Міністерство освіти і науки України

Запорізький національний університет
(повне найменування вищого навчального закладу)

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні
(назва факультету)

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки
(повна назва кафедри)

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної магістерської роботи

рівень вищої освіти__другий (магістерський) рівень_____

на тему «Осадження нітриду титану з газової фази на керамічну підкладку»

Виконав: студент _2_курсу, гр. *8.1364-мкм*
___Мальцев М.О._____
(ПІБ) (підпис)
спеціальності
____*136 Металургія*_____
(шифр і назва)
спеціалізація
_____
(шифр і назва)
освітньо-професійна програма
*Металургія кольорових металів*__
(шифр і назва)

Керівник _Скачков В.О._____
(прізвище та ініціали) (підпис)
Рецензент Нестеренко Т.М.
(прізвище та ініціали) (підпис)

Запоріжжя - 2025 року

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра *металургійних технологій, екології та техногенної безпеки*

Рівень вищої освіти *другий (магістерський) рівень*

Спеціальність *136 металургія*
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма *Металургія кольорових металів*
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри *МТЕТБ*
Ю.О. Бєлоконь

"____" _____2025 року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Мальцев.
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: Особливості безперервного двостороннього горизонтального розливання при постійному тиску на ливарно-прокатних агрегатах
керівник роботи: *Скачков Віктор Олексійович, д.т.н., професор*
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом вищого навчального закладу від "27" лютого 2025 року № 319-с
2. Строк подання студентом роботи (проєкта) *19.12.2025 р.*
3. Вихідні дані до роботи (проєкта) *науково-технічна література, періодичні видання за фахом, патентний пошук*
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити: *1 Сировинні матеріали, їх властивості та способи застосування; 1.1 Характеристики титану та його сплавів; 1.2 Механічні властивості титану; 1.3. Методи виробництва порошків та властивості спеченого титану; 1.4 Властивості порошків титану; 1.5 Аналіз методів отримання та властивості нітридів титану; 2 Удосконалення структури, властивостей сплавів та покриттів на основі титану*
2.1 Вплив легуючих елементів на структуру та властивості титану; 2.2 Способи отримання титанових сплавів, напівфабрикатів та заготовок; 2.3 Дисперсно-зміцнені композиції на титановій основі; 2.4 Нітридні покриття; 2.5 Основні властивості та структура нітридів; 2.6

Властивості тонких покриттів на основі нітридів металів; 3 Технологія отримання, обладнання, властивості та застосування нітриду титану; 3.1 Технологічні методи одержання та властивості нітридів титану; 3.2 Технології отримання та властивості тонких покриттів на основі нітриду титану; 3.3 Основне устаткування отримання нітриду титану; 3.4 Використання нітриту титанових покриттів. 4 Охорона праці та техногенна безпека

5. *Презентаційний матеріал 13 слайдах (на 13 сторінках)*

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата завдання прийняв
1 Сировинні матеріали, їх властивості та способи застосування	*Скачков В.О., професор кафедри*	
2 Удосконалення структури, властивостей сплавів та покриттів на основі титану	*Скачков В.О., професор кафедри*	
3 Технологія отримання, обладнання, властивості та застосування нітриду титану	*Скачков В.О., професор кафедри*	
4 Охорона праці та техногенна безпека	*Скачков В.О., професор кафедри*	
Нормоконтроль	*Бєлоконь Ю.О., зав. кафедри*	

7. Дата видачі завдання: *01.03.2025 р.*

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	*Сировинні матеріали, їх властивості та способи застосування*		
2	*Удосконалення структури, властивостей сплавів та покриттів на основі титану*		
3	*Технологія отримання, обладнання, властивості та застосування нітриду титану*		
4	*Охорона праці та техногенна безпека*		

Студент *М.О. Мальцев*
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи) *В.О. Скачков*
(підпис) (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Магістерська робота складається з 86 сторінок, 4 розділи, 10 рисунків, 10 таблиць, 25 літературних джерел.

ТИТАН, ПОКРИТТЯ, НІТРИД ТИТАНУ, ВЛАСТИВОСТІ, ОСАДЖЕННЯ, КЕРАМІЧНА ПІДКЛАДКА

Мета роботи: надати аналіз конструктивно – технологічних схем та розробити технологію отримання тонких покриттів нітриду титану та оцінити якість готової продукції

Об’єкт дослідження: фізико-хімічні процеси та закономірності при осадженні тонких покриттів нітриду титана.

Предмет дослідження: технологія процесу отримання нітридів титана и тонких покриттів на його основі.

В роботі проведено аналіз схем та методів отримання нітриду титана. Розглянуті технологічні варіанти отримання нітриду титана, обладнання та режими отримання покриттів. Встановлена залежність механічних властивостей тонких покриттів на основі нітриду титану від тиску газів при їх осаджені. Встановлено вплив тугоплавких металів на характеристики покриттів

ЗМІСТ

ВСТУП 7
1 СИРОВИННІ МАТЕРІАЛИ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ ТА СПОСОБИ ЗАСТОСУВАННЯ 10
1.1 Характеристики титану та його сплавів 10
1.2 Механічні властивості титану 12
1.3. Методи виробництва порошків та властивості спеченого титану 13
1.3.1 Металотермічні процеси 13
1.3.2 Одержання порошків гідруванням титану 15
1.3.3 Одержання порошків розпилюванням розплаву титану 17
1.4 Властивості порошків титану 18
1.5 Аналіз методів отримання та властивості нітридів титану 24
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1 33
2 УДОСКОНАЛЕННЯ СТРУКТУРИ, ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ ТА ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ТИТАНУ 34
2.1 Вплив легуючих елементів на структуру та властивості титану 34
2.2 Способи отримання титанових сплавів, напівфабрикатів та 42
заготовок 46
2.3 Дисперсно-зміцнені композиції на титановій основі 46
2.3.1 Основи процесів одержання дисперсно-зміцнених композицій 48
2.3.2 Методи отримання дисперсно-зміцнених матеріалів
2.4 Нітридні покриття 51
2.5 Основні властивості та структура нітридів 53
2.6 Властивості тонких покриттів на основі нітридів металів 56
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2
3 ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ, ОБЛАДНАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ 57
ТА ЗАСТОСУВАННЯ НІТРИДУ ТИТАНУ 57
3.1 Технологічні методи одержання та властивості нітридів титану
3.2 Технології отримання та властивості тонких покриттів на основі 58
нітриду титану 58

3.2.1 Аналіз процесу вакуумного напилення 60
3.2.2 Дослідження пружних властивостей нітридних покриттів 65
3.3 Основне устаткування отримання нітриду титану 66
3.3.1 Схема установки Булат – 6 68
3.3.2 Технологічні характеристики установки Булат-6 68
3.3.3 Правила ведення технологічного процесу 71
3.4 Використання нітриту титанових покриттів 74
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3 75
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА 75
4.1 Аналіз основних небезпечних та шкідливих виробничих факторів 75
4.2 Заходи з техніки безпеки та безпеки праці 76
4.3 Заходи щодо виробничої санітарії 77
4.4 Заходи щодо пожежної безпеки 78
4.5 Заходи захисту навколишнього середовища 81
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4 82
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ 83
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ 84

ВСТУП

Основні напрями економічного та соціального розвитку України передбачають значне збільшення виробництва та споживання титану. Виконання цих вимог передбачає виробництво напівфабрикатів та заготовок виробів, розміри яких наближаються до чистових. З цією метою найкращим є метод порошкової металургії.

Порошкова металургія дозволяє виготовляти титановмісні заготовки з мінімальними припусками під механічну обробку. Виробництво напівфабрикатів і готових виробів із титану та його сплавів методом порошкової металургії дає змогу різко скоротити обсяг відходів та значно підвищити коефіцієнт використання титану й його сплавів.

Дефіцит матеріалів на основі вольфраму та його сполук, що постійно загострюється, диктує необхідність пошуку альтернативних матеріалів і технологій, особливо у сфері нанесення надтвердих покриттів. Широкого поширення набуло нанесення вакуумно-дугових (іонно-плазмових) покриттів нітридів перехідних металів, зокрема TiN. Однак можливості підвищення твердості поверхні при нанесенні простих нітридів обмежені. Найбільш перспективними у цьому напрямі є леговані конденсати. Структура та властивості цих матеріалів досліджені недостатньо; лише останніми роками з’явилися повідомлення щодо структури тонких плівок.

Твердість покриттів підвищується завдяки наддрібній структурі, характерній для композиційних плівок. Водночас необхідно враховувати, що високодисперсність може змінювати термодинамічні характеристики та призводити до зсуву фазових полів на діаграмах стану.

Найважливішою проблемою у галузі захисних покриттів є підвищення їх фізико-механічних властивостей, що дає змогу покращити експлуатаційні характеристики різальних матеріалів.

Мета роботи.

Надати аналіз конструктивно-технологічних схем та розробити

технологію отримання тонких покриттів нітриду титану, а також оцінити якість готової продукції.

Завдання дослідження:

1. Провести аналіз схем та методів отримання нітриду титану.

2. Розробити технологічні варіанти отримання нітриду титану.

3. Підібрати сучасне обладнання та режими нанесення покриттів.

4. Розробити пропозиції щодо прискорення процесів осадження покриттів.

Об’єкт дослідження: фізико-хімічні процеси та закономірності при осадженні тонких покриттів нітриду титану.

Предмет дослідження: технологія процесу отримання нітриду титану та тонких покриттів на його основі.

Методи дослідження: математичний аналіз механічних характеристик; газофазний аналіз осадження тонких покриттів; методи оцінки функціональних параметрів тонких покриттів.

