

¹ Бердянський машинобудівний коледж НУ «Запорізька політехніка», м. Бердянськ² Національний університет «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя

ВПЛИВ СКЛАДУ СУМІШІ, ЩО НАСИЧУЄ, НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ДИФУЗІЙНОГО ТИТАНОВАНОГО ШАРУ НА СІРОМУ ЧАВУНІ

Мета роботи. Вивчення впливу складу суміші, що насичує, на процеси поверхневого дифузійного насичення сірого чавуну.

Методи дослідження. Мікроструктурні дослідження поверхневого шару сірого чавуну, отриманого з використанням сумішей, що насичують, з різними активаторами та їх відсоткового вмісту.

Отримання математичних моделей відповідно до методики симплексно-гратчастого планування експерименту, що відображають залежність глибини дифузійного шару, корозійної стійкості, окислення, коефіцієнта відносної зносостійкості від складу суміші, що насичує. Аналіз отриманих залежностей.

Отримані результати. На основі проведених досліджень встановлено, що при дифузійному титануванні для підвищення корозійної стійкості дифузійного шару в суміші, що насичує, необхідно вводити активатори NH_4Cl та NH_4F у кількості 10–13 %.

Введення в суміш активаторів NH_4Cl та NH_4F , що насичує, при дифузійному титануванні в межах 4–6 % забезпечує підвищення окислювальної стійкості дифузійного титанованого шару в 10–15 разів.

Наукова новизна. Встановлено залежності, що характеризують вплив складу суміші, що насичує, на процеси дифузійного насичення сірого чавуну.

Аналізом отриманих діаграми «властивість–склад» підтверджено, що за рахунок розкладання активаторів в процесі титанування йде утворення галогенідів титану, що призводить до появи активних атомів титану, дифундуючих в матеріал, що насичує.

Практична цінність. Встановлено що найкращі властивості дифузійного титанованого шару спостерігається при використанні в якості активаторів NH_4Cl та NH_4F при вмісті їх в суміші, що насичує, від 8 до 13 %.

Ключові слова: сірий чавун, дифузійне насичення, титанування, активатор, глибини дифузійного шару, корозійна стійкість.

Одним з видів надання особливих властивостей поверхневому шару є дифузне поверхнєве легування сталей та сплавів. Шляхом хіміко-термічної обробки (ХТО) можлива зміна структури та властивостей в поверхневому шарі металу внаслідок дифузії в метал різних елементів. Поверхневий шар надбає особливі властивості залежно від того, яким елементом робилося насичення.

Захист поверхневого шару шляхом дифузійного легування виявляється не лише ефективним, але іноді є єдиним способом отримання необхідних властивостей виробу, оскільки тільки при цьому способі має бути досягнута абсолютна суцільність шару і висока концентрація легуючих елементів в поверхневому шарі, що особливо важливо для захисту виробів в агресивних середовищах. Завдяки низькій теплопровідності реакційної суміші нагрів і витримка при температурах процесу протікає рівномірно, не викликаючи їх викривлення. У заводських умовах для отримання захисних покриттів цим методом не потрібно спеціальне

устаткування; процес може здійснюватися у будь-яких нагрівальних печах, що мають робочу температуру 1000...1200 °С.

За літературними даними при дифузійній металізації найчастіше в якості активаторів використовуються амонійні галогеніди [1, 2], переважно хлористий амоній [3–5]. Автори [5–8] проводили дослідження з іншими галогенідами. При цьому немає певних рекомендацій щодо використання активаторів у кожному конкретному випадку, особливо при дифузійному насиченні сірих чавунів.

Фазовий склад і структура титанового шару

Досліджували вплив різних активаторів і їх відсоткового вмісту на активність суміші, що насичує, а також склад і будову дифузійних покриттів на сірому чавуні. Насичення проводили при температурі 1000 °С впродовж 6 годин. Метою було вивчення впливу складу суміші, що насичує, на процеси дифузійного насичення

сірого чавуну. Оцінка параметрів покриттів, що сформувалися в результаті дифузійної металізації в сумішах, що насичують, які складаються з окислу алюмінію та різних активаторів, на зразках сірого чавуну. При підготовці суміші співвідношення цих компонентів варіювалися відповідно до плану-матриці математичного планування експерименту.

