

ТЕРМОДИНАМІЧНІ УМОВИ ОТРИМАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ПОКРИТТІВ

В.І. Сігова, В.Г. Хижняк, А.І. Дегула**

Сумський державний університет,

** Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»*

У даній роботі проаналізовані термодинамічні умови закритих реакційних систем за участю карбідотвірних елементів хрому та титану, а також виявлено залежність впливу вихідних компонентів на парціальний тиск хлоридів перехідних металів. Показано можливість використання отриманих даних для прогнозування фазового складу багатокомпонентних покриттів.

ВСТУП

В сучасному виробництві з метою збереження енергетичних та матеріальних затрат постає питання про підвищення працездатності деталей та інструментів.

Як відомо, більшість експлуатаційних властивостей залежить від стану поверхневого шару виробів, що дозволяє говорити про значну роль хіміко-термічної обробки у вирішенні цього питання. При формуванні захисних покриттів змінюється хімічний, фазовий та структурний склад поверхні сталей, що дозволяє підвищити твердість, міцність, зносостійкість та жаростійкість [1].

У хіміко-термічній обробці для нанесення на поверхню металів та сплавів карбідних покриттів широко використовують хлоридні газові середовища [2]. Серед відомих типів покриттів перспективними є дифузійні шари на основі карбідів хрому та титану, які відрізняються високим комплексом властивостей. Слід зазначити, що одночасне насичення двома металами дозволяє отримати комплексні карбідні покриття, що поєднують позитивні якості однокомпонентних.

ПОСТАВЛЕННЯ ЗАВДАННЯ

Метою даної роботи є вивчення термодинамічних умов закритих систем за участю титану, хрому, заліза, хлору та вуглецю при зниженому тиску. Виявлення впливу складу вихідних компонентів на парціальний тиск хлоридів перехідних металів і встановлення можливості використання отриманих результатів для прогнозування фазового складу багатокомпонентних покриттів.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Для розв'язання поставлених задач аналіз фізико-хімічних умов комплексного двокомпонентного насичення здійснювали на основі відомих уявлень, відповідно до яких реакційне середовище повинне задовольняти комплекс таких вимог:

- парціальний тиск хлоридів насичувальних металів повинен бути достатньо високим;
- у конденсованому стані, в заданому інтервалі температур наявні речовини, що відповідають типу покриття;
- у газовому та конденсованому стані відсутні шкідливі речовини.

Рівновагу оцінювали за допомогою ЕОМ в інтервалі температур 500-1500 К для систем, що склалися з насичувальних металів, хлору та вуглецю, при незмінному тиску 10^2 Па. Для оцінки рівноважного стану

реакційного середовища використали методику, що базується на висновку другого закону термодинаміки, відповідно до якого рівноважна система має максимум ентропії [3].

Фазовий склад та властивості покриттів були досліджені відомими методами фізичного матеріалознавства. Тріщиностійкість та адгезію покриття з основою визначали методом кінетичної мікротвердості.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Результатом даної роботи є дані що наведені в таблиці 1, відповідно до яких побудовані графіки рівноважного складу систем.

Аналіз отриманих даних показав, що в системі Cr-Cl-C (при вмісті компонентів відповідно 5-2-1 моль) в газовій фазі перебувають хлориди хрому та його карбід $Cr_{23}C_6$. При збільшенні вмісту вуглецю від 1 до 3 молей (система 2 та 3, табл.1) в конденсованому стані утворюються карбіди Cr_7C_3 та Cr_3C_2 . Подальше збільшення вмісту вуглецю призводить до його існування у вигляді конденсованої фази.

Для систем 1-3 парціальний тиск хлоридів $CrCl_2$, $CrCl_3$ монотонно збільшується при зростанні температури. При цьому для дослідженого інтервалу температур хлориди за величиною парціального тиску можна розмістити в такому порядку: $CrCl-CrCl_3-CrCl_2$. Крім того, вміст вуглецю в досліджених системах практично не впливає на парціальний тиск хлоридів.

Таблиця 1 - Рівноважний склад закритих систем.
Температура 1200-1500 К , тиск 10^2 Па

