

УДК 612.7.079:60.22

В.Г. Хижняк, Т.В. Лоскутова, М.М. Бобіна,
А.І. Дегула**ХІМІЗМ І ТЕРМОДИНАМІКА ПРОЦЕСУ ТИТАНОХРОМУВАННЯ СТАЛЕЙ****Вступ**

Карбідні покриття, нанесені на поверхню сталей і твердих сплавів, істотно підвищують надійність і довговічність деталей машин та інструменту. Найвищого комплексу властивостей можна досягти при формуванні багаточарових або гетерогенних покриттів, в яких кожний шар або фазова складова виконують під час експлуатації свої функції [1]. Відомо, що карбід титану TiC має високу мікротвердість, міцність та мікрокрихкість і порівняно низьку жаростійкість [2, 3], тоді як карбіди хрому, поступаючись TiC за своїми характеристиками міцності, перевищують його саме по мікрокрихкості, гарячій твердості [2] та жаростійкості.

Таким чином, певний інтерес викликає можливість створення багаточарових, гетерогенних покриттів, в яких поєднуються переваги як карбідів титану, так і карбідів хрому. Отримати такі покриття можна послідовним хромуванням і титануванням вуглецевих сталей та твердих сплавів.

Постановка задачі

Метою даної статті є визначення найбільш вірогідних реакцій, які відбуваються в замкненому реакційному просторі при певній температурі і наявності заліза, титану, хрому, вуглецю, хлору, кисню та азоту. Поставлено задачу – оцінити можливість послідовного насичення сталей хромом і титаном при врахуванні впливу елементів, які потрапляють із навколишнього середовища.

Методика досліджень

Покриття наносилось у замкнутому реакційному просторі при температурі 1323 К впродовж двох–чотирьох годин за технологією, описаною в [4, 5]. Як вихідні реагенти використовувались порошки хрому і титану, вуглецьмісткі домішки та чотирихлористий вуглець. Розробці способу послідовного насичення сталей

Cr і Ti передувало проведення аналізу фізико-хімічних умов нанесення та теоретичний аналіз рівноважного складу реакційного середовища залежно від співвідношення вихідних реагентів у системі.

Для визначення найбільш імовірних реакцій карбідоутворення проводились розрахунки зміни термодинамічного потенціалу ΔG_0 хімічних реакцій за методикою [6] з розрахунку на одну молекулу карбіду, що утворюється. Головним параметром, яким визначається рівновага в системі, а також її термодинамічна вірогідність є значення енергії Гіббса, або ізотермічно-ізобарний потенціал ΔG_0^T , який обчислювався за формулою

$$\Delta G_0^T = \Delta H_0^T - T\Delta S_0^T,$$

де ΔG_0^T – енергії Гіббса, або ізотермічно-ізобарний потенціал; ΔH_0^T – зміна ентальпії вихідних та кінцевих продуктів реакції в стандартному стані; T – температура, К; ΔS_0^T – зміна ентропії вихідних та кінцевих продуктів реакції в стандартному стані.

При проведенні розрахунків використовувались значення величин ΔH_0^T , ΔS_0^T , наведених у працях [7, 8, 9].

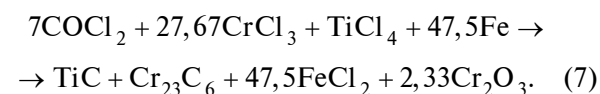
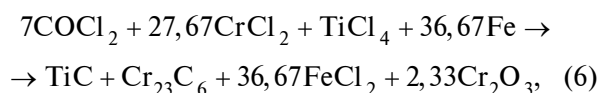
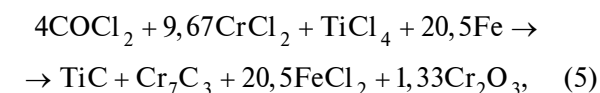
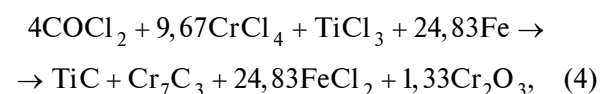
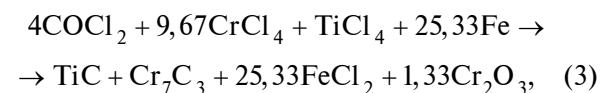
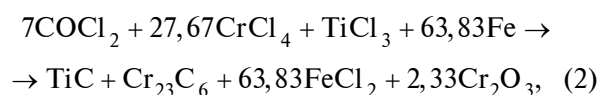
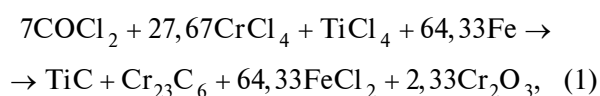
Розрахунок рівноважного складу систем, до складу яких входили перехідні метали (Cr, Ti), хлор, вуглець – як вихідні компоненти, а також кисень і азот – як компоненти повітряного середовища, та залізо – як компонент сплаву, що насичується, і матеріал реторти, проводився за допомогою пакета стандартних прикладних програм з базою термодинамічних даних [9]. Досліджуваний діапазон температур становив 298–1500 К і охоплював технологічно можливі температури насичення сталей та твердих сплавів хромом і титаном. Парціальний тиск у реакційній камері за весь час насичення був незмінний і дорівнював 10^2 Па [4].