Наукова новизна:

1. Встановлено залежність механічних властивостей тонких покриттів із нітриду титану від тиску газів під час їх осадження.

2. Виявлено вплив тугоплавких металів на характеристики покриттів.

Практичне значення:

1. Проведено вибір сучасного обладнання та запропоновано варіанти отримання нітриду титану.

2. Запропоновано варіанти термообробки, що підвищують зносостійкість нітрид-титанових покриттів.

3. Запропоновано нові сфери застосування тонкостінних покриттів.

Апробація результатів. Результати досліджень, включені до кваліфікаційної магістерської роботи, були представлені на конференції кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки.

Структура та обсяг роботи. Кваліфікаційна робота магістра складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних

джерел (32 найменування), викладена на 86 сторінках машинописного тексту, містить 10 рисунків та 10 таблиць.

1 СИРОВИННІ МАТЕРІАЛИ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ ТА СПОСОБИ ЗАСТОСУВАННЯ

1.1 Характеристики титану та його сплавів

Титан розташований у першому великому періоді періодичної системи елементів Менделєєва та відноситься до перехідних елементів з недобудованою 3d електронною оболонкою. Титан має можливість утворювати з'єднання нижчих валентностей Ti^{2+} і Ti^{3+}, має високі питомі електроопір, здатний утворювати тверді розчини з іншими перехідними металами, такими як цирконій, гафній, ванадій, ніобій, тантал, хром, молібден і вольфрам, що володіє структурами.

Атомна маса титану становить 47,90 та атомний обсяг 10,7. На основі титану утворюються п'ять стабільних ізотопів з масовими числами 46, 47, 48, 49 та 50. Природний титан містить 73,45% ізотопу 48Ti. Титан існує у двох поліморфних модифікаціях:

а) низькотемпературної з гексагональними щільноупакованими гратами, параметри яких відповідають: a = 0,29511 нм, c = 0,46843 нм;

б) високотемпературних з кубічними об'ємноцентрованими гратами, параметр яких при 900 °С становить 0,33069 нм, при кімнатній температурі- 0,3282 нм.

Титан є хімічно активним елементом. Він має велику спорідненість до кисню, азоту і вуглецю, здатний утворювати сплави з багатьма металами. Комплексні дослідження, проведені на титані, показують, що кисень, азот, вуглець підвищують температуру поліморфного перетворення, а металеві домішки.-знижують її. Наявність домішок обумовлює відмінність значень температури плавлення титану, що у широкому діапазоні температур від 1650 до 2025 К . Середнє значення становить 2580 К.

Температура кипіння титану становить 3560 К. Середній коефіцієнт лінійного термічного розширення γ-титану при температурі від 0 до 900 °К

вздовж осі а становить $9,55\times10^{-6}$, вздовж осі з - $10,6\times10^{-6}$ $К^{-1}$. Для α-титану цей коефіцієнт становить $12,0\times10^{-6}$ $К^{-1}$. Для серійних сплавів титану коефіцієнт лінійного термічного розширення знаходиться в межах $(7,3...11,2)\times10^{-6}$ $К^{-1}$ і значно менше, ніж у заліза, вуглецевих та нержавіючих сталей, міді та алюмінію.

Титан є парамагнітним елементом. Питома магнітна сприйнятливість титану при температурах від – 200 до 882 °С визначається рівнянням:

$$\chi = 3,15\cdot10^{-3} + 1,5\cdot10^{-6}\,\tau + 5\cdot10^{-10}\,\tau^2;$$

при підвищенні температури до 1160 ° С рівнянням:

$$\chi = 1,743\cdot10^{-4} - 5,343\cdot10^{-7}\,\tau + 5,55\cdot10^{-10}\,\tau^2 - 1,9\cdot10^{-13}\,\tau^3.$$

Питомий електричний опір титану досить високий і залежить від вмісту домішок та способу одержання. Для магнійтермічного титану УЕС становить 55 мкОм×см, для іодидного - 42 мкОм×см. Поліморфне перетворення відзначається стрибкоподібним зменшенням величини УЕС до значення 10...5 мкОм×см. Температурний коефіцієнт електричного опору для α-титану трохи більший за нуль.

Теплопровідність титану досить низька і при 350 К становить 0,154 Вт/(смК), що в 6 разів менше, ніж у заліза, і в 16 разів менше, ніж у алюмінію.

1.2 Механічні властивості титану

На механічні властивості титану істотно впливають домішки, що передують механічній та термічній обробці. Йодидний титан, що містить 0,01% кисню, < 0,008% азоту має межу міцності 250 МПа, межу плинності 100 МПа, відносне подовження 72%, поперечне звуження 86% і ударну

в'язкість > 2500 кДж/м^2. Така висока пластичність обумовлена тим, що йодидний титан має р.п. грати, у яких відношення с/а менше від ідеального (1,5907 проти теоретичної величини 1,633). Такого типу метали характеризуються підвищеною пластичністю завдяки наявності більшої кількості площин ковзання та двійникування.

Наявність у титані навіть у невеликій кількості домішок суттєво обмежує рухливість дислокацій та впливає на характер пластичної деформації у напрямку підвищення її гетерогенності, тим самим знижуючи пластичність.

Тому технічний титан значно міцніший за йодидний через зміцнюючу дію домішок. Механічні властивості титану різного ступеня чистоти представлені у табл. 1.1.

Технічний титан марок ВТ1-0 та ВТ1-00 за міцністю, пластичністю та в'язкістю не поступається ряду вуглецевих та нержавіючих сталей, міднонікелевих сплавів та з успіхом замінює зазначені матеріали.

Таблиця 1.1 – Механічні властивості йодидного та технічного титану

Види титану	НВ, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	А, кДж/м^2
Йодидний	700-1000	250-300	50-70	1300-1400
Технічний	1000-1500	450-600	15-25	700-1200

Міцні властивості титану істотно підвищуються після процесу нагартовки. Зміцнення за умов холодної деформації технічного титану збільшується за ступеня деформації до 40 % після чого зміцнювальну дію загальмовується.

Рекристалізація обумовлює розміцнення титану. При температурі кінця рекристалізації ступінь розміцнення досягає 80%. Подальше розусиль відбувається в процесі збірної рекристалізації.

Ударна в'язкість суттєво зростає в інтервалі температур 500-600 К, у якому помітної зміни інших механічних властивостей немає. Після відпалу

при температурах вище 800 К ударна в'язкість значно знижується шляхом перерозподілу кисню та азоту між межами та обсягом зерен. Відпал при температурах вище 1000 К зумовлює укрупнення зерен та зниження механічних характеристик.

Механічні властивості титану залежать від присутніх домішок, які поділяються на дві групи: домішки застосування-кисень, азот, вуглець, водень та домішки заміщення-залізо та кремній.

Домішки в титані підвищують його властивості міцності і знижують пластичні. Домішки застосування сильніше впливають властивості титану, ніж домішки заміщення. Кожна сота частка відсотка азоту підвищує межі міцності та плинності титану на ~20 МПа за одночасного зниження пластичних властивостей. Кисень сильно знижує пластичні властивості титану в ділянці малих концентрацій (0,1 %); збільшення вмісту кисню до 0,5% порівняно мало впливає зміну пластичності металу. При вмісті кисню вище 0,7% титан повністю втрачає здатність до пластичного деформування.

Титан характеризується схильністю до повзучості, незважаючи на високу температуру рекристалізації та плавлення. Відпалений у вакуумі при температурі 800-850 °С титан виявляє найбільшу здатність до повзучості. Холодна прокатка збільшує межу плинності та опір титану повзучості. Швидкість повзучості, що дорівнює 0,0001 %/год, досягається при напругах 0,8 МПа у холоднокатаному титані та (0,5-0,6) МПа у відпаленому матеріалі. Титан може бути використаний у тих випадках, коли напруги, близькі до межі плинності, діють короткочасно.

1.3. Методи виробництва порошків та властивості спеченого титану.

1.3.1 Металотермічні процеси

Вперше металевий титан був отриманий металотермічним способом з діоксиду титану, для відновлення якого застосовували алюміній, кальцій, магній, натрій та ін. Здатність титану утворювати нижчі оксиди і розчиняти кисень, як у твердому, так і рідкому станах дуже ускладнює отримання чистого металу. Тому для відновлення TiO_2 потрібен активний відновник з величиною зменшення вільної енергії освіти більшою, ніж у твердого розчину кисню в титані. Найсильнішим відновником є кальцій. Рівноважна концентрація кисню в титані при контакті з CaO та рідким кальцієм складає всього 0,007-0,12 % (за масою) за 900-1020 °С. Рівноважна концентрація кисню в титані при контакті з MgO і рідким магнієм при цих температурах знаходиться в межах 1,5-2,8% (за масою).

За розробленою в ЦНДІЧМ технологічною схемою відновлення діоксиду титану протікає по реакції $TiO2 + 2CaH_2 = Ti + 2CaO + 2H_2$.

Для забезпечення повноти відновлення нижчих оксидів титану процес здійснюють при високих температурах (1450…1500 К). Після закінчення процесу відновлення реторту перед охолодженням продувають та заповнюють аргоном.

Отриманий в результаті відновлення спек (суміш порошку титану, оксиду кальцію і гідриду кальцію, що не прореагував) обробляють водою. Потім ~ 90 % гідрооксиду кальцію, що утворився, відокремлюється від частинок титану гідроциклонуванням, а залишок Са (ОН)2 відмивається розведеною 3 ... 5% - ної соляної кислотою. Розчинність хлористого кальцію у воді досить хороша, і легко видаляється з промивними водами. Однак гідриднокальцієві порошки титану містять до 0,05% (за масою) залишкового кальцію у вигляді оксиду, який може розташовуватись усередині частинок титану. Видаляють його переплавленням або обробкою у вакуумі при

високих температурах. Після відмивання порошок титану центрифугують з промиванням при цьому дистильованою водою, а потім спиртом етиловим.