Склад системи, моль	Склад реакційного середовища	
	Газова фаза	Конденсована фаза
1 Cr-Cl-C = 5,0-2,0-1,0	Cl, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃	Cr, Cr ₂₃ C ₆
2 Cr-Cl-C = 5,0-2,0-2,0	Cl, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃	Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃
3 Cr-Cl-C = 5,0-2,0-3,0	Cl, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃	C, Cr ₃ C ₂
4 Cr-Cl-C = 5,0-4,0-3,0	Cl, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃	C, Cr ₃ C ₂
5 Cr- Cl-C = 5,0-6,0-3,0	Cl, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ , CrCl ₄	C, Cr ₃ C ₂
6 Cr-Cl-C-Fe = 5,0-2,0-2,0-1,0	Cl, FeCl, FeCl ₂ , FeCl ₃ , CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃	Fe, Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃
7 Cr-Cl-C – Fe = 5,0-2,0-2,0-3,0	Cl, FeCl, FeCl ₂ , FeCl ₃ , CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃	Fe, Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃
8 Cr-Cl-C-Fe = 5,0-2,0-2,0-5,0	Cl, FeCl, FeCl ₂ , FeCl ₃ , CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃	Fe, Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃
9 Cr-Cl-C-Ti = 5,0-2,0-1,0-1,0	Cl, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ , TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄	Cr ₂₃ C ₆ , TiC
10 Cr-Cl-C-Ti = 5,0-2,0-1,0-3,0	Cr, Ti, TiCl, TiCl ₂ , TiCl ₃	TiC
11 Cr-Cl-C-Ti = 5,0-2,0-1,0-5,0	Cr, Cl, CrCl, CrCl ₂ , TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄	TiC

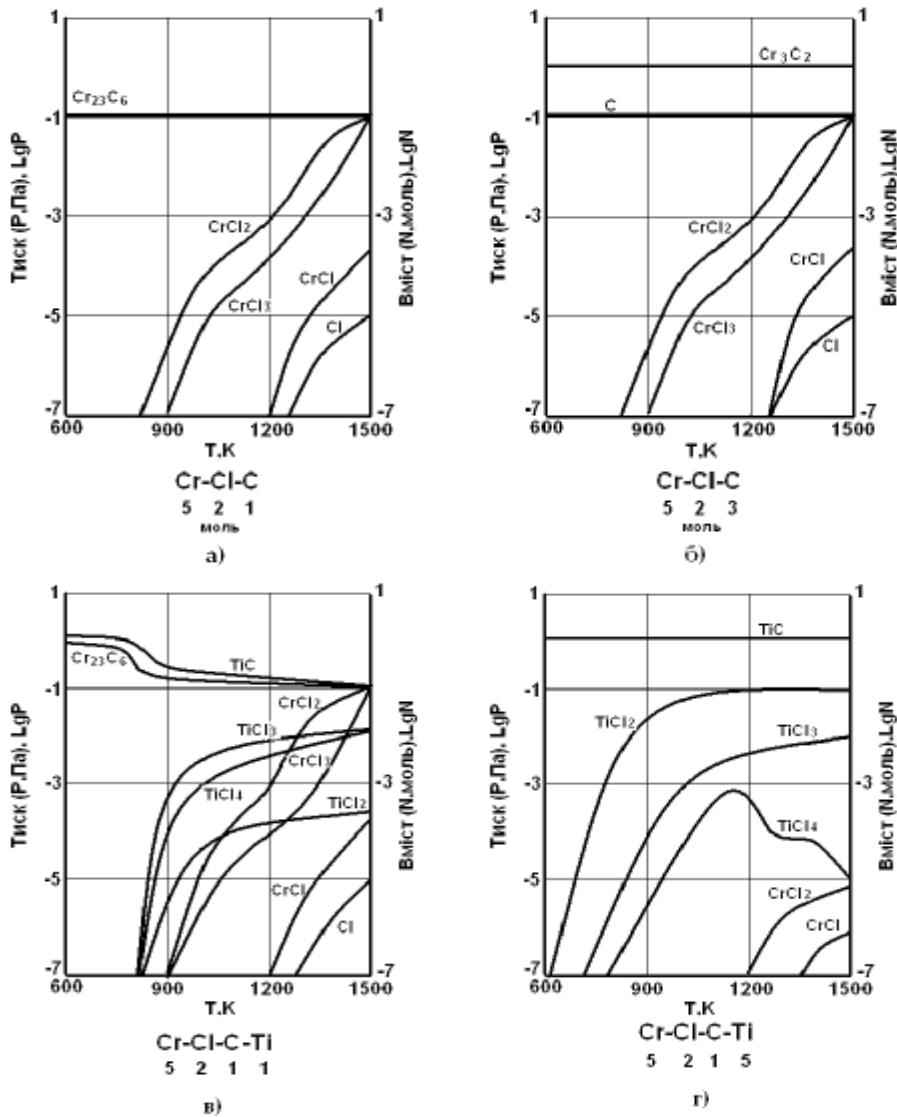


Рисунок 1 - Рівноважний склад закритих систем

Для систем за участю Fe склад конденсованих фаз практично не змінюється, серед них наявні карбіди Cr_3C_2 та Cr_7C_3 .

При введенні в систему титану в конденсованому стані з'являється карбід TiC, вміст якого в дослідженому інтервалі температур залишається практично незмінним.

Парціальний тиск хлоридів $TiCl_3$, $TiCl_4$ виявляється вищим за парціальний тиск хлоридів хрому $CrCl_2$, $CrCl_3$ до температури 1200 K, при більш високих температурах переважають хлориди хрому (рис.1 в). Серед конденсованих фаз встановлена наявність карбіду титану TiC і карбіду хрому $Cr_{23}C_6$, вміст яких зменшується з підвищенням температури.