Титанування виконувалося в порошкових сумішах, що включають один з активаторів: FeTi або Al_2O_3 . Їх відсотковий вміст варіювався в межах, вказаних в таблицях 1, 2. В якості активатора використовувалися: NH_4Cl ; NH_4F ; NaF NaCl.

Дослідження структури шару на сірому чавуні показує, що при використанні сумішей, що насичують, які містять в якості активатора NaCl і NaF, суцільного карбідного шару не утворюється навіть при максимальному (13%) його вмісті в суміші, що насичує. Зі збільшенням відсоткового вмісту активатора збільшується зона феритної складової навколо графітних включень, а також в дифузійному шарі твердого розчину титану α -залізі (рис. 1–2).



Рис. 1. Мікроструктура сірого чавуну після дифузійного титанування в суміші з 10 % NaCl, $\times 150$



Рис. 2. Мікроструктура сірого чавуну після дифузійного титанування в суміші з 10 % NaF, $\times 150$

При використанні в якості активаторів NH_4Cl та NH_4F формуються покриття, склад і структура яких залежить від природи активатора та його відсоткового вмісту в суміші, що насичує. У поверхневій зоні дифузійного шару досягається максимальний вміст титану (до 70%). Під шаром карбиду формується зона твердого розчину, менше або більше виражена залежно від вживаного активатора (рис. 3–6). Мікротвердість шару складає 20000...22000 МПа та зменшується від межі розділу із захисним покриттям углиб основи. При застосуванні в якості активатора NH_4F змінюється форма графітних включень і вони практично зникають у поверхні дифузійного шару (рис. 3, 6). При використанні сумішей, що насичують, які містять NH_4Cl та NH_4F поряд з карбідом титану TiC, утворюються складніші з'єднання (нітриди і карбонітриди), що підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу.

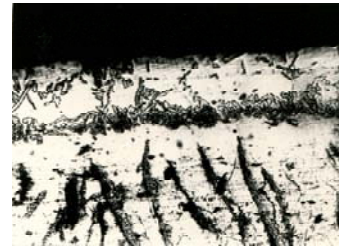


Рис. 3. Мікроструктура сірого чавуну після дифузійного титанування в суміші з 7 % NH_4Cl , $\times 150$

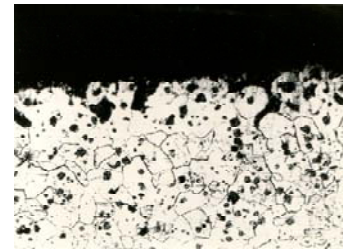


Рис. 4. Мікроструктура сірого чавуну після дифузійного титанування в суміші з 7 % NH_4F , $\times 150$

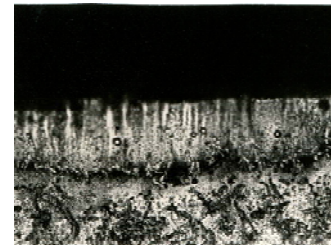


Рис. 5. Мікроструктура сірого чавуну після дифузійного титанування в суміші з 13 % NH_4Cl , $\times 150$

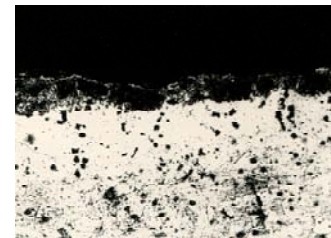


Рис. 6. Мікроструктура сірого чавуну після дифузійного титанування в суміші з 13 % NH_4F , $\times 150$

Властивості титанованого шару

Залежність властивостей дифузійного титанування шару від складу суміші, що насичує, характеризується даними, приведеними в таблицях 1, 2.

Встановлено, що взагалі глибина шару зростає при збільшенні вмісту активатора в суміші, що насичує.

Однак, при вмісті активатора $\approx 4\%$ глибина дифузійного шару знижується, що може бути пояснено зниженням термодинамічної активності середовища у поверхні поділу газ – метал. Підвищення відсоткового вмісту активаторів NH_4Cl , NH_4F від 7% до 13% сприяє збільшенню глибини дифузійного шару. З даних таблиці витікає, що коефіцієнт відносної зносостійкості також залежить від природи активатора і досягає максимальних значень при його вмісті в суміші, що насичує, близько 10–13%.

