

УДК 621.785:669.046

В.Г. Хижняк, М.В. Аршук, Д.В. Лесечко,
Т.В. Лоскутова**ТИТАНОАЛІТУВАННЯ ТЕХНІЧНОГО ЗАЛІЗА В ЗАКРИТОМУ РЕАКЦІЙНОМУ ПРОСТОРІ В СЕРЕДОВИЩІ ХЛОРУ****Вступ**

Значне поширення в хіміко-термічній обробці дістали методи поверхневої модифікації сталей і твердих сплавів із використанням хлоридної фази. Дифузійне насичення з газової фази має істотні переваги порівняно з іншими методами: високу продуктивність і економічність, можливість гнучкого керування процесом та високу якість покриттів [1–3]. Таким чином, неабиякий інтерес становить дослідження факторів, які впливають на стан газового середовища, фазовий та хімічний склад покриттів. Хлоридні газові середовища успішно використовуються для титанування, хромування, алітування металів та сплавів. Відомо, що в процесі хіміко-термічної обробки відбувається взаємодія матеріалу основи з хлоридами насичуючих металів [1, 4–6]. При цьому термодинамічний аналіз реакційних систем дає змогу визначити принципову можливість насичення тим чи іншим елементом або групою елементів, дозволить вибрати оптимальні технологічні параметри процесу (склад вихідних реагентів, температура, тиск) [1, 4, 5].

Алітування – відомий процес хіміко-термічної обробки, який полягає в насиченні металів та сплавів алюмінієм з метою підвищення жаростійкості, корозійної та ерозійної стійкості [1, 2, 7]. Титаноалітування – це одночасне або послідовне насичення металів та сплавів титаном і алюмінієм. Титаноалітовані шари на сталі У8А поєднують високу зносостійкість в умовах тертя ковзання без змашування, характерну для покриттів на основі карбиду ТіС, із значною жаростійкістю [7, 8]. Науково-технічна інформація щодо фізико-хімічних умов титаноалітування сталей і твердих сплавів, структури і властивостей комплексних покриттів неповна [7, 8].

Постановка задачі

Метою даної статті є визначення фізико-хімічних умов нанесення комплексних покриттів на метали та сплави за участю титану та алюмінію в середовищі хлору при зниженому тиску, створення на основі одержаних даних практичних рекомендацій щодо технології процесів отримання на сталях та твердих сплавах комплексних покриттів; встановлення фазового складу та структури отриманих покриттів на технічному залізі.

Матеріали та методика досліджень

У статті при оцінці фізико-хімічних умов титаноалітування було використано термодинамічний підхід, направлений на теоретичне визначення рівноважного складу закритих систем. При цьому було розв'язано такі задачі: визначено за прийнятих умов рівноважний склад реакційного середовища із врахуванням існування різних сполук у газовому та конденсованому станах; виявлено вплив титану і алюмінію, елементів основи та повітря, тиску, температури на склад реакційного простору. Як припущення, реакційне середовище з точки зору формування комплексного титаноалітованого покриття має відповідати таким умовам:

- парціальний тиск хлоридів титану та алюмінію повинен бути достатньо високим для протікання процесу насичення;
- серед конденсованих фаз мають бути речовини, які відповідають типу покриття, що наносять;
- у газовій фазі повинні бути хлориди титану та алюмінію різної валентності, що робить вірогідним протікання зворотних транспортних реакцій;
- вміст у газовій та конденсованій фазах баластних шкідливих домішок в інтервалі температур насичення має бути мінімальним.

Отже, при комплексному насиченні можливість транспортування титану і алюмінію буде визначатися парціальним тиском їх хлоридів, а фазовий склад покриття – фазовим складом конденсованих речовин при температурах насичення.

Рівновагу оцінювали в інтервалі температур 300–1500 К для систем при наявності титану, алюмінію, вуглецю, азоту, кисню, заліза, кобальту за методикою [5].

Склад та властивості покриттів на технічному залізі визначали відомими методами фізичного матеріалознавства.

Результати досліджень

Деякі з досліджених систем за участю титану, алюмінію, хлору, вуглецю, кисню наведені в табл. 1. Для складу системи 1 характерна наявність у газовій фазі хлоридів титану $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$. Загальною характеристикою хлоридів є збільшення парціального тиску із зростанням температури, причому хлорид $TiCl_2$ відзначається найбільш високим тиском серед трьох хлоридів титану в усьому дослідженому інтервалі температур і має найбільш високий тиск при температурі 1500 К. Хлориди $TiCl_3$ і $TiCl_4$ досягають максимального тиску відповідно при температурах 1400 і 1200 К.

