

М420563
Министерство высшего и среднего специального образования СССР

Московское ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и
ордена Трудового Красного Знамени высшее техническое
училище имени Н.Э.Баумана



На правах рукописи

ЧУЙКО Людмила Анатольевна

УДК 621.793.6

РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ
КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДИСТЫЕ
КОНСТРУКЦИОННЫЕ СТАЛИ

Специальность 05.16.01 -Металловедение и
термическая обработка металлов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

МОСКВА - 1984

Работа выполнена в Московском ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени высшем техническом училище им. Н.Э. Баумана.

Научный руководитель – заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор технических наук, профессор АРЗАМАСОВ Б.Н.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент АНДРИУШЕЧКИН В.И.

кандидат технических наук, с.н.с. БУЛЬ Н.К.

Ведущее предприятие – ВМНИИ

Защита диссертации состоится " 15 " октябре 1984 г.
на заседании с _____ в _____
высшем техн _____
107005, Мс _____

Ваш
печатью,

ный

С
Н.Э. Баум

им.

Те.

Ав

СП

M420563

КИТИН

Д
Подписан
Типограф

9
0 экз.

Актуальность. В "Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1981 - 1985 годы и на период до 1990 года" указано на необходимость экономного расходования материальных и сырьевых ресурсов, в том числе, металла - основного сырья машиностроительной промышленности; "разрабатывать и внедрять высокоэффективные методы повышения коррозионной стойкости металлов и сплавов". Значительное внимание уделено совершенствованию технологического оборудования пищевой промышленности и сельскохозяйственного машиностроения.

В настоящее время повышение коррозионной стойкости деталей пищевой, химической, энергетической промышленности и сельскохозяйственного машиностроения достигается применением высоколегированных нержавеющей сталей и сплавов. Однако, высокая стоимость и все возрастающая дефицитность этих материалов ограничивает их использование, поэтому все большее внимание уделяется разработке различных диффузионных покрытий.

Теоретический и практический интерес представляет нанесение покрытий новыми методами химико-термической обработки в рациональных средах, основанных на проведении процессов в замкнутых объемах с экономичным расходом исходных материалов и без выделения продуктов реакции в окружающую среду. Таким методом химико-термической обработки металлов и сплавов является циркуляционный, разработанный в МВТУ им. Н.Э.Баумана.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с программой ОЦ ОI7 "Защита металлов от коррозии", утвержденной Госкомитетом по науке и технике, Госпланом СССР и АН СССР 12.12.1980 г.

Цель и задачи исследования. На основе экспериментальных исследований кинетики образования, структуры, химического и фазового состава разработать коррозионностойкие титансодержащие покрытия на железоуглеродистых сплавах.

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи теоретического и экспериментального характера:

1. С помощью термодинамических расчетов установить возможность совместного хромтитанирования сталей циркуляционным методом в йодидной газовой среде.
2. Изучить кинетику формирования титанированных и хромтитанированных слоев на железоуглеродистых сплавах циркуляционным методом



М420563

3. Установить связь между коррозионной стойкостью и составом диффузионных покрытий.

4. Оптимизировать технологию нанесения наиболее эффективных по коррозионной стойкости покрытий с применением метода математического планирования эксперимента.

5. Исследовать кинетику коррозионного разрушения покрытий в кислых средах пищевой промышленности, морской воде и минеральных удобрениях, структуру и состав диффузионных слоев, полученных при оптимальных условиях насыщения.

6. Провести производственные испытания деталей, обработанных по оптимальному режиму, разработать основы технологии хромотитанирования.

Научная новизна. Впервые, на основе термодинамического анализа показана возможность одновременного насыщения стали хромом и титаном в йодидной газовой среде циркуляционным методом.

Установлена связь между составом, структурой и коррозионной стойкостью покрытий, нанесенных циркуляционным методом.

Получены новые экспериментальные данные о структуре, фазовом и химическом составе диффузионных слоев, на основании которых предложена схема формирования диффузионных покрытий на углеродистых сталях при насыщении карбидообразующими элементами.

Разработаны оптимальные режимы процесса хромотитанирования, обеспечивающие максимальную коррозионную стойкость деталей пищевого оборудования.

