

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ ПРОЦЕСУ ТИТАНУВАННЯ АЗОТОВАНИХ СПЛАВІВ У СЕРЕДОВИЩІ ХЛОРУ

Н.А. Курило, В.Г. Хижняк, В.І. Сігова*, С.В. Марченко*

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", м. Київ;

** Сумський державний університет, м. Суми*

Проведені теоретичні розрахунки перебігу процесу дифузійної металізації за участю титану, азоту, хлору, заліза та кисню. Проаналізована залежність вмісту конденсованої та парціального тиску газової фаз від температури. Досліджено фазовий склад та деякі властивості технічного заліза та сталі У8А після азотування та подальшого титанування.

ВСТУП

Значний вплив на термін експлуатації деталей машин та інструментів, що працюють за умов значних контактних навантажень, високих температур та швидкостей ковзання, мають захисні покриття [1-3].

Відомі методи отримання захисних покриттів можна вважати не тільки ефективними, але і єдиними для підвищення експлуатаційних властивостей виробів. Унікальний комплекс властивостей мають речовини на основі тугоплавких сполук перехідних металів IV-VI груп періодичної системи. Карбіди та нітриди титану, цирконію тощо мають високу твердість, хімічну стабільність, низький коефіцієнт тертя з багатьма матеріалами.

МЕТА РОБОТИ

На сьогоднішній день відомо досить багато технологічних прийомів нанесення на поверхню виробів тугоплавких сполук, які можна об'єднати в такі три групи: хімічного, фізичного осадження з парогазової фази, а також дифузійні методи хіміко-термічної обробки [1-3].

Значне поширення отримали методи хімічного осадження з газової фази, де за роки існування знайшли практичне використання багатошарові покриття на основі карбіду і нітриду титану (TiC та TiN), та хіміко-термічної обробки з карбідними покриттями.

Необхідно зазначити, що методи хімічного осадження з парогазової фази та хіміко-термічний метод пов'язані з використанням хімічних реакцій за участю хлоридів перехідних металів. Тому значний інтерес становить вивчення факторів, які впливають на стан газової фази та на склад покриття.

Таким чином, результати термодинамічного аналізу закритих систем дозволять коректно підійти до вибору технологічних параметрів процесу, фазового складу поверхні азотованих сплавів після дифузійної металізації в середовищі хлору.

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Титанування проводили в замкнутому реакційному просторі за умов зниженого тиску [2]. За вихідні реагенти використовували порошок титану, чотирихлористий вуглець та деревне вугілля. При насиченні порошок титану реагує з хлором з утворенням легколетких хлоридів титану різної валентності. Останні надходять до обробленого сплаву з іншими умовами рівноваги, де проходять реакції з виділенням титану або тугоплавких сполук на його основі (карбідів, нітридів, інтерметалідів).

Безпосередньо перед титануванням зразки технічного заліза та сталі У8А азотували в середовищі дисоційованого аміаку при температурі

540 °C протягом 36 год. Результати досліджень фазового складу та будови комплексних покриттів за участю титану, вуглецю, азоту на сталях до цього часу мають обмежений характер [4, 5].

При аналізі фізико-хімічних умов перебігу процесу титанування було використано термодинамічний підхід, спрямований на теоретичне визначення рівноважного складу закритої ізольованої системи [4-10]. При проходженні процесу титанування рівновага в закритій системі відрізняється від реальної. В той же час аналіз літературних джерел [4-8] показав доцільність і правильність запропонованого підходу в різних галузях металургії. Можливий фазовий склад покриття буде визначатися гіпотетичним складом конденсованого стану для певної рівноважної системи, співвідношення компонентів в якій може змінюватися.

Можна враховувати декілька варіантів. Найбільш цікавим для даної роботи є системи зі значним вмістом азоту стосовно вуглецю, однаковим та навпаки – незначним. Оцінка конденсованого стану надасть можливість з'ясувати очікуваний фазовий склад покриття.