Таблиця 1 – Залежність властивостей дифузійного титанованого шару від складу суміші, що насичує

Найменування суміші	Активатор							
	NH ₄ Cl				NH ₄ F			
	Глибина шару, мкм	Короз стійкість, г/м ² год	Окислення 800 °С, г/м ² год	Відносна зносостійкість, К	Глибина шару, мкм	Короз стійкість, г/м ² год	Окислення 800°С, г/м ² год	Відносна зносостійкість, К
1. 79%FeTi+20%Al ₂ O ₃ +1%Ak	180	58,94	4,07	12,51	200	64,98	4,29	22,7
2. 67%FeTi+20%Al ₂ O ₃ +13%Ak	250	45,27	5,06	12,14	300	30,1	2,07	24,6
3. 73%FeTi+20%Al ₂ O ₃ +7%Ak	150	51,03	7,00	2,00	150	50,04	4,18	21,2
4. 73%FeTi+20%Al ₂ O ₃ +7%Ak	150	51,03	7,00	12,00	150	50,04	4,18	21,2
5. 76%FeTi+20%Al ₂ O ₃ +4%Ak	150	53,03	8,92	11,00	150	52,79	4,95	21,4
6. 70%FeTi+20%Al ₂ O ₃ +10%Ak	200	46,03	6,69	12,02	210	35,86	4,18	22,5
7. 73%FeTi+20%Al ₂ O ₃ +7%Ak	150	51,03	7,00	12,00	150	50,04	4,18	21,2

Таблиця 2 – Залежність властивостей дифузійного шару титанованого шару від складу суміші, що насичує

Найменування суміші	Активатор							
	NaCl				NaF			
	Глибина шару, мкм	Короз стійкість, г/м ² год	Окислення 800 °С, г/м ² год	Відносна зносостійкість, К	Глибина шару, мкм	Короз стійкість, г/м ² год	Окислення 800°С, г/м ² год	Відносна зносостійкість, К
1. 79%FeTi+20%Al ₂ O ₃ +1%Ak	60	57,56	5,1	12,11	165	56,16	5,79	19,01
2. 67%FeTi+20%Al ₂ O ₃ +13%Ak	75	48,11	8,11	12,05	85	46,04	3,36	20,0
3. 73%FeTi+20%Al ₂ O ₃ +7%Ak	30	56,09	10,41	11,09	57	54,55	5,79	17,60
4. 73%FeTi+20%Al ₂ O ₃ +7%Ak	30	56,09	10,41	11,09	57	54,55	5,79	17,60
5. 76%FeTi+20%Al ₂ O ₃ +4%Ak	25	58,00	12,31	10,2	55	57,72	6,02	18,2
6. 70%FeTi+20%Al ₂ O ₃ +10%Ak	46	50,84	8,66	10,2	71	49,16	5,79	17,2
7. 73%FeTi+20%Al ₂ O ₃ +7%Ak	30	56,09	10,41	11,09	57	54,55	5,79	17,60

Корозійна стійкість титанованих шарів в розчині 10 % сірчаної кислоти знижується зі збільшенням вмісту активатора в суміші, що насичує, причому найбільш інтенсивне зниження спостерігається після насичення суміші, що містить більше 7 % NH₄F.

Деяке підвищення стійкості проти окислення спостерігається при вмісті активаторів до 4 %.

Обробка приведених даних відповідно до методики симплексно-гратчастого планування експерименту дозволила отримати математичні моделі, що відобра-

жають залежність глибини дифузійного шару, корозійної стійкості, окислення, коефіцієнта відносної зносостійкості від складу суміші, що насичує.

Діаграми «властивість-склад», побудовані на підставі отриманих моделей, відбивають залежність встановлених властивостей від складу суміші, що насичує. Слід зазначити, що прямі, паралельні сторонам концентраційного трикутника, відповідають постійному відсотковому вмісту Al₂O₃ в суміші, що насичує.

Зміна глибини дифузійного шару, при варіюванні складу суміші, що насичує, в межах концентраційного трикутника, представлена на рис. 7. Як бачимо, максимальне значення глибини шару відповідає правому куту трикутника, тобто максимальному вмісту активатора NH_4F в суміші, що насичує.