Практическая ценность и реализация работы. Определена коррозионная стойкость титановых и хромотитановых покрытий на углеродистых сталях в слабых растворах органических кислот пищевой промышленности (винной, лимонной и уксусной), сухом вине, морской воде и минеральных удобрениях.

Разработана технология хромотитанирования углеродистых сталей, позволяющая получать коррозионностойкие карбидные покрытия.

Установлено, что для защиты деталей от коррозии в кислых средах пищевой промышленности и минеральных удобрениях целесообразно использовать хромотитанированные углеродистые стали, а в морской воде — титанированные.

Показана возможность замены деталей пищевого оборудования и сельскохозяйственных машин, изготавливаемых из нержавеющей и высоколегированных сталей на детали из углеродистых сталей обыкновенного качества с покрытием.

Хромтитанированные по оптимальным режимам патрубки емкостей для хранения вина и корпус дозатора для розлива пищевых жидкостей установлены на работающем оборудовании Московского комбината вино-градных и плодово-ягодных вин. После 12000 часов работы без замены детали годны к дальнейшей эксплуатации.

Технология хромтитанирования углеродистых сталей принята к внедрению Московским производственным объединением "Пищемаш".

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на XIX и XX семинарах по защитным покрытиям и диффузионному насыщению (г. Дрогобыч, 1982 г. и г. Львов, 1984 г.); на Всесоюзной научно-технической конференции "Экономия металла и энергии на основе прогрессивных процессов термической и химико-термической обработки" (г. Пенза, 1984 г.), на семинаре ИТР Московского ПО "Пищемаш" и научных семинарах кафедры "Материаловедение" МВТУ им. Н.Э. Баумана.

Публикации. Результаты диссертации изложены в четырех публикациях.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы и приложений, изложена на 98 страницах машинописного текста, содержит 57 рисунков, 19 таблиц и библиографию из 131 наименования. В приложение включены таблицы расчета термодинамических потенциалов реакций, равновесного состава газовых сред, результаты рентгеноструктурного анализа, акт производственных испытаний и акт о приеме технологии к внедрению.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе на основе анализа литературных данных показано влияние объемного и поверхностного легирования алюминий, хромом, кремнием, титаном, никелем и бором на сопротивление железо-углеродистых сплавов электрохимической коррозии.

Из существующих покрытий титановые и хромтитановые обеспечивают наибольшую коррозионную стойкость в кислых и хлорсодержащих средах.

Рассмотрены известные способы получения диффузионных покрытий. Показано, что на современном этапе для нанесения коррозионно-стойких диффузионных покрытий целесообразно использовать циркуляционный метод насыщения в йодидных газовых средах, который позволяет устранить попутное азотирование и алитирование, получить равномерные по толщине покрытия на деталях сложной конфигурации, безвреден, взрывобезопасен и экономичен.

Для внедрения титановых и хромотитановых антикоррозионных покрытий необходимо разработать технологические основы их нанесения циркуляционным методом, изучить структуру, фазовый состав и кинетику коррозионного разрушения, оптимизировать процесс по коррозионной стойкости.

Во второй главе дана характеристика используемых материалов, и описана методика проведенных исследований.

В качестве насыщаемых металлов применяли стали Ст3, 45, У10 с различным содержанием углерода, а также техническое железо с целью сравнения формирующихся слоев в зависимости от содержания углерода.

Покрытия наносили в лабораторной циркуляционной установке. Для этого в рабочую камеру отдельно помещали титановую губку, хром марки ХО и образцы (или детали), нагревали до температуры 1173 – 1273 К, камеру печи заполняли парами йода, газовую смесь приводили с помощью вентилятора в циркуляционное движение.

Структуру, фазовый и химический состав диффузионных слоев исследовали с помощью металлографического, рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального и энергетического дисперсионного рентгеновского анализов. Металлографический анализ выполнен на микроскопе "Neophot-21", рентгеноструктурный – на установке ДРОН-1 и УРС-55 (с использованием медного излучения), микрорентгеноспектральный анализ – на установке УХА-50А, а энергетический дисперсионный – на установке XR 500.

Сцепляемость покрытия с основой исследовалась путем изучения вида отпечатка конуса прибора Роквелла (HRA 60) на поверхности покрытия. По этой методике допускаются сколы 1/3 периметра отпечатка.