Аналіз результатів

Відомо [10], що чотирихлористий вуглець при підвищених температурах дисоціює за реакцією $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{Cl}_2$. При наявності в реакційному середовищі сполуки CO, що обов'язково утворюється в присутності надлишку вуглецю та нестатку кисню, імовірна поява сполуки COCl_2 , ступінь дисоціації якої є 100%-ним

уже при 1073 К [1, 11]. При цьому з'являється активний атомарний хлор, який, взаємодіючи з порошком Cr, в реакційному просторі утворює хлориди хрому різної валентності (CrCl_4 , CrCl_3 , CrCl_2). Після введення в реакційний простір порошку титану формуються хлориди титану різної валентності (TiCl_4 , TiCl_3 , TiCl_2).

Встановлено, що найбільш термодинамічно імовірні при взятих умовах насичення і наявності в реакційному просторі COCl_2 такі реакції карбідоутворення:



Можливість протікання наведених реакцій карбідоутворення обмінного типу підтверджується даними розрахунків зміни термодинамічного потенціалу цих реакцій (табл. 1, рис. 1).

Таблиця 1. Залежність вільної енергії утворення карбідів хрому і титану від температури

Номер реакції	ΔG_0^T (кДж/моль) при температурі (К)			
	298	500	1000	1500
(2)	-10105,31	-10105,24	-10105,04	-10104,85
(4)	-4255,01	-4206,71	-4087,14	-3967,58
(6)	-2399,83	-2339,74	-2190,99	-2042,25

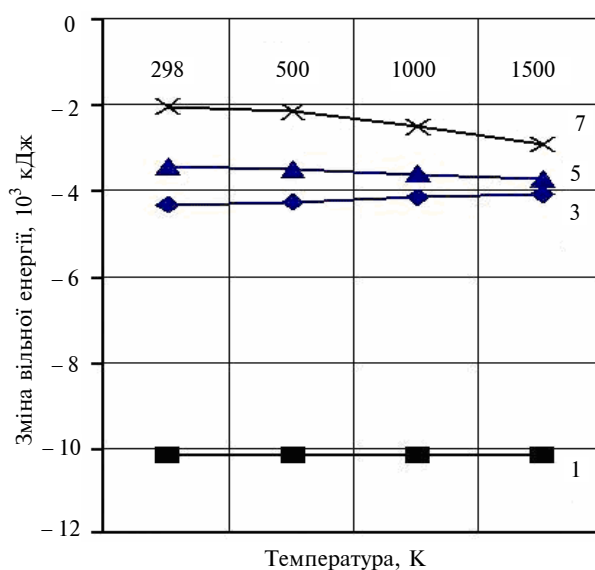


Рис. 1. Залежність вільної енергії утворення карбідів хрому і титану від температури

Перенос хлоридів титану і хрому до поверхні сталі, що насичується, можливий завдяки різниці їх питомих мас і пружності пари. Рівноважний склад реакційного середовища розраховувався виходячи з таких вимог [1, 2]:

- парціальний тиск хлоридів насичувальних металів має бути достатньо високим у необхідному інтервалі температур;
- серед конденсованих фаз повинні бути речовини, які відповідають певному типові покриття;
- вміст у газовій і конденсованій фазах в інтервалах температур насичення баластових та шкідливих речовин, які знижують активність газової фази і погіршують властивості покриття, має бути мінімальним.