Сушать порошок у вакуумній сушильній шафі при температурі 360...370 К. Висушений і просіяний через сито з розміром осередків 0,2 мм порошок містить 90% часток крупністю < 10 мкм і має насипну масу 0,6 - 0,8 г/см3.

При розробці технології отримання губчастого титану металотермічним способом дослідники насамперед ставили завдання отримання металу максимальної чистоти для переплаву його в зливки. Тому магнійтермічну реакційну масу і продукти термічного рафінування відходів титану переробляли методом вакуумної дистиляції з отриманням щільного спеченого блоку губчастого титану. Однак можна переробляти реакційну масу за комбінованою схемою: короткочасна сепарація для відгону основних кількостей магнію і хлористого магнію з подальшим вилуговуванням недосепарованої губки. Радянські дослідники показали, що при гідрометалургійній обробці реакційної маси губчастий титан виходить у дрібнокристалічному вигляді, придатному для переробки методами порошкової металургії.

1.3.2 Одержання порошків гідруванням титану

Одним із способів, що забезпечують отримання титанових порошків заданого гранулометричного складу, є метод механічного подрібнення з попереднім гідруванням титану губчастого, сплавів на його основі і подальшим дегідруванням отриманих порошків. Хімічний склад вихідних продуктів під час переробки змінюється незначно (крім вмісту водню). Метод передбачає насичення титанових сплавів воднем до 2,5-3,5% (за масою), для губчастого титану достатньо 2-2,5%.

Технологічні параметри гідрування багато в чому залежать від виду вихідного матеріалу (стружка, обріз, поковки) та наявності у ньому домішок. Розчинність водню у α-фазі досить низька (~ 0,002 %), у δ-фазі

вона значно більша і залежить від присутності легуючих елементів. Найбільший вплив на межу розчинності водню в Технічний титан марок ВТ1-0 та ВТ1-00 за міцністю, пластичністю та в'язкістю не поступається ряду вуглецевих та нержавіючих сталей, Технічний титан марок ВТ1-0 та ВТ1-00 за міцністю, пластичністю та в'язкістю не поступається ряду вуглецевих та нержавіючих сталей, -фазі мають алюміній і молібден. Підвищена розчинність водню в δ -титані пояснюється тим, що об'ємноцентрована решітка α -фази має розміри порожнин (0,044 нм), порівняні з радіусом атома водню (0,041 нм). У кристалічній решітці α -титану водень може розміщуватися тільки в октаедричних порожнинах з радіусом 0,062 нм. Розміщення у таких порожнинах великої кількості атомів водню приводять систему до термодинамічної нестійкості.

Гіриди титану, маючи значно більший питомий об'єм, породжують мікронапруги біля меж гідридних включень. Ці ділянки, будучи концентраторами напруги, руйнуються при додатку навантаження. При вмісті водню понад 0,2-0,5% мікро- та макротріщини утворюються без навантаження. Крім того, гідрид титану є твердою та дуже крихкою складовою. Тому насичення металу воднем вище за межу розчинності в α -фазі даного сплаву супроводжується різкою втратою пластичності. У той же час водень не викликає помітної зміни властивостей міцності, що також підтверджується незначним підвищенням мікротвердості при збільшенні вмісту водню [1].

Великі частинки порошку на початку процесу подрібнення гідрованого металу мають форму неправильних багатогранників з різко окресленими ребрами. Тривала обробка в кульових млинах при одночасному подрібненні призводить до обкатування відносно великих частинок. Гранулометричний склад порошку та форма частинок визначаються вмістом водню, його розподілом в об'ємі металу та параметрами подрібнення.

Якість порошку титану, отриманого методом гідрування, залежить

головним чином чистоти вихідної сировини. У разі гідрування високоякісного титану губчатого отримані порошки містять мало домішок і придатні для виготовлення різних виробів методами порошкової металургії. В цілому, в результаті різкого збільшення питомої поверхні металу при розмелі гідриду титану і неминучого утворення на ньому оксидних плівок вміст газових домішок у порошку дегідруванням підвищується на 15-30% в порівнянні з вихідним титаном.

1.3.3 Одержання порошків розпилюванням розплаву титану

Металеві гранули отримують лише методом розбризкування або розпилення розплаву. Титанові порошки у вигляді гранул отримують двома способами: розпорошенням струменя рідкого металу нейтральним газом і розбризкуванням під дією відцентрової сили (метод електрода, що обертається, або тигля). Останній метод (РЗМ) полягає в розплавленні швидко обертового витрачається електрода з литого титану, від якого під дією відцентрової сили відриваються краплі рідкого металу, що кристалізується на льоту в гранули. Розмір одержуваних порошків змінюється обернено пропорційно тангенціальної швидкості обертання електрода. Електрод, затиснутий на патрон, розплавляється з торця. Через велику швидкість обертання електрода (20-25 тис. об/хв) його виготовлення та центрування має бути виконано дуже точно, а його довжина не повинна бути дуже великою, величина залишку електрода становить 30-50%.

Метод РЗМ був удосконалений шляхом створення нової кінематичної схеми процесу, що передбачає застосування безцентрової схеми обертання, що дозволило різко збільшити продуктивність та знизити собівартість отриманих гранул. Вітчизняна напівпромислова установка ВГУ-2 дозволяє застосовувати електроди діаметром 50 і довжиною до 500 мм, коефіцієнт використання матеріалу електрода досягає 100 %. За безцентровою схемою можна виготовляти і більші установки (продуктивністю до 800-1000 т гранул на рік). Але гранули, що отримуються цим способом, мають

загартовану поверхню і можуть бути перероблені тільки гарячим пресуванням.

1.4 Властивості порошків титану

Метод отримання порошку, визначаючи розмір частинок, їх форму та вміст домішок у матеріалі, істотно впливає на його властивості.

Отриманий у результаті магній термічного відновлення $TiCl_4$ блок губчастого титану неоднорідний за вмістом домішок: крична губка-високоякісна; гарнісажна-нижчої якості. Товарні партії губчастого титану складаються з наступних фракцій, мм:-70+12,-12+2, -12+5,-5+2; вони не повинні містити шматків дефектної губки. Найдрібніші фракції (-2+0 мм), що утворюються при обробці блоку, дробленні, розсіві та комплектації товарної губки в партії, не придатні для виплавки серійних сплавів титану і є потенційною сировиною для переробки їх методами порошкової металургії після механохімічної обробки.

Хімічний склад титану є найбільш характерною властивістю, що багато в чому визначає як можливість використання порошків для виготовлення конкретного типу виробів, так і поведінку їх при пресуванні та спіканні. До домішок, що надають найбільший вплив на якість порошку, відносяться кисень, азот, водень, вуглець і залізо. Іноді вказують також вміст деяких інших домішок: кремнію, кальцію, марганцю, хрому.

Вміст кисню та азоту в титанових порошках коливається в залежності від типу порошку та режимів одержання у значному інтервалі 0,02-0,50% (табл. 1.2).

Найбільший вміст кисню відзначено у металотермічних та гідридних порошках, отриманих із сильно окислених відходів. Найчистішими за вмістом цих елементів є електролітичні порошки.

При дотику свіжовідновленої поверхні титану з киснем неминуче відбувається утворення оксидної плівки, товщина якої досягає 4-5 нм навіть

при перебігу реакції окиснення при кімнатній температурі.

Таблиця 1.2 - Титан губчастий за ГОСТ 17746-79

Марка титану	Вміст домішок трохи більше, % (за масою)							Твердість НВ, не більше
	Fe	Si	Ni	C	Cl	N	O	
ТГ-90А	0,05	0,01	0,04	0,02	0,08	0,02	0,04	90
ТГ-100А	0,06	0,01	0,04	0,03	0,08	0,02	0,04	100
ТГ-110А	0,09	0,02	0,04	0,03	0,08	0,02	0,05	110
ТГ-120А	0,11	0,02	0,04	0,03	0,08	0,03	0,06	120
ТГ-130А	0,13	0,03	0,04	0,04	0,10	0,03	0,08	130
ТГ-150А	0,2	0,03	0,04	0,04	0,12	0,04	0,10	150
ТГ-ТВА	1,9	-	-	0,1	0,3	0,2	-	-

За даними роботи, на 1м^2 поверхні порошку міститься $4{,}64\times10^{-4}$ г кисню. В результаті досліджень, проведених з використанням магнієтермічної губки, було встановлено, що на поверхневий кисень доводиться до 30% від його загального вмісту в губці. У разі зростання питомої поверхні кількість поверхневого кисню підвищується, як і зумовлює збільшення його загального змісту. Виходячи з цих міркувань та даних про величину питомої поверхні різних типів порошків, автори вважають, що отримати порошок крупністю < 0,1 мм із вмістом кисню меншим ніж 0,05-0,10% неможливо.

Вміст вуглецю та кремнію не перевищує для більшості типів порошків 0,02-0,03% і практично не враховується щодо якості порошку.

Загалом за сумарним вмістом домішок найбільш чистими є порошки, отримані електролізом розплавів з розчинним анодом з відходів титану губчастого. Далі йдуть порошки, отримані подрібненням якісного металевого титану гідруванням-дегідрування. Слід зазначити, що, згідно з літературними даними, низький вміст домішок характерний і для порошків, отриманих натрієтермічним методом. Інші типи порошків-гідридні, отримані з некондиційних відходів та металотермічні, отримані механічним

подрібненням, відрізняються підвищеним загальним вмістом домішок, особливо кисню, азоту та заліза.