Рівноважний склад визначали в інтервалі температур 500-1500 K для систем за участю Ti, C, N, Cl, Fe, O. Тиск вважали незмінним.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Аналіз отриманих даних показав, що склад газової та конденсованої фаз визначається вихідними компонентами закритої системи, температурою та тиском. Для системи 1 таблиці 1 з переважаючим вмістом азоту стосовно вуглецю серед конденсованих фаз наявний нітрид титану TiN. Також наявний нижчий хлорид титану TiCl₃. При незначному зменшенні кількості азоту в системі утворюється і нітрид, і карбід титану (TiN, TiC) (системи 2-4). При відносному збільшенні вмісту вуглецю (системи 4-6) фазовий склад конденсованого стану практично не змінюється. Це карбід титану TiC, нітрид титану TiN, хлорид титану TiCl₃ та невелика кількість титану (система 4) і вуглецю (система 5, 6).

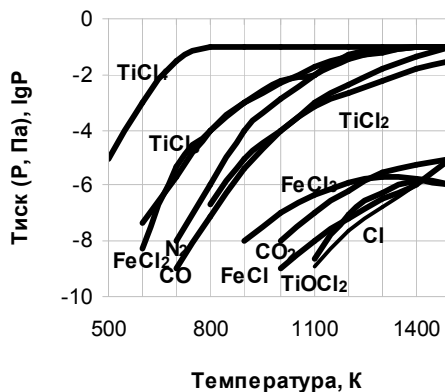
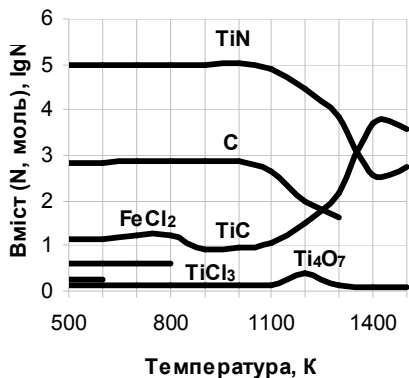
Таблиця 1 - Рівноважний склад реакційного простору

№ пор.	Кількість вихідних компонентів системи, моль	Речовини реакційного простору	
		Газова фаза	Конденсована фаза
1	Cl -N-C-Ti= =2-7-1-6	Cl, N ₂ , TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄ .	C, TiCl ₃ , TiN.
2	Cl -N-C-Ti= 2-5-1-6	Cl, N ₂ , TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄ .	C, TiCl ₃ , TiN, TiC.
3	Cl -N-C-Ti= =2-4-1-6	Ti, TiCl, TiCl ₂ , TiCl ₃ .	TiCl ₂ , TiN, TiC.
4	Cl -N-C-Ti= =2-3-1-6	TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄ .	Ti, TiCl ₃ , TiN, TiC.
5	Cl -N-C-Ti= =2-3-3-6	Cl, N ₂ , TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄ .	C, TiCl ₃ , TiN, TiC.
6	Cl -N-C-Ti= =2-1-5-6	Cl, N ₂ , TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄ .	C, TiCl ₃ , TiN, TiC.
7	Cl-N-C-Fe-Ti= =2-7-2-0.4-7	Cl, N ₂ , FeCl, FeCl ₂ , FeCl ₃ , TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄ .	C, FeCl ₂ , Fe ₃ C, TiCl ₃ , TiN.
8	Cl-N-C-Fe-Ti= =2-5-2-0.4-7	Cl, N ₂ , FeCl, FeCl ₂ , FeCl ₃ , TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄ .	C, FeCl ₂ , Fe ₃ C, TiCl ₃ , TiN, TiC.
9	Cl -N-C-Fe-Ti= =2-3-8-0,5-10	Cl, N ₂ , FeCl, FeCl ₂ , FeCl ₃ , TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄ .	C, FeCl ₂ , Fe ₃ C, TiCl ₃ , TiN, TiC.
10	O-Cl-N-C-Fe-Ti= =1-2-5-4-0.6-7	Cl, N ₂ , CO, CO ₂ , FeCl, FeCl ₂ , FeCl ₃ , TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄ , TiOCl ₂ .	C, FeCl ₂ , Fe ₃ C, Ti ₄ O ₇ , TiCl ₃ , TiN, TiC.