Коррозионную стойкость образцов в 5%-ных растворах кислот (винной, лимонной и уксусной), сухом вине и морской воде оценивали гравиметрическим методом по ГОСТ 17332 – 71 по уменьшению массы образцов, отнесенной к площади их поверхности.

Потенциодинамические исследования в указанных перемешиваемых растворах выполнены при 20°C на потенциостате П5848.

Испытания в морской воде проводились при полном погружении образцов в течение 3800 часов (с июня по декабрь, Черное море).

Коррозионные испытания образцов с покрытиями в минеральных удобрениях проводились в нитроаммофосе и суперфосфате 20%-ной влажности. Перед установкой образцы взвешивались с точностью $\pm 0,0001$ г.

При металлографическом определении толщин зон покрытий, измерении микротвердости, скорости коррозии различных покрытий в агрессивных средах для оценки достоверности результатов использовали методы математической статистики.

Третья глава посвящена исследованию процессов диффузионного титанирования и хромтитанирования железоуглеродистых сплавов.

Проведенные термодинамические расчеты показали, что возможно диффузионное насыщение железа и углеродистых сталей циркуляционным методом в йодидной газовой среде титаном и одновременно двумя карбидообразующими элементами – хромом и титаном. Перенос диффундирующих элементов при этом осуществляется за счет реакций образования и диспропорционирования йодидов титана (реакции 1,2) и диссоциации диiodида хрома (реакция 3).



Восстановление по приведенным реакциям хром и титан взаимодействуют с железом и углеродом подложки с образованием интерметаллидов и карбидов хрома и титана (см. табл. I)

Таблица I

Изменение термодинамического потенциала реакций

№ п/п реакций	Химические реакции	Изменение термодинамического потенциала ΔG_T° кДж/моль Y_2 при температуре, К		
		1000	1500	2000
1.	$\text{TiY}_2 + \text{Fe} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{Ti} + \frac{1}{2} \text{TiY}_4$	-91,68	-26,98	4,56
2.	$2 \text{TiY}_2 + \frac{1}{2} \text{Fe} \rightarrow \frac{1}{2} \text{FeTi}_2 + \text{TiY}_4$	-91,76	-27,24	8,93
3.	$2 \text{TiY}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{FeTi}_2 + 2 \text{Y}_2$	91,87	114,61	130,80
4.	$\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$	-180,75	-172,24	-166,18
5.	$3 \text{Cr} + 2 \text{C} \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$	-103,98	-105,93	-107,32
6.	$23 \text{Cr} + 6 \text{C} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$	-9,61	-32,25	-48,37
7.	$7 \text{Cr} + 3 \text{C} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$	-5,20	-17,44	-26,17

Термодинамические расчеты показали, что реакции карбидообразования характеризуются более низкими термодинамическими потенциа-

лами во всем интервале температур до 2000 К по сравнению с реакциями образования интерметаллидов. Причем наиболее вероятно образование карбида титана TiC . Реакции карбидообразования рассчитаны с учетом термодинамической активности углерода (a_c), растворенного в аустените:

$$a_c = \left(\frac{1 - 5 N_c^H}{N_c^H} \right) \frac{N_c}{1 - 5 N_c} \quad (4)$$

где N_c^H — атомная доля углерода в аустените, насыщенном графитом;

N_c — атомная доля углерода в аустените данной концентрации.

Проведенный на ЭВМ ЕС 1022 расчет равновесного состава газовой смеси показал, что в интервале температур от 1100 до 1500 К имеются йодиды как хрома, так и титана, то есть возможна доставка к поверхности стали обоих элементов. Причем с повышением температуры суммарное давление йодидов титана повышается более резко по сравнению с давлением йодидов хрома, вследствие чего можно ожидать в этом случае преимущественного титанирования.

В экспериментах по хромотитанированию сталей Ст3, 45, У10 и железа соотношение поверхностей титана и хрома изменяли в интервале $Ti : Cr$ от 1/3 до 1/5. При большем содержании титана идет титанирование без диффузии хрома. При увеличении доли хрома наблюдается увеличение толщины диффузионного слоя, что может быть объяснено меньшим размером, а, следовательно, большей подвижностью атомов хрома в железе по сравнению с титаном. При всех принятых соотношениях поверхностей хрома и титана фазовый состав диффузионного слоя на сталях Ст3, 45 и У10 соответствует карбиду титана, легированному хромом $(Ti, Cr)C$.