У табл. 1.3 наведено гранулометричний та хімічний склад, а в табл.1.4 - твердість серійних титанових електролітичних порошків, одержуваних електролізом розплавлених солей з розчинним анодом із відходів губчастого титану.

Таблиця 1.3 - Зміст домішок у нелегованих порошків титану, % (за масою)

Порошок	Фракція, мм	Fe	Cl	N	O
Гідриднокальцієвий	–0,04 (75%) –0,10+0,04 (25%)	0,15–0,20	0,003–0,005	0,05–0,06	0,25–0,30
Відсіви магнієтермічного губчастого титану	–0,63+0,18	0,20–0,60	0,09–0,16	0,04–0,11	0,20–0,45
	–0,18	0,70–1,20	0,11–0,20	0,10–0,35	0,30–1,00
Отриманий методом гидриров.-дегидриров. губчастого титану марки ТГ-100	–0,63–0,18	0,07–0,10	0,06–0,08	0,03–0,05	0,06–0,10
	–0,18	0,08–0,12	0,06–0,10	0,05–0,07	0,15–0,30
Електролітичний	–0,63+0,18	0,02–0,08	0,03–0,08	0,01–0,3	0,03–0,09
		0,02–0,18	0,05–0,15	0,02–0,03	0,05–0,30
Натрієтермічний	–0,63+0,18	0,01–0,02	0,10–0,13	0,008–0,015	0,10–0,04
	–0,18	0,03–0,08	0,10–0,15	0,016–0,020	0,10–0,30
Отриманий механо-хімічною переробкою губчастого титану	–0,63+0,18	0,05–0,40	0,10–0,15	0,02–0,08	0,1–0,4
	–0,18	0,05–0,60	0,10–0,15	0,03–0,09	0,1–0,1

Порошок	Фракція, мм	C	Si	H
Гідриднокальцієвий	–0,04 (75%) –0,10+0,04 (25%)	0,04–0,05	0,06–0,07	0,20–0,40
Відсіви магнієтермічного губчастого титану	–0,63+0,18	0,01–0,25	0,005–0,010	0,02–0,03
	–0,18	0,02–0,03	0,01–0,03	0,03–0,06
Отриманий методом гидриров.-дегидриров. губчастого титану марки ТГ-100	0,63+0,18	0,015–0,020	0,01–0,02	0,06–0,15
	–0,18	0,02–0,08	0,02–0,03	0,15–0,25

Продовження табл. 1.3

Електролітичний	–0,63+0,18	0,01	0,01	0,02–0,04
		0,02	0,02	0,03–0,06
Натрієтермічний	–0,63+0,18	0,01	0,006	0,02–0,03
	–0,18	0,02	0,010	0,003–0,06
Отриманий механо-хімічною переробкою губчастого титану	–0,63+0,18	0,06	0,01	0,03
	–0,18	0,10	0,01	0,04

У прийнятих позначках марки титанового порошку перші три літери (ПТЕ) означають-титановий порошок електролітичний. По гранулометричному складу порошки умовно поділяються на три групи: великий (К), середній (С) та дрібний (М). Остання цифра вказує групу порошку за хімічним складом та твердості за Брінеллем.

Таблиця 1.4 - Граничний вміст домішок у електролітичних титанових порошках (ТУ 48-10-22-79), % (за масою)

Марка	Фракція, мм	Твердість НВ, не більше	Fe	Cl	N	O	C	Si
ПТЕК-1	–5+0,63	120	0,06	0,06	0,03	0,06	0,02	0,02
ПТЕК-2	–5+0,63	155	0,10	0,08	0,04	0,08	0,02	0,02
ПТЕС-0	–0,63+0,18	100	0,04	0,05	0,03	0,05	0,01	0.01
ПТЕС-1	–0,63+0,18	120	0,06	0,03	0,03	0,06	0,02	0,02
ПТЕС-2	–0,63+0,18	155	0,10	0,08	0,04	0,08	0,02	0,02
ПТЕМ-1	–0,18	–	0,08	0,06	0,03	–	0,03	0,04
ПТЕМ-2	–0,18	–	0,20	0,15	0,05	–	0,03	0,04

У електролітичних титанових порошках міститься в кілька разів менше, ніж у губчастому титані (використовується для виплавки серійних сплавів заліза, кремнію, нікелю, алюмінію, вуглецю, водню, проте в 1,5-2 рази більше кисню, хрому, марганцю. Присутність більшої кількості титаном марки ТГ-100. Підвищений вміст кисню в електролітичних титанових порошках обумовлено їхньою дрібнодисперсністю та

розвиненою питомою поверхнею, що сприяє адсорбції кисню.

Відома переважна роль газових домішок впливу на механічні властивості литих деталей з технічно чистого титану. Аналогічне явище спостерігали і титанових порошках різного виробництва. Встановлено, що незалежно від способу виробництва основними елементами порошкових матеріалів, що забруднюють, є газові домішки. Найбільша кількість їх міститься в магнієтермічних, найменша електролітичних порошках підвищеної чистоти, в натрієтермічних і серійних електролітичних- приблизно однакову кількість. Існує зв'язок між хімічним складом та твердістю (мікротвердістю) титанових порошків. Чим вищий вміст домішок, особливо газових, тим більші показники твердості.

Визначення твердості Брінеллю проводять не на частинках, а на злитках, виплавлених з порошків. Недоліком такого методу є необхідність відбору спеціальних проб, пресування, плавлення порошку в злиток з подальшим виміром твердості Брінеллю. При цьому отримані дані характеризують властивості титану, що перейшов із порошку в литий стан. Зв'язок отриманих значень твердості із вмістом домішок у зливці та порошку не може бути однозначним, оскільки процес переплаву може змінити не тільки їх концентрацію домішок, а й розподіл. Характер домішок (твердий розчин впровадження, оксид, нітрид, карбід і т.д.) під час переходу через рідкий стан також змінюється, що може позначитися на технологічних характеристиках порошку. Тому вимірювання твердості по Брінеллю в злитку, отриманому переплавом титанового порошку для оцінки його технологічних якостей, що залежать від вмісту газових та інших домішок, не є досить ефективним та точним.

Ведуться пошуки способів контролю якості вільних порошків від цих недоліків. Розроблено методику визначення мікротвердості титанових порошків як способу оцінки їх якості (замість твердості за Брінеллем). Встановлено аналітичну залежність мікротвердості (HV) від сумарного вмісту домішок: yHV = 610 +1710 x, МПа, де x-вміст домішок, % (за масою).

Поведінка порошків титану під час пресування визначається його технологічними характеристиками. У роботі наведено середні, статистично оброблені характеристики деяких типів титанових порошків (табл. 1.5).

Слід мати на увазі, що ці показники відносяться тільки до прийнятих у конкретних умовах технологічних режимів виготовлення і можуть коливатися в широких межах за зміни режимів одержання порошків і типу вихідної сировини. Так, за даними роботи, залежно від виду матеріалу, що піддається гідруванню, об'ємні характеристики порошку можуть змінюватися на 10-30%. На технологічні властивості порошків титану впливає форма частинок: пластинчаста, дендритна або губчаста.

Таблиця 1.5 – Технологічні властивості нелегованих порошківтана

Порошок	Фракція, мм	Насипна маса, г/см3	Маса утряски, г/см3	Плинність, г/с	Питома поверхня, м2/г
Гідриднокальцієвий	–0,04 (75%) –0,10+0,04 (25%)	0,80–1,2	0,95–1,40	0,25–0,30	0,03–0,13
Відсіви магністермічного губчастого титану	–0,63+0,18	0,75–1,20	0,80–1,40	0,30–0,40	0,03–0,06
	–0,18	0,70–1,10	0,80–1,80	0,20–0,40	0,06–0,11
Отриманий методом гидриров.-дегидриров. губчастого титану марки ТГ-100	–0,63+0,18	1,2–1,5	1,35–1,70	0,40–1,50	0,04–0,06
	–0,18	0,09–1,2	1,00–1,40	0,30–0,35	0,06–0,08
Натрієтермічний	–0,63+0,18	0,70–1,10	0,9–1,2	0,35–0,40	0,04–1,06
	–0,18	0,80–1,0	1,0–1,25	0,30–0,40	0,08–1,12
Електролітичний	–0,63+0,18	1,3–1,6	1,4–1,8	0,50–0,60	0,05–0,08
	–0,18	1,2–1,3	1,3–1,5	0,45–0,55	0,10–0,15

Електролітичні порошки з низьким вмістом домішок (твердість НВ 100-120) представляють явно виражені кристалічні зростки, що складаються з псевдокубічних кристалів.

1.5 Аналіз методів отримання та властивості нітридів титану

Порівняно недавно найбільш універсальним за умов отримання матеріалу з високими механічними характеристиками вважався нітрид титану. Прогрес підвищення експлуатаційних характеристик даного типу матеріалів в основному стосувався розробки нових, ефективніших методів нанесення TiN покриттів, які забезпечують високу твердість і працездатність виробів. З появою робіт з аномально високої твердості нітридних покриттів при додаванні в мішень кремнієвої складової, що розпилюється, значно зріс інтерес до матеріалознавчих основ отримання нового типу покриттів. Спочатку введення як домішкових атомів в нітрид титану кремнію (Ti0.7, Si0.3)N передбачало підвищення його жаростійкості. При цьому додавання кремнієвих атомів у кількості 4÷15 ат. % призвело до значного зростання твердості, що досягає при магнетронному методі отримання 39 ÷ 45 ГПа [2, 3], а в умовах більш високої 39 ÷ 45 ГПа [2, 3], а в умовах більш високої ВЧ генератора з імпульсами коливань частот затухають частотою < 1 МГц 1 0 кГц. Величина негативного автозміщення потенціалу на підкладці завдяки ВЧ діодному ефекту становила 2 ÷ 3 кВ на початку імпульсу і знижувалася до 100 В на кінцевій ділянці імпульсу.

