

ВЛИЯНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ИНТЕНСИФИКАЦИЮ ДИФфуЗИОННОГО ТИТАНИРОВАНИЯ

Б.Д. Лыгденов, А.Д. Грешилов, А.М. Гурьев (г. Улан-Удэ, Россия)

Внедрение новых технологических процессов в промышленности в ряде случаев тормозится отсутствием материалов, способных работать в экстремальных условиях.

Изыскание новых возможностей изменения комплекса физико-механических свойств металлов в заданном направлении является актуальной задачей современного металловедения. Решение этой задачи требует совершенствования существующих и создания новых методов обработки металлов. Ее решение в настоящее время связывается с интенсивным распространением наряду с другими видами термической и химико-термической обработки, термоциклической обработки (ТЦО) – термической обработки в условиях циклических тепловых воздействий.

Характеристики существующих способов титанирования.

Структура, фазовый состав и свойства титанированных слоев определяется способом титанирования, активностью насыщающей смеси, параметрами процесса насыщения и химическим составом титанируемых сталей.

В настоящее время известно четыре основных способа титанирования:

1. Титанирование контактным газовым методом (в порошковых титаносодержащих смесях с добавкой активаторов и в пастах).
2. Титанирование в жидких средах (в расплавах солей электролизным и безэлектролизным способами).
3. В паровой фазе (в вакууме).
4. Газовым.

Широкое применение процесса диффузионного титанирования вполне возможно вследствие высокой износо- и коррозионной стойкости покрытий и дешевизны активных порошкообразных сред, тормозится низкой скоростью роста диффузионных слоев карбида титана. Поэтому была исследована возможность интенсифицировать процесс твердофазного титанирования изменением химического состава насыщающих смесей.

В качестве диффузанта содержащего вещества исследованы порошки титана, двуокись титана, титано-медная и титано-никелевая лигатуры, в качестве инертной добавки – окись алюминия, предварительно прокаленная при 1000°C для удаления гигро-

скопической влаги. Для образования активной газовой фазы в смесь вводились активирующие добавки галогенсодержащих веществ.

Изучение зависимости толщины диффузионных слоев от количества инертной добавки не проводилась в связи с незначительным изменением толщины титановых покрытий.

В процессе химико-термической обработки соотношение основных компонентов смеси – восстанавливаемого окисла и восстановителя – фиксировано в весьма узких пределах, а выбор типа восстановителя весьма ограничен, поэтому основными рычагами воздействия на температуру начала и конца реакции восстановления являются природа и количество вводимых в смесь активаторов процесса и инертной добавки. Для ускорения процессов диффузионного насыщения в алюминотермические смеси вводились активаторы, продукты разложения которых при высоких температурах образуют с насыщающими элементами газообразные соединения.

Как показали проведенные исследования, введение активаторов в определенных количествах способствует резкому снижению температуры начала иницирования реакции восстановления.

Таким образом, введение активаторов в алюминотермические смеси разрушает окисную пленку на алюминии с образованием газообразных соединений, способствуя получению каталитически активной поверхности на алюминии, и снижает температуру начала реакции восстановления и балластной добавки.

В качестве активаторов были исследованы следующие соединения: NH_4Cl , NH_4F , AlF_3 , NaF , CaF_2 , K_2TiF_6 .

Наилучшими интенсифицирующими свойствами обладает гексафтортитанат калия. Титанирование с добавкой данного активатора дает большую толщину карбидного слоя по сравнению с фторидами алюминия, аммония, кальция. Оптимальное содержание активатора, установленное автором и принятое за 1,5 % подтвердилось. Добавка активатора при титанировании ускоряет процесс формирования покрытий за счет образования

ВЛИЯНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ИНТЕНСИФИКАЦИЮ ДИФфуЗИОННОГО ТИТАНИРОВАНИЯ

газовой фазы, которая играет основную роль в формировании диффузионного слоя.

Толщина диффузионных слоев увеличивается при повышении температуры ХТО по параболическому закону. При температурах ХТО выше 1100⁰С часто наблюдается отслоение покрытия, причинами которого можно считать снижение защитных свойств плавкого затвора.