Можливість послідовного насичення сталей хромом і титаном оцінювалась за величиною парціального тиску хлоридів хрому, титану і заліза, а також за фазовим складом конденсованих речовин при температурах насичення. При розрахунках також враховувались елементи, які потрапляють у реакційний простір з повітря (кисень, азот). Склади деяких систем при наявності хрому і титану, а також складу газової та конденсованої фаз в інтервалі температур насичення подано в табл. 2.

Аналіз наведених даних показує, що склад газової і конденсованої фаз визначається складом вихідних реагентів. Встановлено (система 1), що при проведенні хромовання до складу газової фази входять хлориди хрому і заліза різної валентності. При цьому парціальний

тиск хлориду CrCl_2 на кілька порядків вищий, ніж хлоридів CrCl , CrCl_3 та хлоридів заліза. У складі конденсованої фази виявлено атомарне залізо, оксид хрому Cr_2O_3 , карбіди хрому Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 та хлорид хрому CrCl_2 .

При наступному введенні до складу вихідних реагентів титану (система 2) при співвідношенні $\text{Cr} - \text{Ti} = 1,0-1,0$ у складі газової фази додатково формуються хлориди титану та атомарний хлор. У складі конденсованої фази є тільки атомарне залізо і карбіди титану та заліза.

Надлишок вуглецю і хрому в складі вихідних речовин призводить до появи в газовій фазі після введення титану хлоридів хрому, а в складі конденсованої фази – карбідів хрому Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 .

У присутності елементів, які входять до складу повітря, – кисню і азоту, (системи 4, 5) в конденсованому стані утворюються їх сполуки з металами, які містяться в реакційному просторі – Cr_2N , Ti_2O_3 , TiN . При цьому утворення нітриду хрому можливе при температурах вище 1100 К.

Таблиця 2. Рівноважний склад реакційних середовищ * при температурах 298–1500 К і тиску в системі $P = 10^{-2}$ Па

Система	Склад системи (моль)	Склад середовища	
		Газова фаза	Конденсована фаза
1	$\text{O}-\text{Cl}-\text{C}-\text{Fe}-\text{Cr} = 0,3-3,0-2-3,0-9,0$	$\text{Cl}, \text{CO}, \text{FeCl}, \text{FeCl}_2, \text{FeCl}_3, \text{Cr}, \text{CrCl}, \text{CrCl}_2, \text{CrCl}_3$	$\text{Fe}, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CrCl}_2, \text{Cr}_7\text{C}_3, \text{Cr}_{23}\text{C}_6$
2	$\text{Cl}-\text{C}-\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Ti} = 3,0-2,0-5,0-1,0-1,0$	$\text{TiCl}_4, \text{TiCl}_3, \text{TiCl}_2, \text{CrCl}_2, \text{CrCl}_3, \text{CrCl}, \text{FeCl}_2, \text{FeCl}_3, \text{Cl}$	$\text{Fe}, \text{Fe}_3\text{C}, \text{TiC}$
3	$\text{Cl}-\text{C}-\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Ti} = 4,0-6,0-5,0-5,0-5,0$	$\text{TiCl}_4, \text{TiCl}_3, \text{TiCl}_2, \text{CrCl}_2, \text{CrCl}_3, \text{CrCl}, \text{FeCl}_2, \text{FeCl}_3, \text{Cl}$	$\text{Fe}, \text{TiC}, \text{Cr}_7\text{C}_3, \text{Cr}_{23}\text{C}_6$
4	$\text{O}-\text{Cl}-\text{C}-\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Ti} = 0,3-3,0-4,0-3,0-5,0-3,0$	$\text{Cl}, \text{CO}, \text{FeCl}, \text{FeCl}_2, \text{CrCl}, \text{CrCl}_2, \text{CrCl}_3, \text{TiCl}_2, \text{TiCl}_3, \text{TiCl}_4, \text{TiOCl}_2$	$\text{Fe}, \text{CrCl}_2, \text{Cr}_7\text{C}_3, \text{Cr}_{23}\text{C}_6, \text{Ti}_2\text{O}_3, \text{TiC}$
5	$\text{N}-\text{O}-\text{Cl}-\text{C}-\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Ti} = 0,2-0,2-3,0-4,0-4,0-4,0-4,0$	$\text{Cl}, \text{N}_2, \text{CO}, \text{FeCl}, \text{FeCl}_2, \text{Cr}, \text{CrCl}, \text{CrCl}_2, \text{CrCl}_3, \text{TiCl}_2, \text{TiCl}_3, \text{TiCl}_4, \text{TiOCl}_2$	$\text{Fe}, \text{Cr}, \text{CrCl}_2, \text{Cr}_2\text{N}, \text{Cr}_7\text{C}_3, \text{Cr}_{23}\text{C}_6, \text{Ti}_2\text{O}_3, \text{TiN}, \text{TiC}$