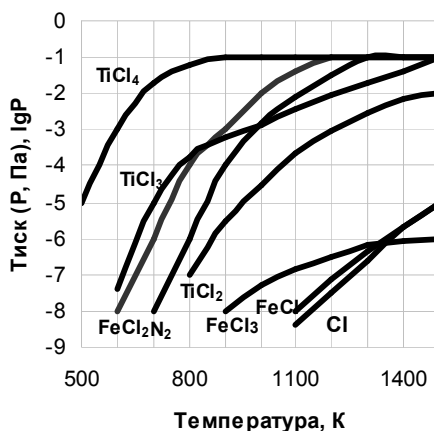
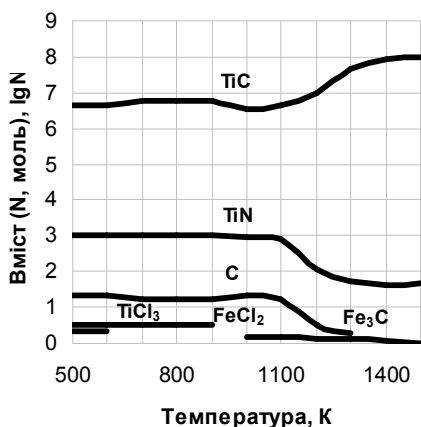
У газовій фазі для систем 1-6 домінують хлориди титану різної валентності TiCl, TiCl₂, TiCl₃, TiCl₄. При додаванні до системи заліза та

кисню (система 7-10) серед конденсованих фаз з'являються оксид титану Ti_4O_7 та хлорид заліза $FeCl_2$. У газовій фазі, крім оксидів вуглецю CO та CO_2 , можливе існування оксихлориду $TiOCl_2$.

Залежність вмісту деяких речовин системи 10 (таблиця 1) в конденсованому стані та парціального тиску в газовому від температури наведена у графічній формі на рисунках 1 а.



а)



б)

Рисунок 1 - Рівноважний склад систем:

а- $O-Cl-N-C-Fe-Ti = 1-2-5-4-0.6-7$ (моль), б- $Cl-N-C-Fe-Ti = 2-3-8-0,5-10$ (моль)

Аналіз отриманих результатів показав, що з підвищенням температур у дослідженому інтервалі парціальний тиск хлоридів титану, хлору, хлориду заліза зростає. Причому парціальний тиск хлоридів титану для даної системи виявився вищим за тиск інших складових газової фази.

Серед конденсованих фаз наявні нітрид та карбід титану, хлориди заліза та титану, оксид титану. Необхідно зазначити, що хлориди $FeCl_2$ та $TiCl_3$ існують у твердій фазі відповідно до температур 800 та 600 К. Суттєвим є те, що вірогідність існування нітриду TiN зменшується при температурах вищих за 1000 К, а карбиду TiC , навпаки, – збільшується. Очевидно кількість карбиду і нітриду титану в твердому стані буде визначатися вмістом титану, вуглецю та азоту.

Експериментальні результати дослідження складу сталей і твердих сплавів після дифузійної металізації різними методами добре збігаються з теоретичними висновками даної роботи. Відвід хлоридів заліза, оксидів та нітридів титану при титануванні сталей за запропонованою технологією зумовлює утворення шару карбіду TiC без вмісту азоту, кисню та попереджує формування в покритті шару інтерметалідів типу Fe₂Ti, FeTi [2]. При титануванні порошковим методом на сталях формується зона інтерметалідів товщиною в кілька разів більшою за товщину шару TiC [11]. Відомо [5, 12], що при нітроцементатії титану при температурах нижчих за 1500 К утворюється покриття TiN, а за вищих – TiC.

У таблиці 2 наведені результати досліджень фазового складу та деяких властивостей технічного заліза та сталі У8А після азотування та подальшого титанування. На початкових етапах титанування на сталях формується шар нітриду TiN, який по досягненні товщини 2,5-3,5 мкм припиняє подальший ріст.

Таблиця 2 - Результати аналізу армко заліза та сталі У8А після азотування* та подальшого титанування

Матеріал	Температура, К	Час, год	Фазовий склад покриття	Товщина, мкм	Мікротвердість, ГПа
Армко залізо	1333	2,0	TiN	2,5	27,4
		4,0	TiN	3,0	27,4
Сталь У8А	1333	0,5	TiN	2,0	27,2
		4,0	TiC/ TiN	11,0/3,5	38,4/29,0

* азотування проводили при температурі 823 К протягом 36 год.

Карбідний шар TiC утворюється на зовнішньому боці покриття за рахунок вуглецю основи, який при нагріванні дифундує до поверхні через шар TiN. Цілком зрозуміло, що дифузійна зона на технічному залізі складається лише з нітриду титану TiN.