Дослідження впливу відпалу на структурно-фазові зміни отриманих конденсатів здійснювалися в повітряному середовищі при температурах Тотж у вакуумній печі [4]. Таке збільшення твердості пояснюється впливом високоенергетичної іонноїбомбардування у вакуумі $5x10^{-3}$ Па. Даний вид характеристик стосувався розробки нових, ефективніших методів нанесення TiN покриттів, що забезпечують високу твердість та працездатність виробів. З появою робіт з аномально високої твердості нітридних покриттів при додаванні в мішень, що розпилюється, Таке збільшення твердості пояснюється дією двох факторів при швидкісному загартуванні, характерному для отримання матеріалів з іонно-плазмових потоків: це нанометровий діапазон розмірів формованих кристалітів і утворення в

результаті розшарування твердого розчину демпфуючих (з аморфноподібною структурою) прошарків нітриду, товщиною 1 ÷ 1,5 нм, що повністю оточують тверді кристали.

Також більше високою, по порівняннz з вихідними складовими, виявилася твердість покриття потрійної системи Zr-Ti-N. Крім того, дослідження [5, 6] показали, що додавання атомів цирконію до нітриду титану призводить до підвищення зносостійкості порівняно з TiN, а також використовуваних для підвищення зносостійкості TiC та (Ti, Al)N покриттів. Причиною цього вважається як стабілізаційний ефект від присутності цирконієвих атомів для кристалічних ґрат нітриду титану, так і утворення дуже тонкого шару оксиду цирконію на поверхні покриття [5 – 7]. Внаслідок останнього зменшується дифузійне зношування - один з головних факторів зношування при різанні. Останніми тенденціями у розробці нових надтвердих захисних покриттівє спроби об'єднання найкращих властивостей триелементних покриттів при створенні на їх основі чотириелементних [8, 9].

Проведено дослідження структурного стану та властивостей покриттів чотириелементної системи Zr-Ti-Si-N, створеної на базі, що показали високу твердість та експлуатаційні механічні характеристики покриттів Ti-Si-N та Zr-Ti-N систем (табл.1.6).

Покриття, товщиною 3 ÷ 5 мкм, були отримані ВЧ вакуумно-дуговим осадженням з цільнолитої мішені Zr+Ti+Si складу Zr – 65 ат. %, Ti - 25 ат. %, Si - 10 ат. % і наносилися на полірована підкладку із сталі (діаметром 20 та 30 мм, товщиною 3 ÷ 5 мм) без додаткового підігріву підкладки. Як реакційний газ використовувався молекулярний азот.

Таблиця 1.6 – Механічні властивості іонно-плазмових покриттів

Покриття	Мікротвердість системи «покриття – інструментальна основа» НС, ГПа, при навантаженні, Н				Мікро-твердість покриття МПа	Твердість покриття по Меєру НМ
	0,49	0,98	1,47	2,06		
TiN	28,42	27,84	27,04	26,50	29,16	31,45
TiAlN	37,59	36,67	36,01	35,08	38,39	41,40
TiZrN	37,98	37,37	36,44	35,62	38,85	41,91
TiSiN	33,93	33,09	32,31	31,66	34,67	37,39
TiFeN	32,31	31,61	30,95	29,26	33,18	35,79
TiCrN	33,62	32,99	32,21	31,29	34,50	37,21
TiMoN	34,09	33,49	32,43	31,91	34,90	37,64

Мікротвердість інструментальної основи (твердого сплаву ВК6) – 17,05 гПа.

Дослідження фазового складу та структури покриттів проводилися рентгенівськими дифрактометрами ДРОН-2 та ДРОН-3М у фільтрованому випромінюванні Fe-Kα та Cu-Kα з використанням у вторинному пучку графітового монохроматора. Зйомки дифракційних спектрів здійснювалися у поточковому режимі з кроком сканування $2\theta = 0,1$.

Для вивчення напруженого стану покриттів використовувався метод рентгенівської тензометрії та його модифікації, що застосовуються до конденсатів із сильною текстурою аксіального типу.

Вивчення елементного складу здійснювалось на рентгенофлуоресцентному спектрометрі СПРУТ (АТ Укррентген, Україна) з трубкою прострільного типу та срібним анодом, при збудливій напрузі 40 кВ. Морфологія, структура поверхні покриття та елементний склад аналізували за допомогою растрового електронного мікроскопа (REMMA-103M) з мікроаналізом EDS.

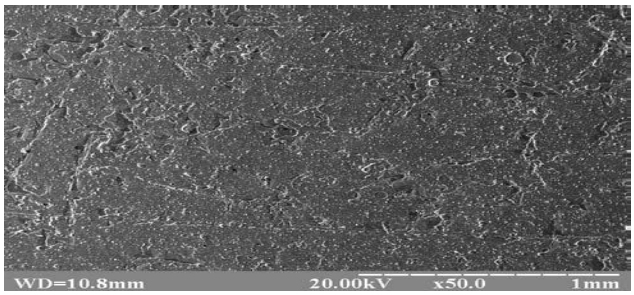
Знімки, що візуалізують РЕМ, показують товщину конденсату 3,2 ÷ 3,9 нм (рис. 1 а, б). Отриманий розкид можна пояснити неоднорідністю товщини конденсату, що складається з мікроділянок з «вибоїнами» та крапельною фазою.

На рис. 1.1, г представлено зображення поверхні покриття. У процесі осадження в покритті є ділянки з крапельною фракцією розміром кількох мікрометрів. Однак, жодних тріщин не виявлено, що свідчить про хорошу якість покриття, отриманого з використанням методики ВЧ.

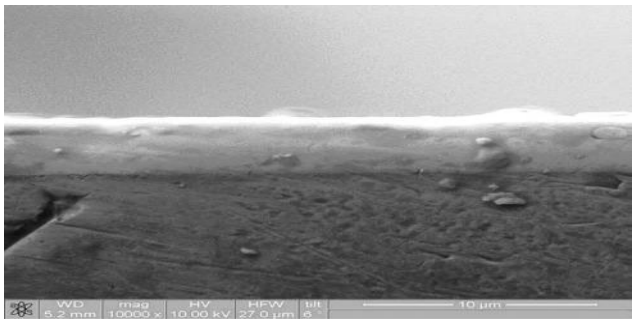
На рис.1.2 наведено типовий енергодисперсійний рентгенівський спектр поверхні, що характеризує склад покриття. Узагальнення результатів різних ділянок показує, що концентрація N змінюється від 3,16 до 4,22 вагу. %; Si = 0,66 ÷ 0,68; Ti = 12,29 ÷ 13,52; Zr = 73,90 ÷ 77,91 вага.% (пік Fe визначається його присутністю в підкладці).

Отримані результати вказують на те, що N у покритті досить багато. Ця обставина дозволяє азоту брати участь у створенні нітридів Zr та Ti або твердого розчину (Zr, Ti)N. Вміст кремнію відносно невеликий, проте, якщо враховувати результати робіт [10, 11], то концентрації Si в межах 6 ÷ 7 ат. % достатньо освіти фаз силіконітридів.

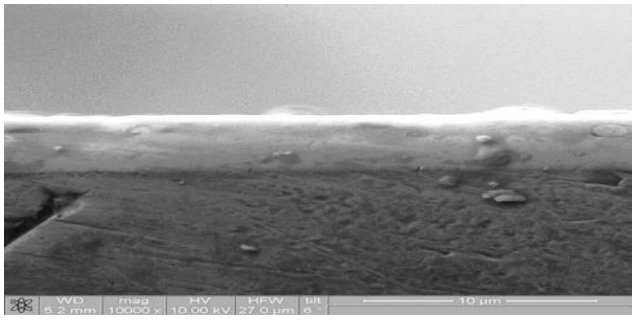
Аналіз фазового складу конденсатів системи Zr-Ti-Si-N показав, що у вихідному постконденсаційному стані основною кристалічною складовою є твердий розчин (Zr, Ti)N на основі кубічних ґрат, структурного типу NaCl. Кристаліти (Zr, Ti)N твердого розчину знаходяться під дією пружних стискаючих макронапруг системи «конденсат-підкладка». Стиснуть напруження в площині зростання конденсату визначають розвиток деформації стиснення кристалічної ґрати, що досягає величини – 2,9 % (див. табл. 1). Для розрахунку макронапруг, що діють у покритті досить багато. Ця обставина дозволяє азоту брати участь у створенні нітридів Zr та Ti або твердого розчину (Zr, Ti)N. Вміст кремнію відносно невеликий, проте, якщо враховувати результати робіт [10, 11], то концентрації Si в межах 6 ÷ 7 ат. % достатньо освіти фаз силіконітридів.