Проведенный рентгеноструктурный анализ титанированных образцов показал, что диффузионный слой на низкоуглеродистой стали состоит из титанидов железа Fe₂Ti, а на углеродистой стали – из карбида титана TiC и титанида Fe₂Ti. В обоих случаях наблюдается присутствие α-твердого раствора титана в железе как переходной зоны (рисунки 1 и 2).

Как показали дюрOMETрические измерения диффузионных после титанирования, микротвердость карбида титана составляет 16000 – 18000 МПа, а титанида железа Fe₂Ti – 5700 – 5800 МПа.

Исследованы фазовые составы и структуры диффузионных слоев, полученных газовым контактным (порошковым) методом на поверхности сталей 08 кп, 45, 65, У10 при температурах 850-1100⁰С. В качестве активных сред использовались среды 5 типов:

- Среда на основе титано-медной лигатуры, полученной методом прямого синтеза (сплавления из компонентов).
- Среда на основе титано-никелевой лигатуры, полученной прямым синтезом из компонентов.

Обе названные среды после сплавления компонентов представляли собой достаточно хрупкие губки, которые сравнительно легко поддавались механическому измельчению, а затем были просеяны с целью отделить и использовать в качестве активной среды мелкозернистую (с зерном не крупнее 0,05 – 0,06 мм) фракцию.

- Среда для алюминотермического титанирования (основа-рутил, предварительно восстановлены алюминием) с добавкой 10% (масс.) порошкообразного никеля.
- Среда для алюминотермического титанирования с добавкой 10% (масс.) титано-медной лигатуры.

В качестве активатора – газообразователя все названные среды содержали 5% (масс.) фторида алюминия. Так как это вещество, традиционно используемое при твердофазном титанировании оказалось не вполне оптимальным по активности, была исследована возможность замены его нетрадиционным активатором – гексафтортитаном калия K₂TiF₆.

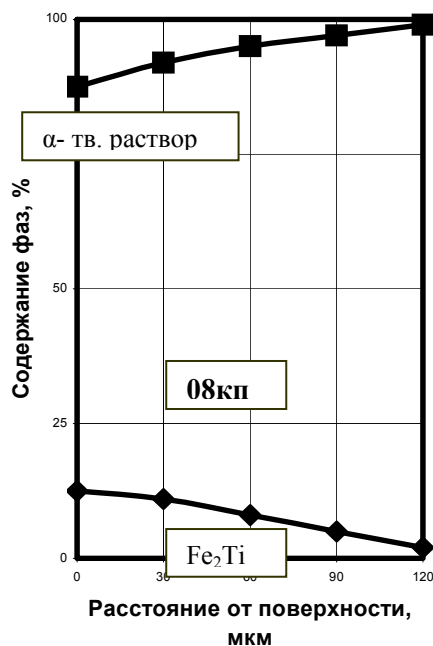


Рисунок 1 – Фазовый состав образцов стали 08кп после титанирования

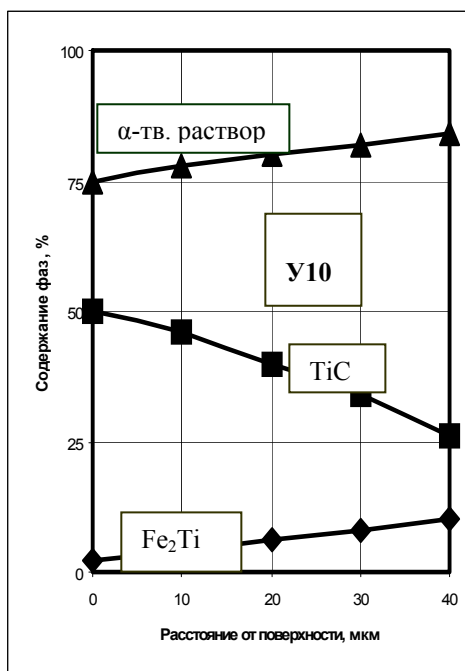


Рисунок 2 – Фазовый состав образцов стали У10 после титанирования

Таблица 1 – Фазовый состав титано-медной лигатуры

Фаза	Ti ₂ Cu	TiCu	Ti ₃ Cu ₄	TiCu ₄
Число отражений	10	3	5	5
ΣJ, мм	145	189	67	73
Содержание, % по объему	30	40	15	15