Изучение химизма и кинетики процессов титанирования и хромотитанирования вышеуказанных марок сталей показало, что толщина диффузионного слоя возрастает с увеличением температуры от 900 до 1000°C и времени изотермической выдержки от 1 до 5 часов (рис.1), а также с увеличением реакционной поверхности титана. Толщина карбидных слоев растет также с увеличением содержания углерода в стали.

Особенностью формирования диффузионных слоев при насыщении углеродистых сталей карбидообразующими элементами (в данном случае, хромом и титаном) является образование на поверхности стали тонкой "корки" карбида титана, как наиболее сильного карбидообразователя.

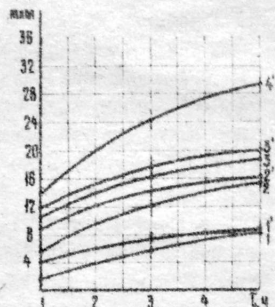
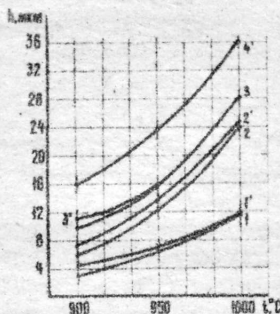


Рис. I Влияние температуры (а) и длительности изотермической выдержки (б) на общую толщину (I' - 4') и толщину карбидных слоев (I - 3) при хромотитанировании СтЗ (I, I'), 45 (2, 2'), У10 (3, 3') и железа (4'), $t = 950^{\circ}\text{C}$, $P = 0,49 \cdot 10^5$ Па, $v = 0,6$ м/с

Карбидные слои толщиной от I до 7 мкм в зависимости от содержания углерода в стали образуются после одночасовой выдержки при титанировании, и от 2 до 11 мкм при хромотитанировании. При дальнейшей изотермической выдержке идет приток углерода из подложки и увеличение толщины карбидного слоя.

Исследование микроструктуры сталей после диффузионного титанирования показывает, что на низко- и среднеуглеродистых сталях формируются три зоны: карбидная зона, состоящая из монокарбида титана TiC , резко выраженная переходная зона различной ширины в зависимости от режимов насыщения и обезуглероженная зона. Переходная зона обнаруживается по сильной травимости и пониженной твердости, она сформирована в результате диффузии углерода из более глубоких слоев к поверхности. Микрорентгеноспектральный анализ показал наличие повышенного количества постоянных примесей, характерных для сталей (Mn , Si , S) в переходной зоне. В то же время карбидный слой характеризуется повышенной чистотой. На техническом железе вследствие малого количества углерода (до 0,04%) и примесей переходная зона почти отсутствует, а первая зона состоит из титанидов железа $FeTi_2$, $FeTi$ и Fe_2Ti . Следовательно, увеличение содержания примесей в подслоной зоне происходит в основном за счет отеснения их вглубь при насыщении карбидообразующими элементами. Это подтверждает результаты ряда исследователей, которые отмечали рафинирование диффузионного слоя при хромировании стали.

При хромотитанировании сталей также наблюдаются все три зоны,

однако переходная и обезуглероженная меньшей протяженности, чем при титанировании по тем же режимам. Карбидная зона, образовавшаяся после хромотитанирования сталей, по данным рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов состоит из сложного карбида $(Ti, Cr)C$, содержащего до 20% (по массе) хрома.

При изучении отпечатков конуса (HRA 60) на хромотитанированных образцах отсутствуют сколы по всему периметру отпечатка, что указывает на хорошую сцепляемость покрытия с основой.

Существование переходной и обезуглероженной зон, а также малая толщина карбидных покрытий, стимулировали поиски предварительной обработки перед насыщением. Исследователи процессов насыщения в порошках использовали для этих целей предварительное железнение.

В данной работе опробованы два способа: обеднение поверхности стали углеродом с целью увеличения толщины слоя и предварительная цементация.