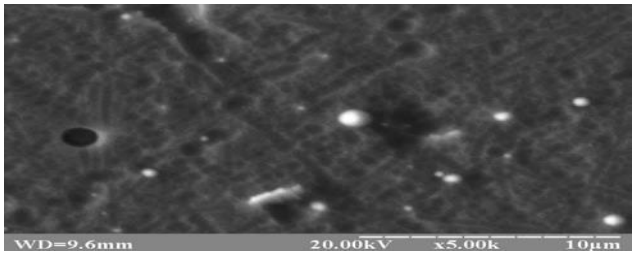
а



б



в



г

а) загальний вигляд при збільшенні 10000 і б) збільшений вид покриття із зазначеною середньою товщиною, в) загальний вигляд морфології поверхні конденсату і г) збільшений вид крапельної фази, що утворюється на поверхні

Рисунок 1.1 - РЕМ знімки перерізу плівок Zr-Ti-Si-N системи на сталевій підкладці

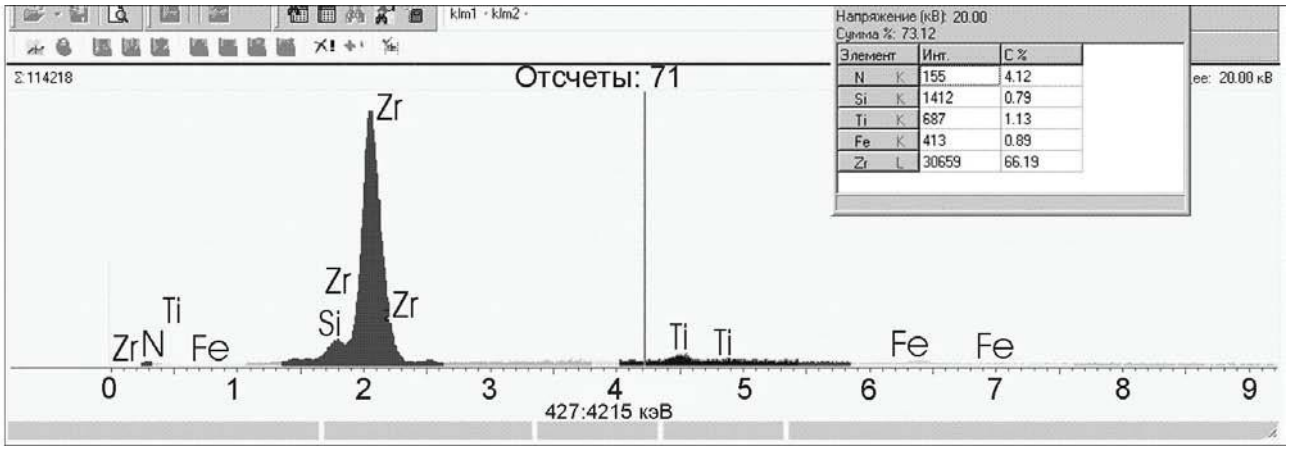


Рисунок 1.2 - Мікроаналіз елементного складу покриттів Zr-Ti-Si-N системи

Аналіз фазового складу конденсатів системи Zr-Ti-Si-N показав, що у вихідному постконденсаційному стані основною кристалічною складовою є твердий розчин (Zr, Ti)N на основі кубічних ґрат, структурного типу NaCl. Кристаліти (Zr, Ti)N твердого розчину знаходяться під дією пружних стискаючих макронапруг системи «конденсат-підкладка». Стискаюча напруга в площині зростання конденсату визначає розвиток деформації стиснення кристалічної решітки, що досягає величини – 2,9 % (див. табл. 1.7).

Таблиця 1.7 - Зміна параметрів структури та субструктурних характеристик ВЧ вакуумно-дугових конденсатів Zr-Ti-Si-N у вакуумі та повітряній атмосфері

Зразок / Параметр структури	Без відпалу	$T_{вж}$ 600К вакуум	$T_{вж}$ 800К вакуум	$T_{вж}$ 1100К вакуум	$T_{вж}$ 1700 К вакуум	$T_{вж}$ 300 К повітря	$T_{вж}$ 500 К повітря
a_0, нм	0,45520	0,45226	0,45149	0,45120	0,45064	0,45315	0,45195
ε, %	-2,93	-2,40	-1,82	-1,01	-1,09	-2,15	-1,55
<ε>, %	1,4	1,0	0,85	0,5	0,8	0,95	0,88
Δ	0,057	0,085	0,107	0,155	0,150	0,090	0,128

Характернезначення модуля пружності конденсатів, визначене з

кривих "навантаження (розвантаження) - переміщення" при наноіндентуванні становить приблизно 400 ГПа. Значення коефіцієнта Пуассона = 0,28 для твердого розчину (Zr, Ti)N, з приблизно рівним вмістом атомів Zr і Ti, можна вважати встановленим і постійним при збільшенні температури, принаймні від кімнатної до 1150 К. Останнє випливає з роботи [12], де отримане за точкою перетину «a-sin2ψ» графіків, до і після відпалу значення sin2ψ = 0,43 = 2υ/(1+υ) (рис. 1.3). Звідси υ = 0,28. При цьому, як свідчать результати [13] аналогічне значення υ = 0,28 характерно, як для конденсату чистого TiN, так і ZrN. Тому зазначене значення можна вважати застосовним для концентраційного інтервалу (Zr, Ti)N твердого розчину.

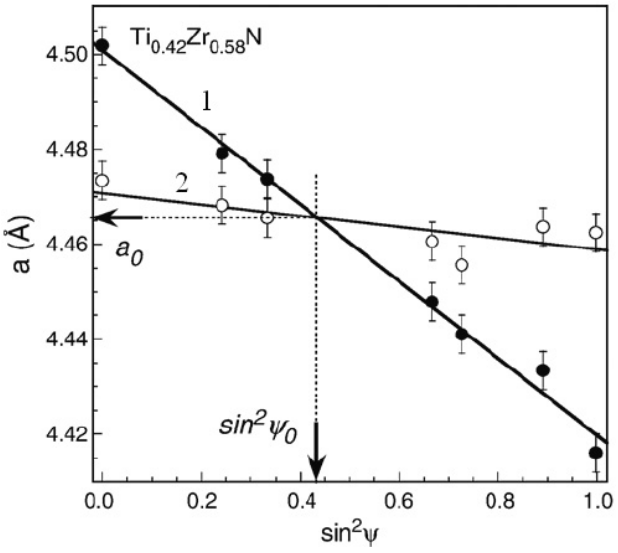


Рисунок 1. 3 – Графік Zr0.58-Ti0.42N конденсату після осадження (1) та 3-х годинного відпалу при 1150 К (2).

Вертикальна та горизонтальна пунктирні лініївідповідають величині $\sin^2$ і a_0 в ненапруженому перерізі [12]

Характернезначення модуля пружності конденсатів, визначене з кривих "навантаження (розвантаження) - переміщення" при наноіндентуванні становить приблизно 400 ГПа. Значення коефіцієнта Пуассона γ= 0,28 для твердого розчину (Zr, Ti)N, з приблизно рівним вмістом атомів Zr і Ti, можна вважати встановленим і постійним при

збільшенні температури, принаймні від кімнатної до 850 □С. Останнє випливає з роботи [12], де отримане за точкою перетину «a-sin2ψ» графіків, до і після відпалу значення sin2ψ = 0,43 = 2υ/(1+υ) (рис. 3). Звідси υ = 0,28. При цьому, як свідчать результати [13] аналогічне значення = 0,28 характерно, як для конденсату чистого TiN, так і ZrN. Тому зазначене значення можна вважати застосовним для концентраційного інтервалу (Zr, Ti)N твердого розчину.

На субструктурному рівні мікродеформація решітки, що врівноважується в обсязі кристаліту, також досить велика і становить 1,4 %. При порівняно малому середньому розмірі кристаллітів (L ≈ 15 нм) розвиток подібної високої мікродеформації свідчить про високий внесок у цей ефект сил зображення [16].

Висока ефективність іонізації плівкоутворювального потоку та ущільнення конденсату приіонної імплантації, властиві ВЧ розпорошенню, повинні позначатися на термостійкості структурного стану конденсатів. Дійсно, фазовий склад матеріалу іонно-плазмового конденсату при температурі вакуумного відпалу нижче 1300 К залишається практично незмінним і відповідним вихідному постконденсаційному стану, що свідчить про високу його термічної стійкості в конденсаті, мабуть, пов'язаної з високощільним станом конденсату твердий розчин. При цьому практично незмінним залишається середній розмір кристаліту (Zr, Ti) N твердого розчину. Характерною зміною в цьому температурному інтервалі на субструктурному рівні є зниження мікродеформації (табл. 1), що свідчить про зменшення дефектності решітки в дію, що відповідає розміру кристаліту.

Макродеформація стиснення кристалічної грати зі збільшенням температури відпалу в інтервалі 325 ÷ 1300 К частково релаксує, зменшуючись практично в три рази і досягаючи при повітряному середовищі характеризується пониженням температури фазової та температурної стабільності до 800 К, вище за яку спостерігається

формування оксидів у конденсаті, привід. Таким чином,

зменшення активних кисневих атомів з атмосфери відпалу при переході від відпалів у повітряному середовищі до відпалів у вакуумі дозволяє підвищити стабільність фазового складу конденсату в температурній ділянці від 800 К до 1400 К.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Подано характеристики титану та його сплавів, розглянуто методи виробництва порошків та властивостей спеченого титану.

2. Проведено аналіз методів отримання та властивості нітридів титану, основних напрямів застосування та способів удосконалення виробів на їх основі.

.

2 УДОСКОНАЛЕННЯ СТРУКТУРИ, ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ ТА ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ТИТАНУ

2.1 Вплив легуючих елементів на структуру та властивості титану

Основними легуючими елементами у промислових титанових сплавах є алюміній, ванадій, молібден, хром, марганець, мідь та олово. Крім того, перспективним є легування ніобієм, танталом, кобальтом, паладієм та іншими елементами. Як зазначалося раніше, механічні властивості титанових сплавів визначаються як легуванням, а й якістю вихідного губчастого титану і вмістом у ньому домішок кисню, вуглецю, азоту, водню, які утворюють з титаном тверді розчини застосування. Значне покращення якості губчастого титану за рахунок підвищення ступеня його чистоти дозволило додатково легувати існуючі та розробити нові високолеговані сплави з високою жароміцністю та термічною стабільністю. Однокомпонентне легування титану киснем або азотом у певних межах також дає позитивні результати.