Збільшення вмісту титану до 5 молей (система 11 табл.1) призводить до суттєвої зміни складу рівноважної системи (рис.1 г), серед конденсованих фаз переважає TiC, серед газових складових хлориди

титану $TiCl_2$, $TiCl_3$. Парціальний тиск хлоридів хрому виявився нижчим, ніж хлоридів титану, на 2-4 порядки.

Таким чином, з отриманих даних можна зробити висновки щодо можливого фазового складу та порядку розміщення шарів комплексних карбідних покриттів при хромотитануванні. При незначному вмісті Ti в реакційному просторі повинні утворюватися шари на основі карбідів хрому, утворення карбіду титану, який стабільно існує в широкому інтервалі температур (рис. 1в), термодинамічно маловірогідний у зв'язку з низьким парціальним тиском його хлоридів. При значному вмісті титану (рис. 1г) буде переважати процес титанування з утворенням TiC .

Отримані таким чином результати були підтверджені експериментально.

Процес хромотитанування відбувався шляхом послідовного введення в реакційний простір карбідотвірних елементів Cr та Ti .

Як показали результати досліджень фазового складу, протягом процесу на сталі формуються покриття на основі карбідів хрому Cr_7C_3 та $Cr_{23}C_6$. Введення в систему порошку титану супроводжується утворенням його хлоридів, парціальний тиск яких вищий, ніж у хлоридів хрому, та формуванням шару TiC як за рахунок вуглецю основи, так і за рахунок вуглецю карбіду Cr_7C_3 . Товщина шару Cr_7C_3 зменшується, а при значному часі насичення зникає повністю.

Результати експериментальних досліджень наведені в таблиці 2.

Таблиця 2 - Фазовий склад та властивості захисних покриттів на сталі У8А

Вид обробки	Фазовий склад	Товщина, мкм	Мікротвердість, ГПа	Навантаження утворення тріщини, (Р _Т), Н	Розмір тріщини (С), мкм	Мікроміцність, (σ _{МП}) МПа	Показник мікрокрихкості (γ)	Напрута відшарування покриття (σ _{ВП}), МПа
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Хромування	$Cr_{23}C_6$	7,0	16,0	0,75	33,0	687,7	23,2	220,0
	Cr_7C_3	11,5	17,1	0,70	34,0	605,5	28,5	
Титанування	TiC	16,5	39,5	0,50	39,0	328,7	120,4	61,0
Хромотитанування	$Cr_{23}C_6$	15,0	16,0	0,75	33,0	687,7	23,2	230,0
	TiC	6,0	35,0	-	-	-	-	

Слід зазначити, що мікротвердість зони карбіду хрому при комплексному насиченні практично не відрізняється від мікротвердості при хромуванні, в той же час мікротвердість TiC виявляється нижчою. Це явище пов'язане з недостатньою кількістю вуглецю для утворення карбіду TiC .

ВИСНОВКИ

Проведені теоретичні дослідження рівноважних систем за участю титану, хрому, хлору, вуглецю та заліза в певному інтервалі температур дозволили встановити вплив складу вихідних компонентів та температури насичення на рівноважний склад газової та конденсованої фаз.

Аналіз отриманих даних дає можливість коректно підійти до розроблення нових способів комплексного насичення сплавів титаном та хромом. Встановити можливі параметри хіміко-термічної обробки, що дозволяє наносити карбідні покриття прогнозованого фазового складу.

Експериментальні дані з хромотитанування підтвердили теоретичні результати. Встановлено фазовий склад та деякі властивості покриттів, такі, як тріщиностійкість, адгезія покриття з основою.

SUMMARY

TERMODINAMIC CONDITIONS OF RECEPTION COMPLEX COATINGS

V.I. Sigova, V.G. Khijnak, A.I. Degula

In this work the analysed thermodynamics terms of the closed reactionary systems are with participation of carbidform elements of chrome and titan, and also dependence of influencing of initial components is exposed on partial pressure of chlorides of transitional metals. Possibility of the use of findings is shown for prognostication of phase composition of multicomponent coatings.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Диффузионные карбидные покрытия /Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницкий Ю.А., Киндрачук М.В. – К.: Техника, 1991.
2. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. – М.: Наука, 1966.
3. Синярев Г.Б., Ватолин П.О., и др. Использование ЭВМ для термических расчётов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982.

V.I. Sigova, канд. техн. наук, професор,
СумДУ, м. Суми;

V.G. Khijnak, д-р техн. наук, професор,
НТУУ «КПІ», м. Київ;

A.I. Degula, аспірант НТУУ, м. Київ.

Надійшла до редакції 15 червня 2007 р.