показывает удовлетворительное совпадение результатов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что допущение об осуществлении диффузионного насыщения металлов и сплавов в условиях локального равновесия между насыщающей средой и диффундирующим элементом, насыщающей средой и поверхностью детали, позволяет рассчитывать протекающие химические реакции в соответствии с фундаментальными уравнениями термодинамики.

2. На основе определения минимума энергии Гиббса химически реагирующих систем и выполнения условия материального баланса по каждому компоненту разработана термодинамическая модель диффузионного насыщения металлов и сплавов циркуляционным методом.

3. Выполнен расчет фазового состава покрытия при диффузионном насыщении циркуляционным методом в зависимости от температуры процесса, массы галогенида загружаемого в установку, объема рабочего пространства, насыщаемой поверхности деталей.

4. Установлено, что наиболее существенно на концентрацию алюминия на поверхности детали влияют градиент температур в рабочем пространстве, и насыщаемая поверхность деталей.

5. Расчетom установлено, что процесс алитирования возможен лишь в присутствии низших галогенидов $AlCl_2$ и $AlCl$ для хлоридной среды и AlI — для иодидной. Показано, что замена хлоридного активатора на иодидный уменьшает насыщающую способность среды.

6. Расчитаны концентрационные кривые распределения алюминия в многослойных покрытиях на никеле, причем в качестве исходных данных использовались результаты термодинамического расчета концентрации диффундирующего элемента в газовой фазе и на поверхности детали. Получено удовлетворительное совпадение расчетных и экспе-

риментальных кривых при алитировании никеля в хлоридной среде.

7. Установлена математическая зависимость, связывающая изменение концентрации диффундирующего элемента в газовом потоке с длиной внутренней полости, скоростью газа и константой скорости химической реакции на поверхности изделия.

8. Построена номограмма для определения минимально допустимой скорости газового потока во внутренних полостях, обеспечивающей получение равномерных покрытий при алитировании в хлоридной среде. Исследования на трубчатых образцах подтвердили правильность расчетных значений.

9. На разработанный способ исследования массоотдачи из газового потока получено авторское свидетельство № II484449. Предложенный метод позволил экспериментально определить оптимальную скорость газа через внутреннюю полость лопатки ГТД. Она составляет 1,5 - 2 м/с.

10. Установлено расчетом и подтверждено экспериментально, что на опытно-промышленной циркуляционной установке равномерные покрытия толщиной 30-35 мкм с концентрацией алюминия 22-25 % на поверхности лопаток ГТД можно получать при $T = 1273$ К, $\tau = 4-6$ ч, $U = 1,5-2$ м/с, $m_{Al} = 50-100$ г при $P_{AlCl_3} = 5 \cdot 10^2$ Па.

Основное содержание диссертации отражено в работах:

1. Хромоалитирование жаропрочных сплавов циркуляционным методом / Б.Н. Арзамасов, В.Н. Симонов, М.В. Унчикова и др. // Диффузионное насыщение и покрытия на металлах: Сб. науч. тр. - Киев: Наукова думка, 1983. - С. 79-83.

2. Математическое моделирование процесса циркуляционного алитирования никеля и никелевых сплавов / Б.Н. Арзамасов, Ю.А. Пучков, М.В. Унчикова и др. // Прогрессивные методы химико-термической обработки сплавов. - М., 1987. - С. 10-16.

3. А.с. II48449 СССР, МКИ⁵ Способ регистрации картины обтекания газовым потоком / Б.Н. Арзамасов, В.Н. Симонов, М.В. Унчикова и др. - № 3426310/40-23; Заявл. 20.12.83.

4. Получение защитных покрытий на внутренних полостях деталей циркуляционным методом / Б.Н. Арзамасов, В.Н. Симонов, М.В. Унчикова и др. // Вестник МГТУ. Сер. Машиностроение. - 1992. - № 3. - С. 67-74.