Вплив кисню. Розчинність кисню в α-титані становить ~14,5% (за масою). Висока його розчинність у цій модифікації титану обумовлена сприятливим співвідношенням величини його атомного радіусу та розміру октазд- річних пір в гексагональній решітці розчинника (радіус пори 0,062 нм, атомний радіус кисню 0,06 нм). Максимальна розчинність кисню в □-титані ~ 1,8 % (за масою) при 1740 °С, що зумовлено, очевидно, меншим розміром пір (r - 0,044 нм) в о.ц.к. ґратами та неминучістю її суттєвого спотворення при впровадженні атомів кисню. Крім твердих розчинів, титан з киснем можуть утворювати хімічні сполуки TiO, Ti_2O_2 та TiO_2. Найбільш докладні дослідження щодо впливу кисню на властивості титану було проведено І.І. Корніловим та В.В. Очовий. Введення кисню в титан у кількості 0,2…0,5 % збільшує температуру рекристалізації до 900 К. Жароміцність титану та її сплавів при легуванні киснем знижується [6].

*Вплив азоту та вуглецю.*На структуру та властивості титану вплив азоту та вуглецю аналогічний впливу кисню, проте модуль пружності у разі легування азотом збільшується незначно, тоді як температура рекристалізації різко підвищується (при вмісті 0,23 % N температура рекристалізації зростає до 1175 К. Підвищення температури рекристалізації у разі введення вуглецю менш значно. Так, добавка до титану 0,5..0,8 % приводить до підвищення температури рекристалізації до 650 оС.

Вплив цирконію. Взаємодія титану з цирконієм, який є аналогом титану та має модифікації α і γ, ізоморфні модифікаціям титану, а також має близький до нього атомний радіус, що призводить до утворення безперервних твердих розчинів на основі обох модифікацій титану.

Вплив цирконію на механічні властивості титану визначається його концентрацією. При введенні ~ 2 % Zr виявляється незначне зниження (на ~ 30 МПа) межі міцності титану при 20 °С. При подальшому легуванні цирконієм межа міцності повільно збільшується, проте загальне зміцнення дуже невелике (при введенні 8% Zr межа міцності зростає на 30 МПа). Відносне подовження титану досягає явного максимуму при вмісті 1-4 % Zr, що, мабуть, пов'язані з подрібненням зерна. Однак і при вищому його змісті (6…8 %) легований титан характеризується великим відносним подовженням у порівнянні з нелегованим (6…7%). При введенні 60% Zr спостерігається (максимальне зміцнення із різким зниженням пластичності).

Зі підвищенням температури випробування до 500 °С характер зміни механічних властивостей від вмісту цирконію практично не змінюється. При вищих температурах (900-1000°К) межа міцності сплавів зростає зі збільшенням вмісту цирконію до 40% при 900 К та 20% при 1000 К, а потім різко знижується. Падіння міцності у разі пов'язані з появою у структурі сплавів поруч із α-фазою менш міцної і пластичної γ-фази. Сплави титану із вмістом до 3 % Zn мають після відпалу структуру γ -фази, але набагато більш дрібнозернисту. Сплави з 12... 20% Zr мають дрібнодисперсну

структуру, що нагадує двофазну. Збільшення вмісту цирконію у сплавах до 40-65% призводить до отримання голчастої структури, а температура перетворення при цьому знижується. Жароміцність титану помітно збільшується при введенні 10... 50 % Zr залежить від температури випробування. Причому з підвищенням температури концентрація легуючого елемента, що забезпечує отримання максимальної жароміцності, має зменшуватися.

Вплив елементів, ізоморфних фазі. Легуючі елементи-ванадій, молібден, ніобій (тантал) утворюють з *α*-модифікацією титану безперервний ряд твердих розчинів. У α-Ті ці елементи мають обмежену розчинність (табл. 2.1), залежність граничних значень якої від температури різко відрізняється від подібної залежності, що характеризує розчинність інших легуючих елементів низькотемпературної модифікації титану.

На противагу звичайному зниженню розчинності при зниженні температури розчинність перерахованих вище елементів підвищується. Цим пояснюється той факт, що при легуванні молібденом, ванадієм і ніобієм не спостерігається хрущення титанових сплавів при низьких температурах. Механізм збереження пластичності полягає в тому, що при введенні цих елементів структура залишається гомогенною, крім того, титан має велику подібність до металохімічних властивостей з даними елементами. Введення молібдену, ніобію та ванадію сприяє стабілізації γ-фази через зниження температури поліморфного перетворення титану. Так, при вмісті молібдену та ванадію ~30 %, а ніобію 48… 50 % (за масою) межа переходу в (γ-область відповідає температурі 900 К. Зі збільшенням концентрації другого компонента (Mo, Nb, V) до значень, що перевищують граничну розчинність в □-фазі аж до межі δ-областю), модуль зсуву і модуль нормальної упр. Причому зниження пружних констант, пов'язане з появою в сплавах □-твердого розчину, пропорційно кількісному співвідношенню δ і γ-фаз.

Це свідчить про нижчий модуль пружності α-твердого розчину на основі титану в порівнянні з γ-твердим розчином.

Таблиця 2.1 – Розчинність β-ізоморфних елементів у титані

Елемент	Атомний радіус, нм	Температура, °С	Розчинність у α–Тι, %	Температура, оС	Розчинність у β–Тι, %
Ванадій	0,134	785	1,5	900	Неогран.
Ніобій	0,145	600	1,57	1600	-
Молібден	0,139	600-885	0,5	885	-

Легування титану ванадієм або ніобієм у межах розчинності в β-фазі дає незначне підвищення жароміцності. Добавка молібдену у кількості до 3% (за масою) дещо підвищує опір титану повзучості. Однак за подальшого збільшення його змісту до 10 % ефект легування майже непомітний [8].

Багатокомпонентне легування молібденом, ніобієм та ванадієм сприятливо впливає на властивості титану. Так, введення ванадію в титанові сплави благотворно впливає на їхню пластичність. Це пояснюється зменшенням відношення с/г.п. грати титану, що у свою чергу ускладнює ковзання по площинах призми та піраміди. Особливо позитивний вплив молібдену, ніобію та ванадію при спільному легуванні сплавів титану з алюмінієм.

Сплави Ti-Al, леговані цими елементами, використовуються промисловістю як жароміцні матеріали, причому найбільш сильно знижує швидкість повзучості молібден. Досить широко застосовуваний там сплав, що містить 6 % Al і 4 % V, руйнується при напрузі 200 МПа через 200 год, тоді як сплав Ti - 7 Al - 4 Mo не руйнується у своїй напрузі навіть через 1000 год.

За питомою тепломіцністю при температурах до 750 К цей метал перевершує нержавіючі сталі типу Х18Н9Т. Позитивний вплив має молібден і на сплави, що містять хром. Передбачається, що це обумовлено утрудненням утворення хімічної сполуки $TiCr_2$ у присутності молібдену через стабілізацію більшої кількості α-фази, в якій розчиняється і хром. Максимальні значення міцності та жароміцності при легуванні Mo, Nb та V

досягаються відповідно до фізико-хімічної теорії жароміцності поблизу межі насичення α-твердих розчинів титану [9].

Вплив елементів, що утворюють звтектоїд (хром, залізо, мідь, марганець, кобальт). Хром має необмежену розчинність у високотемпературній модифікації титану, у той час як максимальна розчинність заліза, кобальту та марганцю в α-титані лежить у межах 20-…30%. У низькотемпературній модифікації титану всі вищезгадані елементи розчиняються лише дуже незначно (табл.2.2). Швидкість евтектоїдкого перетворення в сплавах титану з хромом, марганцем і залізом настільки мізерна, що точне визначення температури розпаду та концентрації евтектоїду дуже важко. Значно прискорює евтектоїдний розпад присутність у сплавах кисню та водню.

Розчинність всіх перелічених елементів у α-титані зменшується зі зниженням температури, що призводить до утворення надлишкових фаз і збільшення внутрішніх напруг через різний питомий обсяг структурних складових. Ця обставина сприяє зменшенню опору сплавів тендітному руйнуванню.

Легування титану хромом і залізом (найчастіше разом з алюмінієм) проводиться з метою отримання високоміцних конструкційних сплавів. Основою цих сплавів є або однофазний -твердий розчин, або суміш α та γ-твердих розчинів титану. Кращі результати по міцності та пластичності досягають зазвичай після загартування. Властивості відпалених сплавів порівняно із загартованими помітно нижче через наявність у структурі дрібнодисперсних металідних фаз. Сплави, леговані залізом, мають нижчі значення механічних властивостей (особливо пластичності), ніж сплави, леговані хромом. Це зумовлено, мабуть, меншою граничною розчинністю заліза в α-титані порівняно з хромом. Підвищеними характеристиками міцності відрізняються сплави системи Ti-Cr-Fe з двофазною структурою, оскільки наявність у структурі δ-твердого розчину значно збільшує межу міцності сплавів при кімнатній температурі. Однак, термічна стабільність

сплавів системи Ti-Cr-Fe мала внаслідок розпаду δ -твердого розчину з утворенням дрібних зерен α -фази| у разі підвищення температуры [14].