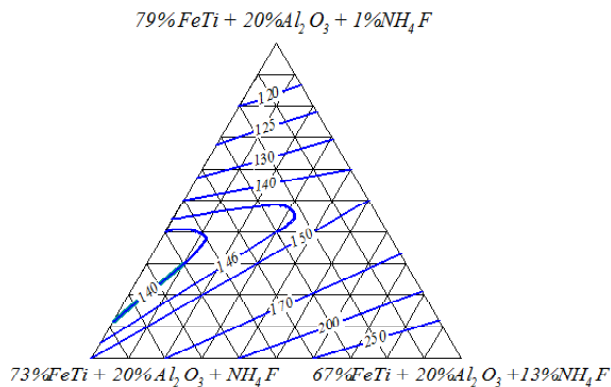


Рис. 7. Зміна глибини дифузійного шару від складу суміші, що насичує

На рис. 8 представлена залежність корозійної стійкості дифузійного шару від складу суміші, що насичує. З рисунка виходить, що мінімальне значення цієї величини відзначається біля правого кута трикутника та збільшується по бісектрисі правого кута досягаючи максимального значення на середині лівої сторони, що відповідає вмісту активатора в суміші 3–5 %.

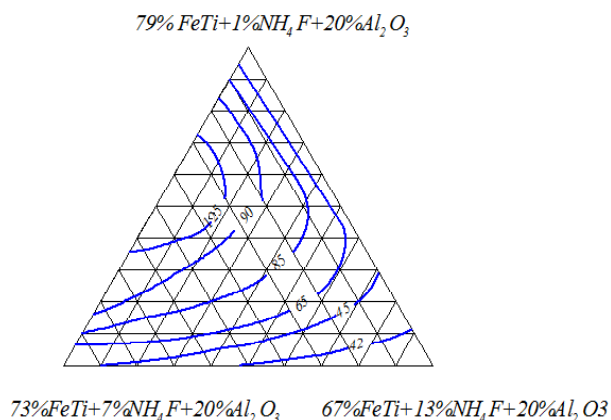


Рис. 8. Залежність корозійної стійкості дифузійного шару від складу суміші, що насичує

Залежність швидкості окислення дифузійного шару від складу суміші (рис. 9), що насичує, показує, що криві, обернені опуклістю вгору, прилягають до правого кута та опуклістю вниз – криві, прилеглі до лівої сторони. Це означає, що зменшення концентрації NH_4F супроводжується зміною швидкості окислення по кривій з мінімумом. Зміна коефіцієнта відносної зносостійкості дифузійного шару від складу суміші, що насичує, представлена на рис. 10. Аналіз отриманої діаграми показує, що значення коефіцієнта відносної зносостійкості не залежить від відсоткового вмісту активатора NH_4F в суміші, що насичує, та практично залишається незмінним.

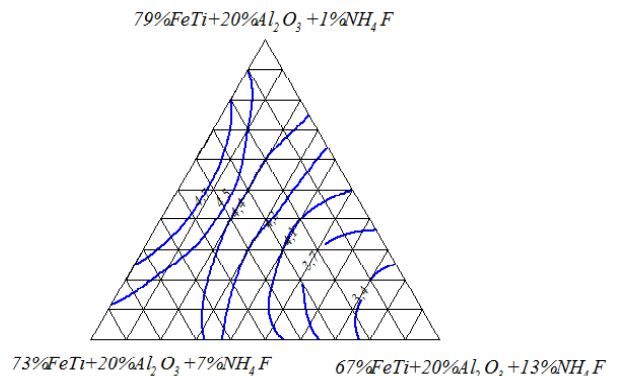


Рис. 9. Залежність окислення дифузійного шару від складу суміші, що насичує

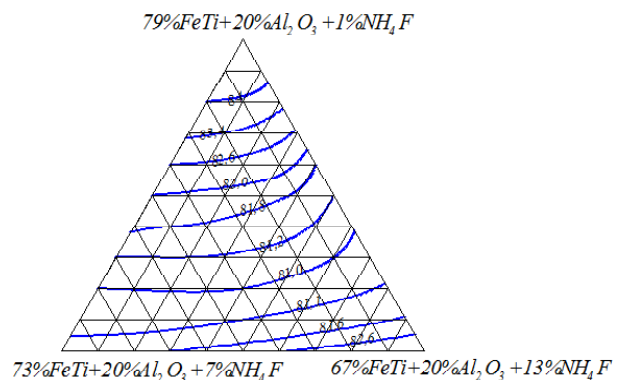


Рис. 10. Залежність коефіцієнта відносної зносостійкості дифузійного шару від складу суміші, що насичує

Залежність глибини дифузійного шару від відсоткового вмісту активатора NaF (рис. 11) показує, що максимальний вміст активатора (правий кут концентраційного трикутника) відповідає максимальному значенню глибини шару примикає до середини лівої сторони і середини концентраційного трикутника, відповідає вмісту активатора в суміші 2–5 %, що насичує.