Серед конденсованих фаз карбід титану TiC стабільно існує в усьому дослідженому інтервалі температур. В той же час область існування в конденсованому стані хлоридів титану $TiCl_2$ обмежується температурою 1000 К, при якій його вміст становить 0,6 моль і збільшується до 1,0 моля при падінні температури до 400 К.

Для газової фази (система 2) за участю алюмінію, хлору і вуглецю розрахунки показали наявність чотирьох хлоридів алюмінію – $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6 . Температури максимального парціального тиску хлоридів алюмінію лежать у дослідному інтервалі температур. Так, для хлориду Al_2Cl_6 максимальний парціальний тиск має місце при температурі 500 К, для хлориду $AlCl_3$ – при температурі 1000 К, а для хлоридів алюмінію $AlCl$, $AlCl_2$ – при температурі 1500 К. При температурі насичення

Таблиця 1. Рівноважний склад реакційного середовища* при температурах 1173–1373 К і тиску в системі 10^5 Па

№ системи	Склад системи, моль	Склад середовища*	
		Газова фаза	Конденсована фаза
1	$Ti-C-Cl = 5:1:2$	$TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$	Ti, $TiCl_2$, TiC
2	$Al-C-Cl = 5:1:2$	Al, $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6	Al, Al_4C_3
3	$Al-C-Cl-N = 5:1:2:1$	Al, $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6	Al, AlN , Al_4C_3
4	$Al-Cl-N = 5:2:1$	Al, $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6	Al, AlN
5	$Ti-Al-C-Cl = 2,5:2,5:1:2$	Al, $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6 , $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$	Al, Ti, $TiCl_2$, TiC
6	$Ti-Al-C-Cl-N = 2,5:2,5:1:2:1$	Al, $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6 , $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$	Al, AlN , $TiCl_2$, TiN , TiC
7	$Ti-Al-C-Cl-N = 2,5:2,5:0,1:2:1$	Al, $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6 , $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$	Al Ti, $TiCl_2$, TiN , TiC
8	$Ti-Al-C-Cl-N = 2,5:2,5:1:2:0,1$	Al, $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6 , $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$	Al Ti, $TiCl_2$, TiN , TiC
9	$Ti-Al-C-Cl-N-Fe = 2,5:2,5:1:2:1:1$	Al, $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6 , $FeCl_2$, $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$	Al, AlN , Fe, $TiCl_2$, TiN , TiC
10	$Ti-Al-C-Cl-Fe = 2,5:2,5:1:2:1$	Al, $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6 , $FeCl_2$, $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$	Al, Fe, Ti, $TiCl_2$, TiC
11	$Ti-Al-Cl-Fe = 2,5:2,5:2:1$	Al, $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6 , $FeCl_2$, $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$	Al, Fe, Ti, $TiCl_2$
12	$Ti-Al-C-Cl-Fe-Ni-Cr = 2,5:2,5:1:2:1:0,5:1$	Al, $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6 , $FeCl_2$, Cr, $CrCl$, $CrCl_2$, $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$	Al, Fe, Ni, Cr, Ti, $TiCl_2$, TiC
13	$Ti-Al-C-Cl-Fe-Co-W = 2,5:2,5:1:2:1:0,5:1$	Al, $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6 , $FeCl_2$, WCl_2 , $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$	Al, Fe, Co, W, Ti, $TiCl_2$, TiC
14	$Ti-Fe-Cl = 1:2:2$	Ti, $TiCl$, $TiCl_2$, $TiCl_3$	Fe, $TiCl_2$

1200–1400 К максимальний парціальний тиск мають хлориди AlCl , AlCl_2 , AlCl_3 . Слід зазначити наявність у газовій фазі атомарного алюмінію, парціальний тиск якого зростає з підвищенням температури і при 1500 К становить 3 Па.

У конденсованому стані перебуває частково алюміній у вигляді карбиду Al_4C_3 , а також залишок алюмінію, кількість якого зменшується з підвищенням температури.