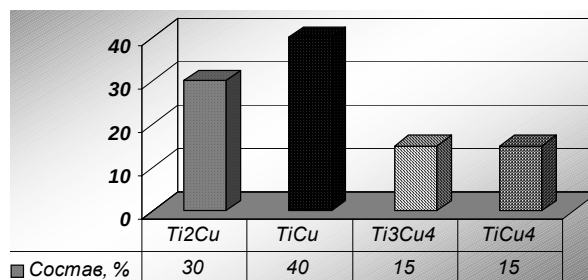


Рисунок 3 – Состав фаз в титано-медной лигатуре

Таблица 2 – Фазовый состав титано-никелевой лигатуры

Фаза	Ti ₂ Ni	TiNi	TiNi ₃	NiO	TiO ₂
ΣJ, мм	16	127	367	12	25
Содержание, % по объему	3	23	67	2	5

Результаты, приводимые ниже, показали успешность этой попытки. Необходимые расчеты производили в рамках пакета прикладных программ «АНАЛИЗ» (язык Бейсик) на персональной ЭВМ ДВК – 3М.

Результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) лигатур, специально изготовленных для применения в качестве активных сред, приведены в таблицах 1, 2.

Как видно (см. таблицу 1 и рисунок 3), лигатура содержала преимущественно фазы, богатые титаном, поскольку его удельный объем вдвое больше, чем у меди, а соотношение Ti/Cu = 1/1 при изготовлении брали по массе, а не по объему.

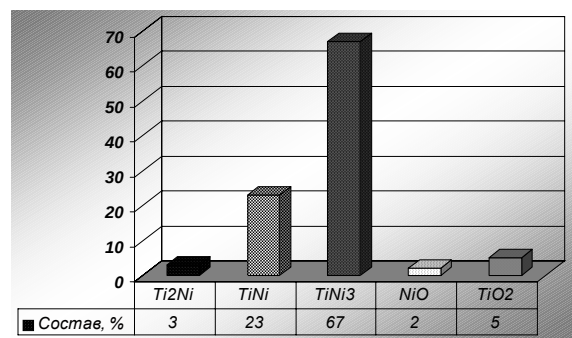


Рисунок 4 – Содержание фаз в титано-никелевой лигатуре

Данная лигатура (см. таблицу 2 и рисунок 4) содержит преимущественно фазы с высокой концентрацией никеля; окисление компонентов при получении обеих лигатур было незначительным.

Таким образом, активные среды, из которых в дальнейшем можно было осуществлять диффузионную обработку, были проведены успешно.

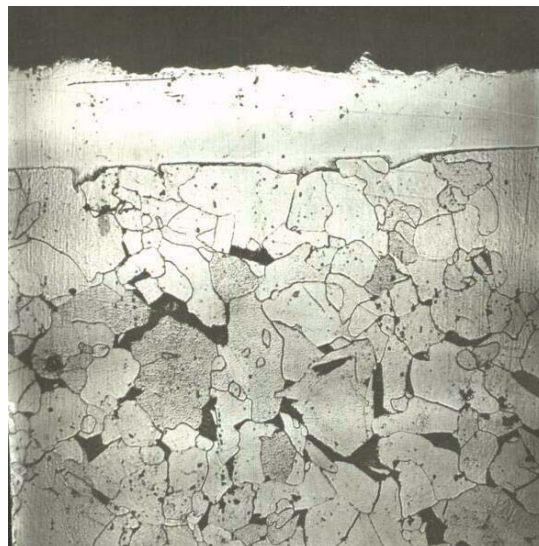


Рисунок 5 – Микроструктура стали 08кп после титанирования в смеси, содержащей титано-медную лигатуру, (x 200)

Титанирование с высокоэффективным активатором

Исследовали возможность применения при титанировании активатора, содержащего одновременно не только галоген (фтор), но и сам титан, что позволило бы существенно повысить активность переноса титана из среды к поверхности стали. В качестве такого активатора использовали гексафтортитанат калия K₂TiF₆. Состав среды (% по масс.):

98,5(50 Ti + 50 Al₂O₃) + 1,5 K₂TiF₆.