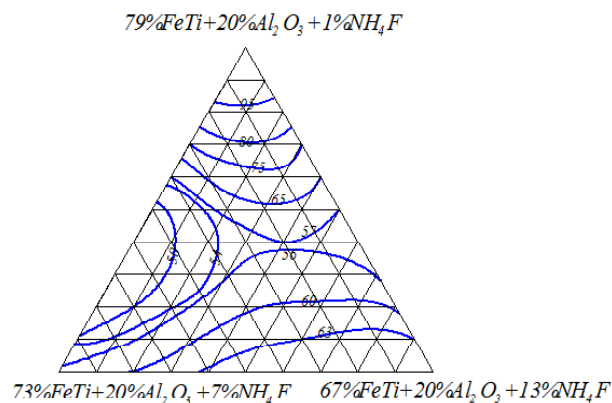


Рис. 11. Залежність глибини дифузійного шару від складу суміші, що насичує

На рис. 12 приведена діаграма залежності корозійної стійкості від відсоткового вмісту активатора NaF . Як бачимо, найкраща корозійна стійкість (мінімум швид-

кості розчинення) відповідає максимальному значенню активатора в суміші, що насичує (правий кут концентраційного трикутника), та погіршується (збільшує абсолютне значення) по бісектрисі правого кута у бік зменшення відсоткового вмісту активатора в суміші, що насичує.

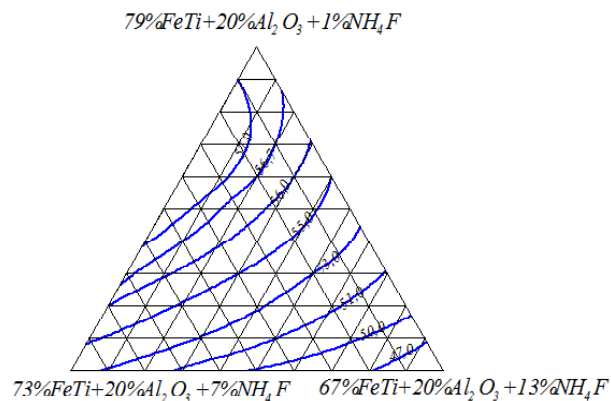


Рис. 12. Залежність корозійної стійкості дифузійного шару від складу суміші, що насичує

На рис. 13, де представлена залежність швидкості окислення дифузійного шару від відсоткового вмісту активатора NaF в суміші, що насичує. Як бачимо збільшення вмісту NaF веде до незначного покращення окислювальних властивостей шару (правий кут концентраційного трикутника). Аналіз діаграми, що відображає залежності коефіцієнта відносної зносостійкості від складу суміші, що насичує, рис. 14, показує, що найбільш низькі його значення відповідають 4–6 % активатора NaF (ліва сторона трикутника) та вона збільшується у міру збільшення вмісту NaF активатора в суміші, що насичує (правий кут трикутника).

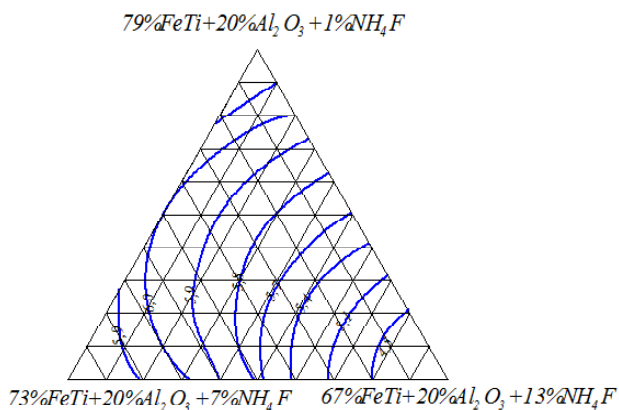


Рис. 13. Залежність окислення дифузійного шару від складу суміші, що насичує

Залежність глибини шару, швидкості корозії окислення, а також коефіцієнта відносної зносостійкості дифузійного шару від відсоткового вмісту NaCl в суміші, що насичує, ідентичні результатам отриманим при використанні в якості активатора NaF.