Для систем за участю двох насичуючих металів титану та алюмінію (система 5) характерна наявність у газовій фазі хлоридів обох металів. Слід зазначити, що склад відповідних хлоридів металів та їх парціальний тиск (система 5) не відрізняється від відповідних показників (система 1, 2). Серед конденсованих речовин встановлено наявність алюмінію, титану та його сполук TiC і TiCl_2 . Останній існує до температури 1100 К.

Введення азоту (система 6) в кількості 1 моль до систем за участю Ti-Al-Cl-C супроводжується появою серед конденсованих фаз нітридів титану та алюмінію (рисунок).

Слід зауважити, що кількість нітриду титану зростає із збільшенням температури до 800 К від 0,5 до 1,0 моля і надалі залишається незмінною до 1500 К. Нітрид алюмінію зникає серед конденсованих речовин при температурі 900 К. При цьому карбід титану TiC залишається стабільним у кількості 1,0 моля в усьому дослідженому інтервалі температур.

Зменшення кількості вуглецю або азоту в системах 7, 8 не позначається на стабільності існування в конденсованому стані нітриду та карбиду титану. В той же час, розрахунки рівноважного складу показали відсутність серед конденсованих фаз нітриду алюмінію AlN та карбиду алюмінію Al_4C_3 .

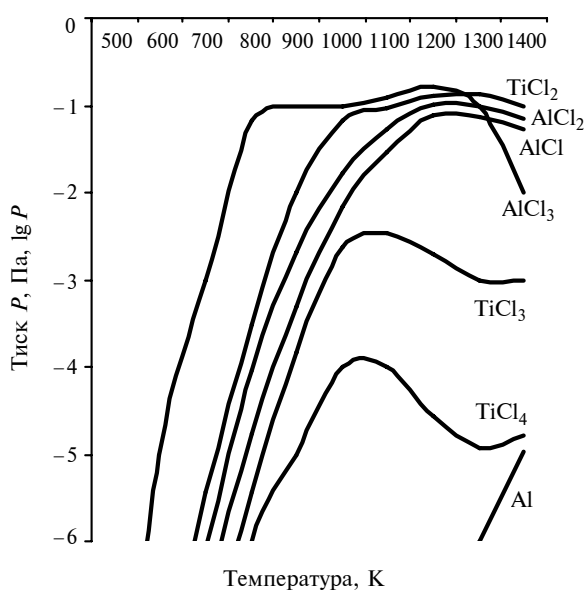
Склад газової та конденсованої фаз систем за участю заліза (системи 9–11) від вже досліджених відрізняється лише наявністю хлориду FeCl_2 в газовій фазі, парціальний тиск якого на кілька порядків нижчий у дослідженому інтервалі температур за тиск хлоридів титану і алюмінію. Аналогічно ведуть себе хлориди хрому та нікелю.

Згідно з отриманими результатами парціальний тиск хлоридів нікелю та хрому в системах за їх участю виявився незначним (системи 12, 13).

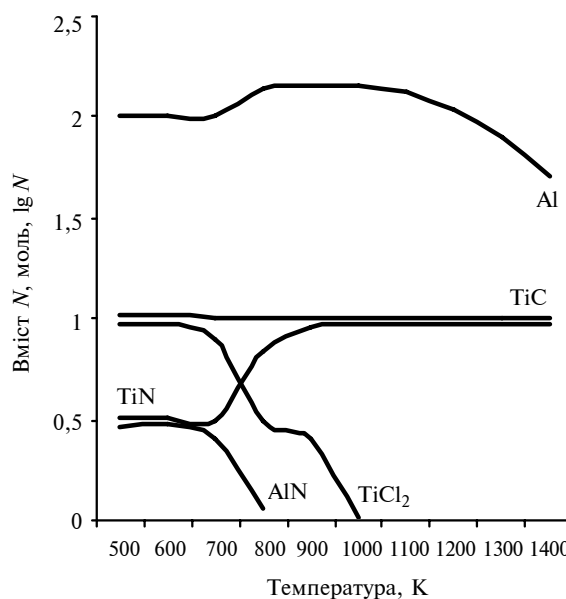
Результати досліджень фазового та хімічного складу, мікротвердість отриманих покриттів наведено в табл. 2.

Встановлено, що при титануванні азотованого технічного заліза покриття складається з нітриду титану TiN . При титаноалітуванні утворення шару нітриду титану TiN спостерігається на певній відстані від поверхні і зумовлено α - γ -поліморфним перетворенням при легуванні аустеніту алюмінієм та титаном. Відомо, що розчинність азоту в α -залізі незначна.