Насыщению подвергали стали 08кп и У10 при 1100°C, в течение 5 часов.

Таблица 3 – Фазовый состав покрытий

Сталь	Расстояние от поверхности, мкм	Содержание фаз, (ΣJ, мм/ % по объему)		
		α-твердый раствор	TiC	Fe ₂ Ti
08 кп	0	530/93	-	42/7
	60	344/97	-	11/3
У10	0	289/39	455/60	3/1
	40	227/27	571/68	38/5

ВЛИЯНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ИНТЕНСИФИКАЦИЮ ДИФфуЗИОННОГО ТИТАНИРОВАНИЯ

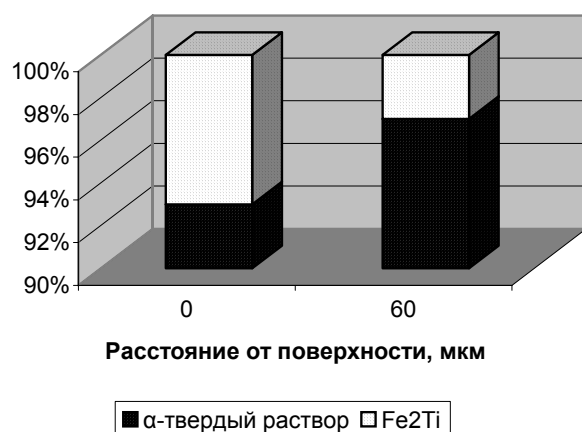


Рисунок 6 – Фазовый состав диффузионных покрытий на стали 08кп в зависимости от расстояния до поверхности

Исследованная среда обеспечила весьма интенсивное титанирование сталей; результатом на высокоуглеродистой стали явился толстый слой TiC, на малоуглеродистой – высоколегированная α-фаза с небольшим количеством Fe₂Ti.

На малоуглеродистой стали α-фаза содержит титан в количестве, соответствующем пределу растворимости его в железе; на стали У10 концентрация титана в α-фазе ниже, вследствие стока его в карбид (см. рисунок 6).

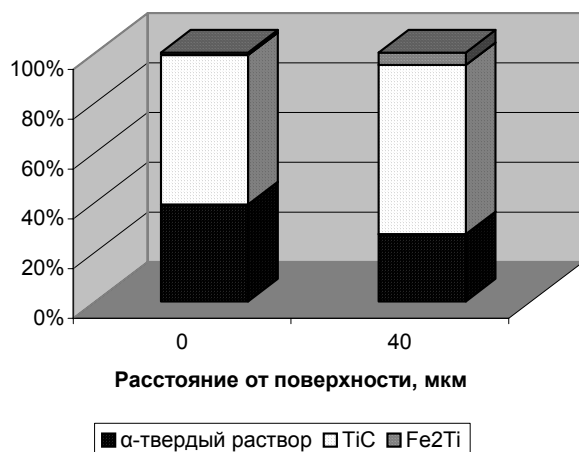


Рисунок 7 – Фазовый состав диффузионных покрытий на стали У10 в зависимости от расстояния до поверхности

За исключением поверхности стали 08кп, α-фаза во всех случаях представляет

собой мартенсит закалки с четко выраженной тетрагональностью (раздвоением дифракционных линий). Из сердцевины стали 08кп углерод диффундирует к поверхности навстречу титану, но так как карбид не образуется (для чего углерода все же

недостаточно), проявляется парадоксальный, на первый взгляд, факт: мартенсит стали 08 кп более высокоуглеродист, чем на стали У10. Это, однако, вполне объяснимо: углерод, выявленный в стали У10, не более, чем остаток общей массы углерода, в большинстве израсходованной на образование карбида (рисунок 7).