На рис. 15, де представлена залежність швидкості окислення дифузійного шару від відсоткового вмісту активатора NaF в суміші, що насичує. Як бачимо збільшення вмісту NaF веде до незначного покращення окислювальних властивостей шару (правий кут концентраційного трикутника). Аналіз діаграми, що відображає залежності коефіцієнта відносної зносостійкості від складу суміші, що насичує, (див. рис. 14) показує, що найбільш низькі його значення відповідають 4–6% активатора NaF (ліва сторона трикутника) та вона збільшується у міру збільшення вмісту NaF активатора в суміші, що насичує (правий кут трикутника).

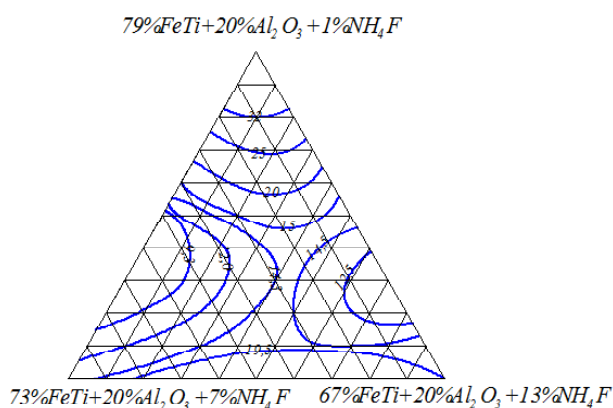


Рис. 14. Залежність коефіцієнта відносної зносостійкості від складу суміші, що насичує

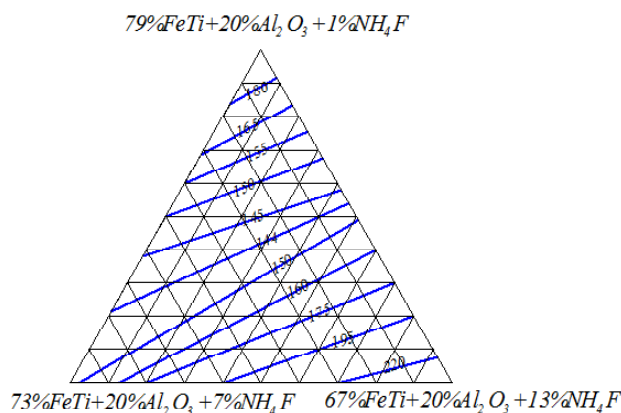


Рис. 15. Залежність глибини дифузійного шару від складу суміші, що насичує

З діаграми рис. 16, де представлена залежність швидкості окислення від складу суміші, що насичує, бачимо, що мінімальне значення цієї величини відповідає області, яка примикає до правого кута концентраційного трикутника, що відповідає максимальному значенню активатора NH_4Cl в суміші. Область максимальних значень примикає до середини лівої сторони і центру трикутника, що відповідає 4–7 % активатора в суміші.

На рис. 17 представлена залежність коефіцієнта відносної зносостійкості від складу суміші, що насичує. Область максимальних значень розташована у верхньому та правому кутах концентраційного трикутника.

Звідси витікає, що мінімальний вміст активатора NH_4Cl відповідає максимальному значенню коефіцієнта відносної зносостійкості. Зі збільшенням вмісту NH_4Cl від 4 до 7 % спостерігається зниження до мінімуму, а потім збільшення зносостійкості.