Аналіз результатів мікрорентгеноспектрального аналізу титаноалітованого технічно-



а



б

Рівноважний склад системи: $\text{Cl-N-C-Al-Ti} = 2,0:1,0:1,0:2,5:2,5$ моль; $P = 10^5$ Па; а – газова фаза; б – конденсована фаза

го заліза показав (див. табл. 2), що вміст титану і алюмінію на зовнішньому боці покриття дорівнював відповідно 56,25 та 17,69 % і монотонно зменшувався до межі розподілу зони сполук – зона стовбчастих кристалів, де становив відповідно 31,8 та 3,5 %.

У стовбчастих зернах на відстані 40 мкм від шару сполук атомний вміст титану та алюмінію становить відповідно 5,3 та 5,8 %. Окремі темно-сірі включення в шарі сполук у зоні стовбчастих зерен відповідно до знімків у характеристичному рентгенівському випромінюванні збагачені алюмінієм, сполуки по границях стовбчастих зерен збагачені титаном.

Атомна концентрація титану, алюмінію, заліза на зовнішньому боці азототитаноалітованого заліза практично не відрізняється від титаноалітованого і становить відповідно 52,6; 15,3; 27,0 %. Крім того, в зоні сполук міститься азот, атомна кількість якого становить 4,42 % на зовнішньому боці і 2,79 % на внутрішньому.

Максимальна концентрація азоту має місце в шарі нітриду титану TiN. За зоною ніридів на відстані 70 мкм від поверхні атомний вміст титану та алюмінію в α -залізі залиша-

ється досить високим і становить відповідно 2,9 та 2,7 %.

Результати вимірювання мікротвердості досліджених нами титаноалітованих та азототитаноалітованих покриттів на технічному залізі наведено в табл. 2. Аналіз отриманих даних показав, що найвищу мікротвердість має шар нітриду титану TiN на азототитаноалітованому технічному залізі, яка становить 22,5–24,0 ГПа. Мікротвердість зони сполук на титаноалітованому технічному залізі монотонно зменшується від 8,0–8,2 ГПа на зовнішньому боці до 5,5–6,0 ГПа на внутрішньому боці.

Зона сполук на азототитаноалітованому технічному залізі характеризується більш високою мікротвердістю центральних та зовнішніх шарів – 9,2–9,8 ГПа. При цьому внутрішня частина зони сполук має мікротвердість на рівні 6,0–6,5 ГПа.

Отримані і досліджені в статті комплексні азототитановані, азототитаноалітовані покриття за своєю структурою та властивостями можуть виявитися перспективними при експлуатації в умовах контактної взаємодії та в агресивних середовищах.

Таблиця 2. Фазовий і хімічний склади, властивості покриттів на технічному залізі

Вид обробки, температура, °С, та час насичення, год	Фазовий склад покриття	Періоди кристалічної гратки, нм	Товщина, мкм	Мікро- твердість, ГПа	Молекулярний хімічний склад**, %		
					Ti	Al	Fe
Титанування; 1050; 4,0	Fe ₂ Ti	$a = 0,4790$ $c = 0,7801$	8,0	7,0	32,0	–	67,5
	Fe _a (Ti)*	$a = 0,28762$	50,5	–	–	–	–
Азотування; 540; 18,0	Fe ₂₋₃ N	$a = 0,4797$ $c = 0,4419$	12,5	3,6	–	–	–
	Fe ₄ N	–	10,0	10,5	–	–	–
Титаноалітування; 1050; 4,0	Al ₂ O ₃	$a = 0,47576$ $c = 1,30193$	25,0–34,0	6,0–8,5	56,2	17,7	26,1
	Fe ₂ (Ti,Al) ₄	$a = 1,12969$	–	–	–	–	–
	Fe _a (Ti,Al)	$a = 0,28701$	40,0	–	5,1	7,6	87,3
Титанування з попереднім азотуванням; 1050; 4,0	TiN	$a = 0,4230$	5,5	26,0	49,9	–	0,4
	Fe _a (N) + Fe ₄ N	–	60,0	–	–	–	–
Титаноалітування з попереднім азотуванням; 1050; 4,0	Al ₂ O ₃	$a = 0,47576$ $c = 1,30191$	35,0–40,0	6,0–9,0	52,6	15,3	32,1
	Fe ₂ (Ti,Al) ₄	$a = 1,2940$	–	–	–	–	–
	Fe _a (Ti,Al)*	$a = 0,2877$	17,0–25,0	–	5,9	7,4	86,7
	TiN	$a = 0,42522$	3,0–4,9	24,0	–	–	–

Примітка. * – зона стовбчастих кристалів; твердий розчин елементів в Fe(a); ** – відстань від зовнішньої границі 2,0–2,5 мкм.