*Компоненти систем визначались при їх парціальному тиску $1 \cdot 10^{-6}$ Па.

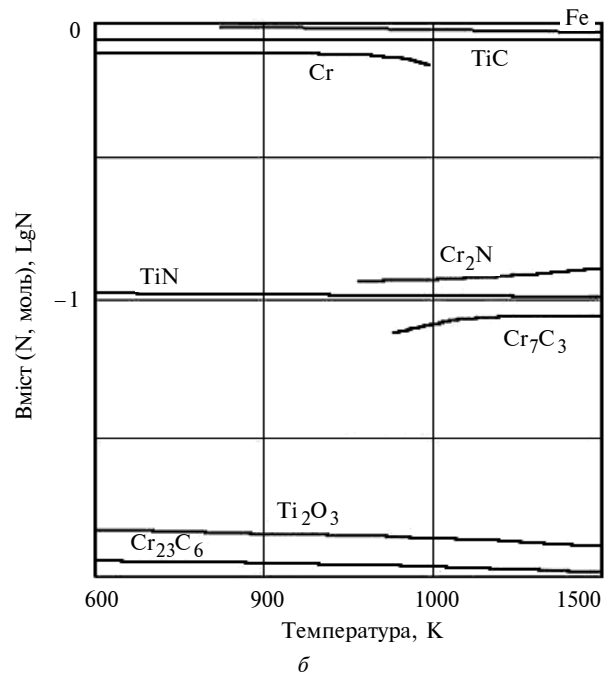
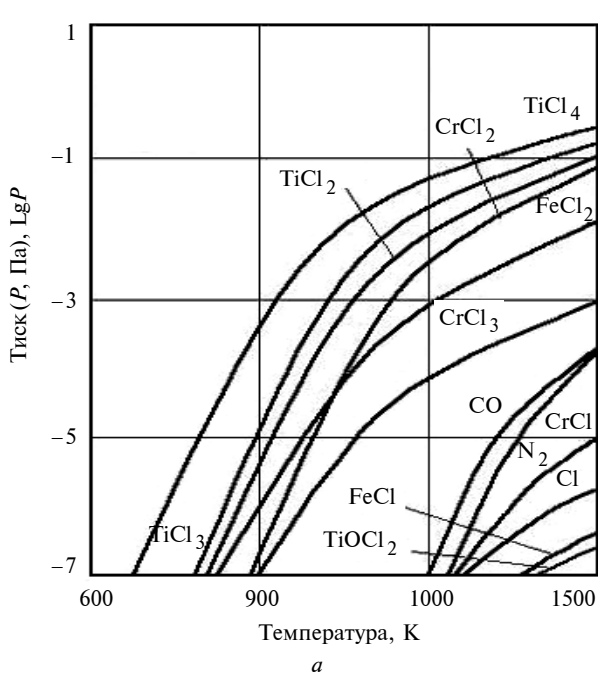


Рис. 2. Рівноважний склад систем $\text{Cl} = 3,0$; $\text{C} = 4,0$; $\text{Fe} = 4,0$; $\text{Cr} = 4,0$; $\text{Ti} = 4,0$; $\text{O} = 0,2$; $\text{N} = 0,2$ (в молях) при $P = 10^{-2}$ Па: а – газова фаза; б – конденсована фаза

Результати досліджень рівноважного стану систем при комплексному насиченні за участю хрому і титану наведено на рис. 2.