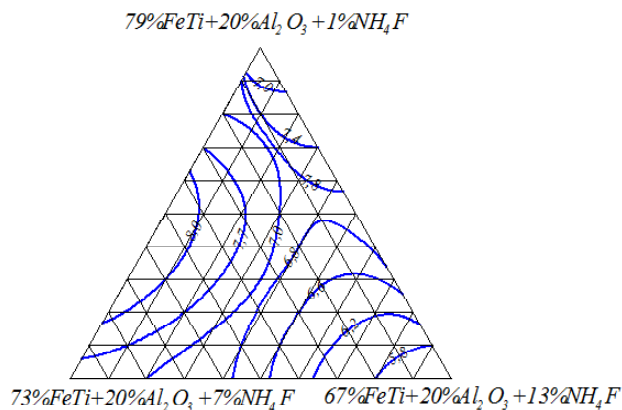


Рис. 16. Залежність окислення дифузійного шару від складу суміші, що насичує

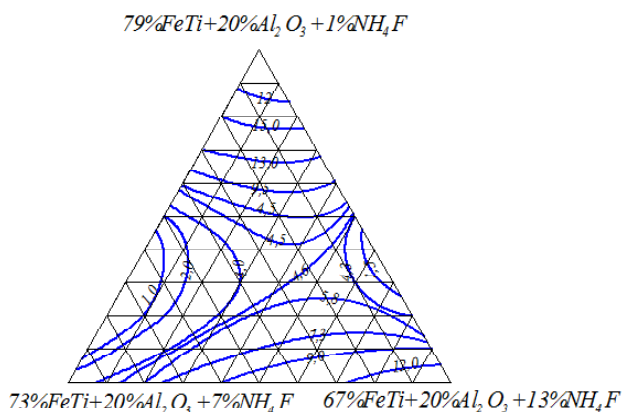


Рис. 17. Залежність коефіцієнта відносної зносостійкості дифузійного шару від складу суміші, що насичує

Дослідження впливу активаторів NH_4Cl , NH_4F , NaCl , NaF на процес титанування показує, що їх можна розділити на дві групи:

1. Активатори, сприяючі формуванню дифузійних шарів з високим вміст титану – NH_4Cl , NH_4F .
2. Активатори, що інтенсифікують процес титанування – NaF , NaCl , при відносно невисокій концентрації T_1 в шарі.

Аналіз діаграми «властивість-склад» підтверджує важливу роль активаторів в процесі титанування. За рахунок їх розкладання йде утворення галогенідів титану, що призводить до появи активних атомів титану, дифундуючих в матеріал, що насичує.

За отриманими даними можна зробити висновок, що найкращі властивості дифузійного титанованного шару спостерігається при використанні в якості активаторів NH_4Cl та NH_4F при вмісті їх в суміші, що насичує, від 8 до 13 %.

Висновки

1. При дифузійному титануванні для підвищення корозійної стійкості дифузійного шару в суміш, що насичує, необхідно вводити активатори NH_4Cl та NH_4F у кількості 10–13 %.
2. Високе значення коефіцієнта відносної зносостійкості при дифузійному титануванні може бути отримане при використанні в якості активатора NH_4F , властивість шару практично не залежить від його відсоткового вмісту в суміші, що насичує.
3. Введення в суміш активаторів NH_4Cl та NH_4F , що насичує, при дифузійному титануванні в межах 4–6 % забезпечує підвищення окислювальної стійкості дифузійного титанованого шару в 10–15 разів.
4. Застосування активаторів NaCl та NaF при дифузійному титануванні недоцільно, оскільки при їх введенні в суміш, що насичує, в кількості до 13 % не забезпечується отримання суцільного карбідного шару, що є причиною погіршення його властивостей.

Список літератури

1. Багатокомпонентні дифузійні покриття на основі титану, алюмінію та кремнію на нікелі / В. Г. Хижняк, Т. В. Лоскутова, О. Е. Дацюк, О. В. Хижняк // Наукові вісті НТУУ «КПІ»: науково-технічний журнал. – 2015. – № 1(99). – 79–84.
2. Фізико-хімічні умови процесу титанування азотованих сплавів у середовищі хлору / Н. А. Курило, В. Г. Хижняк, В. І. Сігова, С. В. Марченко // Вісн. Сум. держ. ун-ту. Сер. Техн. науки. – 2008. – № 3. – С. 29–33.
3. Фазовий і хімічний склад дифузійних титаноалюмохромових покриттів. / О. Е. Дацюк, В. Г. Хижняк, Т. В. Лоскутова та ін. // Журн. нано- та електрон. фізики. – 2018. – 10. – № 3. – С. 03015-2 – 03015-4.
4. ДСТУ EN ISO 3651-1:2005 (ISO 3651-1:1998, IDT) Національний стандарт України. Сталі корозійноотривкі. Визначення тривкості до міжкристалітної корозії. Частина 1. Аустенітні та феритно-аустенітні (двофазні) сталі. Випробування на корозію у середовищі азотної кислоти визначенням втрати маси (випробування за Хю) – Київ: Держспоживстандарт України. – 2008. – 6 с.
5. Вакуумное диффузионное насыщение в условиях воздействия активатора и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) как метод получения многофункциональных комплексных покрытий / В. И. Змий, С. Г. Руденький, Н. Ф. Карцев, Н. С. Полтавцев // Вопросы атомной науки и техники. – 2007. – № 2. – С. 229–231.
6. Дослідження зносу чавунних поверхонь пар тертя, модифікованих титановою губкою / Л. П. Клименко, В. І. Андреев, Л. М. Дихта и др. // Двигатели внутреннего сгорания – 2018. – №1. – С. 63–66.
7. Мнацаканов Р. Г. Моделирование интенсивности изношения / О.О. Мікосянчик, Р.Г. Мнацаканов, М.С. Хімко / Problems of Friction & Wear. – 2015, Vol. 1. Issue 66. – P. 140–145. – Режим доступу: <http://web.aebsohost.com>.
8. Алімов В. І. Корозія та захист металів від корозії / Алімов В. І., Дурягіна З. А. – Донецьк-Львів: ТОВ «Східний видавничий дім». – 2012. – 328 с.