Висновки

При дослідженні фазового складу газового та конденсованого станів систем Ti–Al–Fe–N–Cl різного складу в інтервалі температур 500–1500 К, будови та властивостей титаноалітованих покриттів на технічному залізі парціальний тиск хлоридів титану та алюмінію в інтервалі температур 1200–1400 К в системах з різним вмістом титану та алюмінію практично однаковий і знаходиться на рівні 10^3 – 10^4 Па. Можна вважати вірогідність одночасного насичення сплавів титаном та алюмінієм досить високою. За прийнятих умов

насичення до складу покриттів входять інтерметаліди за участю титану, алюмінію та заліза, шари на основі твердого розчину титану і алюмінію в α -залізі, шар нітриду титану TiN на попередньо азотованому технічному залізі. Мікротвердість зони сполук залежить від виду хіміко-термічної обробки і становить на титаноалітованому технічному залізі 5,5–8,2 ГПа, на попередньо азотованому – 6,0–9,8 ГПа. Мікротвердість шару на основі нітриду титану TiN становить 24,0–26,0 ГПа.

У перспективі – розробка нових способів дифузійної металізації титану та алюмінію для отримання жаростійких покриттів.

В.Г. Хижняк, М.В. Аршук, Д.В. Лесечко,
Т.В. Лоскутова

ТИТАНОАЛИТИРОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА В ЗАКРЫТОМ РЕАКЦИОННОМ ПРОСТРАНСТВЕ В СРЕДЕ ХЛОРА

Исследованы физико-химические условия процесса титаноалитирования сплавов в закрытом реакционном пространстве в среде хлора при пониженном давлении. Показана возможность одновременного насыщения сплавов титаном и алюминием в широком диапазоне концентраций насыщающих элементов в исходной смеси. Исследованы фазовый и химический составы, структура диффузионных слоев, сформированных (созданных) на техническом железе после титанирования, азотирования с последующим титанированием, титаноалитированием.

V.G. Khyzhniak, M.V. Arshuk, D.V. Lesechko,
T.V. Loskutova

TITANIUM ALUMINIZING OF TECHNICAL IRON IN THE CLOSED REACTIONARY SPACE IN THE CHLORINE MEDIUM

Our study highlights physical and chemical conditions for titanium aluminizing of alloys in the closed reactionary space in the chlorine medium at low pressure. In addition, we show that simultaneous saturation of alloys by titanium and aluminum is possible in a wide range of saturated elements densities in the original mixture. Finally, we consider phase and chemical compositions, the structure of diffusion layers, formed on the technical iron after titanizing, nitriding with further titanizing, and titanium aluminizing.

1. *Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н.* Химико-термическая обработка металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.
2. *Земсков Г.В., Коган Р.Л.* Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 208 с.
3. *Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницкий Ю.А.* Диффузионные карбидные покрытия. – К.: Техника, 1991. – 168 с.
4. *Легирование железа через газовую хлоридную фазу / Ю.Г. Гуревич, В.Я. Буланов, Н.В. Германюк и др.* – Свердловск: УрО АН СССР, 1992. – 190 с.
5. *Синярев Г.Б., Ватолин П.О., Трусов Б.Г. и др.* Использование ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 254 с.
6. *Хижняк В.Г.* Термодинамічні умови одержання двокомпонентних карбідних покриттів у газовій фазі за участю хлору при зниженому тиску // *Металознавство та обробка металів.* – 1997. – № 2. – С. 38–41.
7. *Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник / Г.В. Борисенко, Л.А. Васильев, Л.Г. Ворошнин и др.* – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
8. *Кайдаш Н.Г.* Структура и состав жаростойких диффузионных покрытий на стали // *Неорганические и органические покрытия.* – СПб.: Наука, 1975. – С. 184–189.

Рекомендована Радою
інженерно-фізичного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
19 травня 2009 року