ВИСНОВКИ

1 Проведено аналіз рівноважного складу закритих систем за участю титану, вуглецю, азоту, хлору, заліза та кисню в інтервалі температур 500-1500 К. Визначено склад газової та конденсованої фаз.

2 Показано, що з температури 1000 К вірогідність існування карбіду титану TiC збільшується, а нітриду TiN зменшується. Основними компонентами газової фази є хлориди титану різної валентності, з підвищенням температур парціальний тиск яких зростає.

3 Установлено, що титанування азотованих технічного заліза та сталі У8А супроводжується формуванням дифузійних покриттів за участю титану, азоту та вуглецю. На технічному залізі утворюється шар TiN з мікротвердістю 27,4 ГПа, на сталі У8А- двошарове покриття TiC, TiN з мікротвердістю 38,4 та 29,0 ГПа відповідно.

SUMMARY

PHYSICAL AND CHEMICAL CONDITIONS OF PROCESS ТИТАНИРОВАНИЯ АЗОТИРОВАННЫХ OF ALLOYS IN THE ENVIRONMENT OF CHLORINE

N.A. Kurilo, V.G. Hignyak, V.I. Sigova, S.V. Marchenko**

National Technical University "KPI"

**Sumy State University*

Theoretical calculations of course of process metallizations with participation to the titan, nitrogen, chlorine, iron and oxygen are carried out. Dependence of the maintenance of the condensed phase and pressure of a gas phase from temperature is analysed. The phase structure

and some properties of technical iron and steel V8A after nitriding and the subsequent titanium are investigated.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник / Борисенко Г.В., Васильев Л.А., Ворошнин Л.Г. и др. М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
2. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницкий Ю.А., Киндрачук М.В. Диффузионные карбидные покрытия. – К: Техника, 1991. - 168 с.
3. Верещака А.С. Работоспособность режущего инструмента с износостойким покрытием. – М.: Машиностроение, 1993. – 336 с.
4. Сігова В.І., Хижняк В.Г., Курило Н.А. Азототитанування конструкційних та інструментальних сталей // Вісник Сумського державного університету. – 2007, – №2. – С. 73-79.
5. Яськів О.І., Погрелюк І.Н., Федирко В.Н. Фазовий склад поверхнового слоя на титане, образуючийся при взаємодії з вуглерод-азотсодержащою середою // МиТОМ. - 2006. – № 3. – С. 35–37.
6. В.Г. Хижняк. Термодинамічні умови одержання двокомпонентних карбідних покриттів в газовій фазі за участю хлору при зниженому тиску // Металознавство та обробка. - 1997. – № 2. – С. 38–40.
7. Хижняк В.Г., Барзилович Ю.В. Оценка состава реакционной среды при ванадий-хромировании сталей в замкнутом пространстве // Изв. вузов. Черн. металлургия. – 1996. – №9. – С. 83.
8. Хижняк В.Г., Погребова І.С., Янцевич К.В. Оцінка реакційного середовища, склад і структура покриттів ванадію і кремнію на залізі та сталях // Наукові вісті. - 2003. – №3. – С. 77–81.
9. Синярев Г.Б., Ватолин П.О., Трусов Б.Г. и др. Использование ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. - М.: Наука, 1982. - 254 с.
10. Konyashin Yu. The mechanism of interaction between Cl- containing gas phase and cemented in the chemical vapor deposition process. Thin. Solid Films, 1994. – 249, p. 174-182.
11. Dellacorte C., Sliney H., The effect of atmosphere on the Tribological Properties of a Chromium Carbide Based Coating for use to 760 °C. Lubrication Engineering. 1987. v 44. P. 338-343.
12. Гурын С.В., Погрелюк І.Н., Федирко В.Н. Механізм карбооксидування титана путем термодиффузійного насичення // МиТОМ. - 2006. – № 4. – С. 40–43.

Курило Н.А., аспірант, НТУ України “КПІ”, м. Київ;

Хижняк В.Г., д-р техн. наук, професор, НТУ України “КПІ”, м. Київ;

Сігова В.І., канд. техн. наук, професор, СумДУ, м. Суми;

Марченко С.В., ст. викладач, СумДУ, м. Суми

Надійшла до редакції 8 вересня 2008 р.