Предварительное обезуглероживание проводили в титановой стружке при пониженном давлении. Вследствие того, что титан — сильнейший карбидообразователь, он, соприкасаясь в виде мелкой стружки с поверхностью стали, поглощает углерод из поверхностных слоев. При температуре $900^{\circ}C$ и времени изотермической выдержки 4 часа получали на Ст3 обезуглероженный слой ~ 400 мкм, после чего образцы подвергались титанированию или хромотитанированию по режиму $1000^{\circ}C$, 5 часов. Полученные таким образом диффузионные слои аналогичны по толщине и фазовому составу слоям на техническом железе. С поверхности образуется слой интерметаллида $FeTi_2$ (~ 3 мкм), затем несколько шире зона интерметаллидов $FeTi$ и Fe_2Ti , далее твердый раствор титана в α -железе с выделением отдельных карбидов по границам зерен.

В качестве второго способа предварительной обработки с целью увеличения толщины карбидного слоя, а, следовательно, и срока службы покрытия, образцы сталей Ст3 и 45 подвергали ионной цементации в смеси $CH_4 + H_2$ по режиму $950^{\circ}C$, время выдержки 1,5 часа на глубину 800 — 1000 мкм. Концентрация углерода на поверхности 1,0 и 1,4% соответственно для Ст3 и 45. После цементации образцы хромотитанировали циркуляционным методом при $1000^{\circ}C$ в течение 5 часов. Установлено, что в результате хромотитанирования на предварительно цементованных сталях Ст3 и 45 образуются сплошные карбидные слои $(Ti, Cr)C$ толщиной 25–30 мкм, аналогичные слоям, полученным при хромотитанировании стали У10 без предварительной цементации. Под слоем карбида отсутствует обезуглероженная зона.

Таким образом, при последовательном карбохромотитанировании формируются качественные карбидные покрытия на низко- и среднеуглеродистых сталях без обезуглероженной зоны, и большей толщины, чем на углеродистых сталях без предварительной цементации.

Четвертая глава посвящена исследованию коррозионной стойкости сталей Ст3, 45 и У10 после диффузионных процессов титанирования, хромирования и хромотитанирования циркуляционным методом в 5%-ных растворах винной, лимонной и уксусной кислот, сухом вине $pH = 3,18$, морской воде и минеральных удобрениях (суперфосфат и нитроаммофос).

Результаты исследований гравиметрическим и потенциодинамическим методами показали, что наибольшей коррозионной стойкостью в органических кислотах пищевой промышленности и сухом вине обладают комплексные карбидные покрытия с однородной структурой $(Ti, Cr)C$, скорость их коррозии $0,006 - 0,009 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, что соответствует "весьма стойким" покрытиям согласно ГОСТУ 13819 - 68.

Длительные испытания (3800ч) в морской воде при полном погружении образцов показали высокую стойкость титанированных сталей и ее связь со структурой покрытий, зависящей от режимов насыщения (табл.2).

Таблица 2

Сравнительная коррозионная стойкость диффузионных покрытий в морской воде

Марка стали	Вид покрытия	Температура насыщения, С	Время насыщ. ч	Скорость коррозии $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$	Балл коррозионной стойкости
45	Ti	900	3,0	0,016	4
45	Ti	950	1,5	0,021	4
Ст3	Ti	950	1,5	0,021	4
45	Ti	950	2,0	0,025	4
Ст3	Ti	950	2,0	0,019	4
45	Ti	950	3,0	0,017	4
У10	Ti	950	3,0	0,027	4
45	Ti	950	6,0	0,009	3
45	Ti + Cr	950	3,0	0,018	4
У10	Ti + Cr	950	3,0	0,026	4
12Х18Н10Т	б/п	-	-	0,080	5
ВТ1-0	б/п	-	-	0,006	3
45	б/п	-	-	0,158	6
Ст3	б/п	-	-	0,149	6

В целом, титанированные стали по коррозионной стойкости в морской воде относятся к материалам класса "весьма стойкие" и "стойкие", что превышает стойкость нержавеющей стали 12Х18Н10Т и приближается к стойкости сплава ВТ1-0.

В минеральных удобрениях 20%-ной влажности (нитроаммофос и суперфосфат) повышенную коррозионную стойкость проявили хромотитанированные стали 45 и У10, причем характер коррозии в этих двух видах минеральных удобрений различный: в суперфосфате – равномерная, а в нитроаммофосе – питтинговая коррозия при неизменном остальном покрытии.

Следует отметить, что во всех приведенных агрессивных средах сплошные карбидные покрытия имеют большую коррозионную стойкость даже при малых толщинах ~ 3 мкм по сравнению с интерметаллидными, формирующимися на предварительно обезуглероженной стали.