Одержано 09.12.2019

Кондрашова С. Г., Сапрыкин Е. В., Наумик В. В. Влияние состава насыщающей смеси на формирование структуры и свойств диффузного титанированного слоя на сером чугуна

Цель работы. Изучение влияния состава насыщающей смеси на процессы поверхностного диффузионного насыщения серого чугуна.

Методы исследования. Микроструктурные исследования поверхностного слоя серого чугуна, полученного с использованием насыщающих смесей с различными активаторами и их процентным содержанием.

Получение математических моделей в соответствии с методикой симплексно-решетчатого планирования эксперимента, отражающих зависимость глубины диффузионного слоя, коррозионной стойкости, окисления, коэффициента относительной износостойкости от состава насыщающей смеси. Анализ полученных зависимостей.

Полученные результаты. На основе проведенных исследований установлено, что при диффузионном титанировании для повышения коррозионной стойкости диффузионного слоя в насыщающую смесь, необходимо вводить активаторы NH_4Cl NH_4F в количестве 10–13 %.

Введение в насыщающую смесь активаторов NH_4Cl NH_4F при диффузионном титанировании в пределах 4–6 % обеспечивает повышение окислительности диффузионного титанированного слоя в 10–15 раз.

Научная новизна. Установлены зависимости, характеризующие влияние состава насыщающей смеси на процессы диффузионного насыщения серого чугуна.

Анализом полученных диаграмм «свойства-состав» подтверждено, что за счет разложения активаторов в процессе титанирования идет образование галогенидов титана, что приводит к появлению активных атомов титана, диффундирующих в насыщающий материал.

Практическая ценность. Установлено, что лучшие свойства диффузионного титанированного слоя наблюдаются при использовании в качестве активаторов NH_4Cl NH_4F при их содержании в насыщающей смеси от 8 до 13 %.

Ключевые слова: серый чугун, диффузное насыщение, титанирование, активатор, глубина диффузионного слоя, коррозионная стойкость.

Kondrashova S., Saprykin Ye., Naumyk V. The effect of the saturating mixture composition on the structure and properties formation of the diffusion titanium layer on gray cast iron

Purpose of work. Studying the influence of the saturating mixture composition on the processes of surface diffusion saturation of gray cast iron.

Research methods. Microstructural studies of the surface layer of gray cast iron obtained using saturating mixtures with various activators and their percentage.

Obtaining mathematical models in accordance with the methodology of simplex-lattice experimental design, reflecting the dependence of the depth of the diffusion layer; corrosion resistance, oxidation, the coefficient of relative wear resistance on the composition of the saturating mixture. Analysis of the obtained dependencies.

Obtained results. Based on the studies, it was found that during diffusion titanium, to increase the corrosion resistance of the diffusion layer in the saturating mixture, it is necessary to introduce activators of NH_4Cl NH_4F in an amount of 10–13 %.

The introduction of NH_4Cl NH_4F activators into the saturating mixture during diffusion titaniation in the range of 4–6% provides an increase in the scale of the diffusion titanium layer by 10–15 times.

Scientific novelty. The dependences characterizing the influence of the saturating mixture composition on the diffusion saturation of gray cast iron are established.

An analysis of the obtained property-composition diagrams confirms that due to the decomposition of activators during titaniation, titanium halides are formed, which leads to the appearance of active titanium atoms diffusing into the saturating material.

Practical value. It has been established that the best properties of the diffusion titanated layer are observed when NH_4Cl NH_4F is used as activator when their content in the saturating mixture is from 8 to 13 %.

Key words: gray cast iron, diffuse saturation, titaniation, activator, diffusion layer depth, corrosion resistance.