Висновки

Аналіз отриманих даних з хімізму, термодинаміки процесів карбідоутворення і визначення рівноважного складу реакційного середовища в інтервалі досліджуваних температур дозволяє теоретично обґрунтувати склад і раціональні витрати вихідних реагентів при послідовному насиченні сталей хромом і титаном в одному технологічному циклі.

Термодинамічна вірогідність процесу карбідоутворення залежить від джерела вуглецю в реакційному просторі. Найбільш термодинамічно вірогідними є ті, що протікають при наявності COCl_2 . Показано, що кисень реакційного середовища також бере участь у формуванні покриттів та сприяє утворенню сполуки COCl_2 .

На етапі хромування до складу середовища входять $\text{O}-\text{Cl}-\text{C}-\text{Fe}-\text{Cr}$ при співвідношенні 0,3–3,0–2–3,0–9,0. При цьому хром слід розміщувати в зоні з температурою 1000–1300 К, при якій спостерігається найвищі парціальні тиски хлоридів.

Для отримання в складі конденсованих фаз карбіду титану на етапі титанування кількість титану, введеного в реакційний простір,

має відповідати вмісту хрому або його перевищувати.

Оптимальний температурний інтервал при насиченні сталей як хромом, так і титаном має бути в межах 1173–1373 К. Зниження температури процесу супроводжується зменшенням швидкості дифузійних процесів, що взагалі небажано, а збільшення її вище 1373 К є небажаним з технологічної та економічної точок зору.

Експериментально підтверджено можливість послідовного насичення сталей хромом і титаном в єдиному технологічному циклі без переривання ізотермічної витримки. Покриття наносилось у замкнутому реакційному просторі при температурі 1323 К впродовж чотирьох годин. Титан вводився через дві години після початку ізотермічної витримки. Було встановлено, що покриття складаються з трьох шарів: найближчий до основи – на снові карбіду хрому Cr_{23}C_6 , зовнішнього – на основі карбіду титану TiC , а між ними знаходився шар з гетерогенною будовою, який складався з суміші карбідів Cr_{23}C_6 і TiC .

Результати роботи будуть використані для розробки нового способу послідовного насичення сталей та твердих сплавів хромом і титаном, який дозволить отримувати високоякісні багатошарові покриття нового покоління з високим рівнем експлуатаційних властивостей.

В.Г. Хижняк, Т.В. Лоскутова, М.Н. Бобина,
А.И. Дегула

ХИМИЗМ И ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ТИТАНОХРОМИРОВАНИЯ СТАЛЕЙ

Методом термодинамического анализа установлены основные реакции карбидообразования и равновесный состав реакционного пространства при последовательном насыщении сталей хромом и титаном.

V.G. Khizhnyak, T.V. Loskutova, M.M. Bobina,
A.I. Degula

CHIMISM AND THERMODYNAMICS OF STEEL SATURATION BY TITANIUM AND CHROME

This paper studies the basic responses of carbides formation and equilibrium composition of reactionary space at the sequential steel saturation by chrome and titanium, employing the method of the thermodynamic assaying.

1. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницкий Ю.А., Киндрачук М.В. Диффузионные карбидные покрытия. – К.: Техника, 1991. – 168 с.
2. Самсонов Г.В., Упадхя Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. – К.: Наук. думка, 1974. – 456 с.
3. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. – М.: Металлургия, 1974. – 400 с.
4. Лоскутов В.Ф., Бобина М.М., Лоскутова Т.В. Новый способ і нова реакційна камера для нанесення карбідних покриттів // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2005. – № 2. – С. 62–65.

5. *Патент України на винахід № 54926А.* Реакційна камера для нанесення карбідних покриттів / Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Погребова І.С. та ін. Оубл. 17.03.2003 р.
6. *Карапетянц М.Х.* Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
7. *Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В.* Термодинамические свойства карбидов. – К.: Наук. думка, 1973. – 278 с.
8. *Уикс К.Е., Блок Ф.Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галагенидов, карбидов, нитридов. – М.: Металлургия, 1965. – 240 с.
9. *Стнярев Т.В., Ваталин Н.А., Трусов Б.Г.* Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 264 с.
10. *Морозов И.С.* Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. – М.: Наука, 1966. – 250 с.
11. *Минкевич А.Н.* Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – М.: Машиностроение, 1965. – 332 с.

Рекомендована Радою
інженерно-фізичного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
30 листопада 2007 року