Электрохимические исследования хорошо согласуются с данными гравиметрического метода. Покрытия, содержащие 24 ат.% титана, пассивируются в органических кислых средах пищевой промышленности и без внешней поляризации, то есть самопассивируются. При диффузионном насыщении титаном и хромом циркуляционным методом на поверхности железоуглеродистых сплавов формируются покрытия с содержанием титана от 50 до 80% (по массе) в зависимости от содержания углерода в подложке и режимов насыщения.

Процесс самопассивации титаносодержащих покрытий связан с образованием защитной оксидной пленки TiO_2 , пассивирующие свойства которой обусловлены малым числом дефектов, хорошей сцепляемостью с основой и прочностью. В 5% - ных растворах винной, лимонной и уксусной кислот, а также в сухом вине потенциал хромотитанированных сталей в зависимости от режима насыщения составляет $-0,5$ до $-0,2$ В (табл.3). Оксидная пленка TiO_2 стабильна в этих же средах при всех отрицательных потенциалах.

Карбидные титановые TiC и хромотитановые $(Ti,Cr)C$ покрытия на сталях являются катодными. Значительную их коррозионную стойкость в кислых средах органических кислот и сухом вине можно объяснить защитным электрохимическим действием несплошного карбидного слоя. Если общий потенциал поверхности, установившийся после того, как появились питтинги в дефектах покрытия, окажется положительнее потенциала самопассивации в данных условиях, то вся поверхность перейдет в пассивное состояние.

Таблица 3

Электрохимические характеристики коррозионного процесса
в сухом вине

Материал	Режим насыщения	φ_n , В	φ_p , В	i_n , А/м ²
Ст3 исходная	без покрытия	-0,548	-	-
Ст3+ Ti	1000°C, 3 ч	-0,500	-0,020	0,194
Ст3 _{обед.} + Ti	1000°C, 3 ч	-0,509	-0,224	0,172
Ст3 + Cr + Ti	950°C, 3 ч	-0,400	-0,020	0,060
Ст3 + Cr + Ti	1000°C, 5 ч	-0,475	0,100	0,056
Ст3 _{цем.} + Cr + Ti	1000°C, 5 ч	-0,368	0,112	0,055
45 + Cr + Ti	1000°C, 5 ч	-0,435	-0,010	0,140
45 _{цем.} + Cr + Ti	1000°C, 5 ч	-0,420	0,300	0,138
У10 + Cr + Ti	1000°C, 5 ч	-0,400	0,200	0,710
X18NiOT	без покрытия	-0,240	-0,030	0,054

В пятой главе представлены результаты оптимизации процесса хромотитанирования углеродистых сталей по коррозионной стойкости в средах винодельческой промышленности с использованием метода математического планирования эксперимента. Здесь же приведены результаты промышленных испытаний.

Коррозионная стойкость диффузионного слоя определяется его структурой и фазовым составом, которые в свою очередь зависят от целого ряда технологических параметров. Максимальная коррозионная стойкость диффузионных покрытий может быть достигнута лишь при определенных значениях технологических параметров. Следовательно, задачу получения максимальной стойкости покрытий в агрессивных средах можно рассматривать как экстремальную и решать её с помощью математического планирования эксперимента.

Для построения линейной модели выбран и реализован дробный факторный план типа 2^{5-2} с определяющим контрастом $I = X_1 X_2 X_3 X_4$. В качестве независимых переменных были выбраны: температура насыщения (X_1), реакционная поверхность хрома (X_2), реакционная поверхность титана (X_3), давление йодидов в рабочем муфеле (X_4) и время насыщения (X_5). Каждый фактор варьировался на двух уровнях. Опыты проводились рандомизированно во времени. Параметром оптимизации являлась коррозионная стойкость, оцениваемая по потере массы с единицы поверхности за 500 часов испытаний в сухом вине.

Полученные линейные модели для Ст3 и 45 соответственно имеют вид:

$$Y_I = 48,999 - 13,603 X_I - 8,573 X_2 + 7,676 X_3 - 11,883 X_5$$

$$Y_2 = 37,587 - 16,234 X_I - 11,498 X_2 - 15,609 X_5$$

Модели адекватны по критерию Фишера. Полученные уравнения свидетельствуют о том, что наибольшее влияние на коррозионную стойкость оказывают температура и время насыщения, в меньшей мере - соотношение реакционных поверхностей хрома и титана в муфеле, давление йодидов почти не оказывает влияния на параметр оптимизации (коэффициенты при X_4 не значимы). С целью отыскания оптимальных условий процесса диффузионного хромотитанирования был намечен и реализован ряд опытов крутого восхождения.