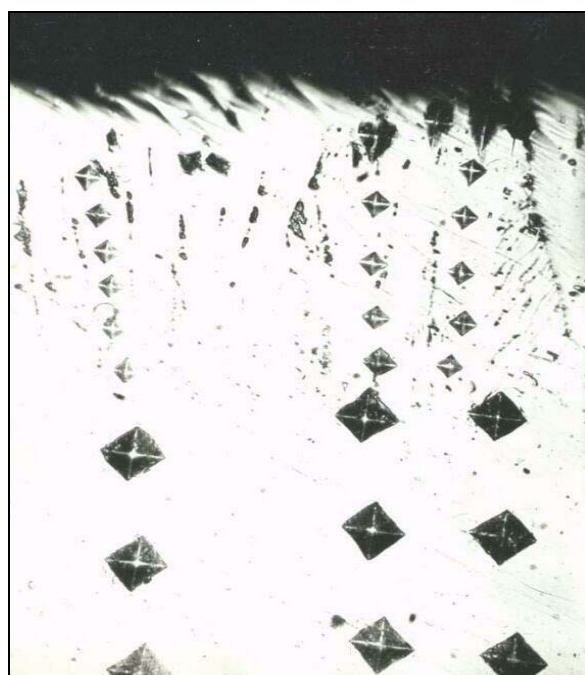


Рисунок 8 – Распределение микротвердости на стали У10 после титанирования в смеси, содержащей в качестве активатора – K₂TiF₆

Распределение в стали обоих элементов, образующих твердые растворы, титана и углерода, имеют общую особенность: их концентрация проходит через пик в средней части слоя. возникновение его связано со стоком обоих диффузانتов в соединение (карбид или титанид), образующееся вблизи поверхности.

Таблица 4 – Составы фаз в покрытиях

Сталь	Расстояние от поверхности, мкм	Данные о составах фаз						
		α -твердый раствор TiC					TiC	
		Период решетки, Å	Содержание титана		Тетрагональность мартенсита (с/а)	Углерод в мартенсите, % масс.	Период решетки, Å	Состав
			% ат.	% масс				
08кп	0	2,9033	6,67	5,78	нет	Равновесн.	-	-
	60	2,9120	8,32	7,22	1,036	0,87	-	-
У10	0	2,8964	5,40	4,67	1,0154	0,36	4,3229	TiC _{0,75}
	40	2,8995	6,13	5,30	1,020	0,45	4,3200	TiC _{0,73}

Выводы:

а) Титано-медная лигатура, используемая как порошкообразная насыщающая среда, малоэффективна. В то же время использование ее в качестве добавки к известной среде для алюминотермического титанирования дает большой эффект: на малоуглеродистой стали, образуются покрытия с большим количеством интерметаллидов, а на высокоуглеродистой – карбидов и интерметаллидов;

б) Гексафтортитанат калия является эффективным активатором процесса диффузионного титанирования.

в) Во всех случаях, когда диффузионные слои содержали значительные количества соединений (карбид, интерметаллиды), концентрация твердого раствора, окружающего эти соединения, проходила через пик в средней части слоя, т.е. снижалась от максимума не только в сторону сердцевины, но и в направлении поверхности. Это можно

объяснить стоком диффундирующего элемента в частицы соединений, образующиеся в наибольшем количестве вблизи поверхности.

г) Известно, что если химическое соединение в диффузионном покрытии образует сплошной слой, состав соединения по толщине слоя неизменен. В данном случае этого не наблюдалось: Исследованные покрытия на одном расстоянии от поверхности содержали по несколько соединений, и состав (объем ячейки) каждого из них по толщине изменялся. Объясняется это тем, что ни одно из соединений в слоях не образовало сплошной прослойки. Все они объединялись в единую систему только твердым раствором на основе железа. Соединение одной и той же природы, в зависимости от состава твердого раствора-матрицы, могло иметь несколько различный состав с дефицитом или избытком того или иного компонента.