В результате оптимизации стойкость хромотитанированных Ст3 и 45 против коррозии в сухом вине повысилась по сравнению с исходным состоянием в 15 и 42 раза соответственно. Оптимальными условиями насыщения для Ст3 и 45 являются температура - 1010°C и 990°C соответственно, давление йодидов в рабочем муфеле установки $0,3 \cdot 10^5$ Па, время насыщения - 5 часов, соотношение условных реакционных поверхностей хрома и титана 4 : 1. По приведенным оптимальным режимам были обработаны патрубки емкостей для хранения вина и корпус дозатора автомата для розлива пищевых жидкостей, материал основы - Ст3. Детали установлены на работающем оборудовании Московского комбината виноградных и плодово-ягодных вин. После 16 месяцев работы на деталях следов разрушающей коррозии не обнаружено.

По режиму 1000°C, 5 часов были хромотитанированы лопатки разбрасывателя минеральных удобрений. Машина проходит длительные испытания на полигоне ВИСХОМа.

В шестой главе изложены основы технологии и оборудования для хромотитанирования углеродистых сталей циркуляционным методом.

Для получения качественных коррозионностойких покрытий необходимо снизить до минимума попадание влаги и балластных веществ в рабочую камеру установки. Давление в установке перед нагревом садки не более 13,3 Па, натекание в процессе выдержки и охлаждения - не более $1,5 \cdot 10^{-3}$ м³ Па/с. Детали, приспособления и исходные реагенты, загружаемые в камеру, должны быть сухими.

Фазовый состав покрытий при прочих равных условиях обеспечивается соотношением реакционных поверхностей хрома и титана 4 : 1, что достигается размещением титана - в одном, а хрома - в четырех геометрически одинаковых противнях. Общее давление йодидов в рабо-

чей камере при хромотитанировании и титанировании следует поддерживать $0,3 \cdot 10^5 - 0,5 \cdot 10^5$ Па. Скорость газового потока при проведении процесса соответствует турбулентному течению йодидов, что обеспечивается центробежным вентилятором.

В этой же главе описана подготовка деталей и используемых реагентов, приведены технологические требования к процессу и последовательность операций при хромотитанировании деталей пищевого оборудования.

Технология хромотитанирования углеродистых сталей принята к внедрению Московским производственным объединением "Пищемаш".

В настоящее время во ВНИИЭТО (Минэлектротехпром) разрабатываются опытно-промышленные циркуляционные установки для различных отраслей промышленности.

ВЫВОДЫ

1. На основе термодинамических расчетов и экспериментальных данных установлена возможность диффузионного насыщения железоуглеродистых сплавов циркуляционным методом в йодидной газовой среде одновременно двумя элементами — хромом и титаном. В интервале температур от 1100 до 1500 К имеются йодиды как хрома, так и титана. Теоретически установлено и экспериментально подтверждено влияние состава газовой среды и содержания углерода в стали на формирование диффузионных слоев при титанировании и хромотитанировании.

2. Определено влияние основных технологических параметров (температуры и времени насыщения, состава газовой среды, давления в муфеле) и содержания углерода в стали на толщину диффузионных слоев при титанировании и хромотитанировании. С увеличением температуры и времени насыщения растет общая толщина диффузионных слоев, а также толщина карбидной и обезуглероженной зон. При изменении соотношения реакционных поверхностей $Ti : Cr$ от 1/3 до 1/5 также увеличивается толщина диффузионного слоя. Рост содержания углерода в стали приводит к увеличению карбидной зоны и уменьшению обезуглероженной.

3. Установлено, что при титанировании на техническом железе диффузионный слой состоит из интерметаллидов Ti_2Fe и $TiFe$ и столбчатых зерен твердого раствора титана в α -железе, а на углеродистых сталях из трех зон: карбида титана TiC , переходной и обезуглероженной зон. При хромотитанировании технического железа на его поверхности образуется смесь интерметаллидов Fe_2Ti и Cr_2Ti , под которой формируется зона твердого раствора двух элементов (хро-