Жароміцність сплавів цієї системи залежить від хімічного складу та термічної обробки. Максимум жароміцності досягається при загальному вмісті заліза та хрому 2,5...7,5 % після загартування металу від 1150 К.

Таблиця 2.2 - Розчинність у титані елементів, що зазнають евтектоїдного розпаду

Елемент	Температура, °С	Розчинність у β–Tı, % (ат.)	Температура евтектоїдного перетворення, °С	Концентрація елемента в евтектоїді, % (ат.)	Розчинність у α -Ti, % (ат.)
Хром	1380	Неогран.	660-680	15	1,0
Залізо	1080	22,2	575-600	15-16	0,5
Мідь	1000	17,0	798	7,1	2,0
Кобальт	1020	14,3	685□10	7,5	0,8
Марганець	1200	30,0	550	17,7	0,4

Легування хромом та залізом сприяє також підвищенню пружних характеристик титану. Так, модуль Юнга відпалених сплавів, що містять від 1 до 12,5% цих елементів у середньому на 2000-5000 МПа вище, ніж у нелегованого титану.

Хром застосовують як легуючий елемент при отриманні β-фазних сплавів. Вітчизняний сплав ВТ15 містить 10...11,5 % Сг (при одночасному легуванні алюмінієм та молібденом); він має високу міцність після загартування і старіння, але низькою термічною стабільністю внаслідок розпаду α-фази. Відомий α-фазний сплав, що містить 90 % електролітичного титану і 10 % електролітичного хрому, який відрізняється хорошими механічними властивостями після старіння (σв = 1550 - 1700 МПа, δ = 6-2 %), легко деформується.

Марганець як легуюча добавка до титану застосовується лише обмежено, що пояснюється особливостями взаємодії цих елементів. Так,

введення марганцю в γ-титан сприяє зниженню модуля пружності, що може свідчити про зменшення міцності хімічного зв'язку та розпушування кристалічних ґрат титану при утворенні відповідних α-твердих розчинів на його основі.

Дослідження впливу вмісту марганцю на жароміцність та жаростійкість титану показують, що подвійні сплави системи Ti-Mn швидко втрачають міцність при температурах > 600 К і тому не можуть служити жароміцними матеріалами; за жароміцністю ці сплави поступаються навіть чистому титану. У зв'язку з цим марганець вводять у титан лише при одночасному легуванні іншими елементами (найчастіше алюмінієм), причому у кількості, що не перевищує його граничної розчинності в γ-титані. Таке легування призводить до підвищення технологічної пластичності за високих температур (сплави ОТ4-0, ОТ4-1, ОТ4-2, ВТ 4).

Легування титану кобальтом застосовується рідко. У жодному з відомих промислових сплавів цей елемент не міститься. Однак дослідження, проведені в останні роки, дозволяють зробити висновок про позитивний вплив кобальту в певному інтервалі концентрацій на властивості титану.

Мідь знижує температуру поліморфного перетворення титану та прискорює евтектоїдний розпад γ-фази. Тому особливістю титанових сплавів з міддю є те, що в них α-фаза не фіксується при загартуванні, а переходить шляхом мартенситного перетворення на γ-фазу. У таких сплавах процеси охрупчивания, пов'язані з розпадом (α-твердого розчину, зафіксованого швидким охолодженням, відбуватися не можуть. Крім того, досить висока температура евтектоїдного перетворення (1088 К) обумовлює підвищену термічну стабільність матеріалу [8].

Подвійні сплави системи Ti-Cy мають високу пластичність, але низьку міцність. Однак застосування міді у поєднанні з стабілізатором (алюмінієм) та нейтральним зміцнювачем (оловом) призводить до отримання сплавів з високою міцністю та гарною пластичністю. У цих сплавах мідь нарівні з алюмінієм є ефективною зміцнюючою добавкою при

однаковій мірі зниження пластичності зі збільшенням вмісту обох компонентів.

*Вплив елементів, що утворюють обмежену δ-фазу (алюміній, олово).*Розчинність алюмінію та олова в обох модифікаціях титану досить велика (табл. 2.3).

Важко переоцінити вплив алюмінію на властивості титану. Перші дослідження механічних властивостей сплавів системи Ti-Al було проведено С.Г. Глазуновим та В.М. Неугодовий, а пізніше доповнені та уточнені цілим рядом вчених: Огденом, Майкафом, Корніловим та ін. Результати досліджень свідчать про те, що зі збільшенням вмісту алюмінію міцність сплавів даної бінарної системи зростає, досягаючи максимального значення при 8% Al. Подальше підвищення концентрації алюмінію призводить до плавного зниження міцності, що пов'язано, мабуть, із заміщенням фази α фазою β. Найбільш оптимальним поєднанням механічних властивостей має сплав із 5 % Al, у якого межа міцності порядку 700-750 МПа за достатньої пластичності.

Таблиця 2.3 - Розчинність у титані елементів, що утворюють обмежену β-фазу

Елемент	Температура, оС	Розчинність у α–Тι, %	Температура, оС	Розчинність у β–Тι, %
Алюміній	0-1100	38,3	1600	30,8
Олово	865	8,5	1605	16,0

Відповідно до результатів оцінки модулів пружності і зсуву сплавів титану з алюмінієм, останній дуже підвищує значення цих характеристик, що, очевидно, відображає збільшення міцності хімічного зв'язку в решітці титану. Тому алюміній, що відрізняється до того ж низькою щільністю, є одним з найважливіших елементів при створенні титанових сплавів. Жароміцність сплавів системи Ti-Al також визначається вмістом алюмінію

та з його збільшенням зростає. Найбільшу жароміцність мають сплави, що відповідають за хімічним складом інтерметалевої сполуки Ti-Al. Опір титанових сплавів окиснення підвищується зі збільшенням вмісту алюмінію до 8 %.

Великий інтерес представляють дослідження щодо визначення впливу олова на властивості титану. За результатами досить великих досліджень можна дійти невтішного висновку, що легування титану оловом є бажаним, особливо з метою поліпшення жароміцності матеріалу. Низькотемпературна міцність титану зі збільшенням вмісту олова до 8-10% незначно зростає (від 550 до 680 МПа). При цьому пластичність також збільшується, що пов'язано, очевидно, з подрібненням структури. Позитивний вплив добавок олова на характеристики титану проявляється сильніше з підвищенням температури випробування. Наприклад, якщо нелегований титан при 700 К має межу міцності, що дорівнює 200 МПа, то сплав титану з 10 % Sn-330 МПа. Окаліностійкість титану з додаванням олова підвищується, причому найбільш стійкими проти окислення є сплави з вмістом 15 % Sn.

2.2 Способи отримання титанових сплавів, напівфабрикатів та заготовок

Перші вироби з титану були отримані методами порошкової металургії: пресуванням заготовок із подальшим спіканням у вакуумі або атмосфері інертного газу. Надалі у зв'язку з різким підвищенням якості металотермічного титана губчастого і впровадженням вакуумно-дугової плавки практично всі вироби і напівфабрикати стали виготовляти з литого металу.

На цей час склалася певна технологічна схема промислового виробництва злитків сплавів титану, що з наступних основних операцій: підготовка шихти; виготовлення електродів, що витрачаються; виплавка

злитків; механічна обробка злитків; контроль хімічного складу; механічних властивостей та наявності внутрішніх дефектів [5].

Шихта для плавки злитків складається з губчастого титану, легуючих елементів та лігатур, відходів. Введення легуючих компонентів у чистому вигляді або у вигляді лігатур визначається переважно можливістю їх розчинення в металі в процесі плавки. У чистому вигляді використовують алюміній, марганець, цирконій, залізо, кремній, іноді хром. Ванадій, олово та молібден вводять у вигляді лігатур з алюмінієм. Застосовують також комплексні лігатури, які, крім алюмінію, містять у відповідній пропорції та інші легуючі елементи (хром, залізо тощо). У шихті використовують такі види відходів: листовий обріз, кускові відходи від кованих або пресованих виробів і стружку, які спочатку подрібнюють і видаляють з поверхні шар, що містить підвищену кількість газових домішок.

Прийняті у промисловості схеми виробництва злитків титанових сплавів передбачають проведення двох переплавів. Злиток першого переплаву служить витрачається електродом при другому переплаві, який необхідний для забезпечення рівномірного хімічного складу зливка по поперечному перерізу і довжині. В обсязі зливка першого переплаву можуть виявитися нерозплавлені включення тугоплавких компонентів; поверхневі шари злитка забруднені бризками металу, що утворюються при плавці. Зливки, отримані дворазовою плавкою, обточують на токарних верстатах до видалення поверхневого шару, який має неслітини та пори.

Титан та його сплави добре обробляються тиском: куванням, штампуванням, прокаткою, а також пресуванням та волочінням. З титанових злитків діаметром 440-1200 мм обробкою тиском отримують, наприклад: різні види плоского прокату (сляби, плити, гаряче-, тепло-і холоднокатані листи, смуги, стрічки та фольгу); гарячі штампування та поковки в широкому діапазоні розмірів та мас; катані прутки та профілі; пресовані прутки та профілі; дротяну катанку та електродний дріт; безшовні та зварені труби.

У технологічних схемах виробництва напівфабрикатів титану необхідно враховувати: високу хімічну активність титану в нагрітому стані; наявність поліморфного перетворення $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ у районі температур, оптимальних для гарячого деформування; істотна відмінність властивостей α- та β-модифікацій.

Для отримання напівфабрикатів ефективне кування на молотах, пресування та сортова прокатка в каліброваних валках, а для виготовлення листових заготовок.-прокатка, штампування. Причому сортова прокатка є найпрогресивнішим методом отримання напівфабрикатів та заготовок. Однак через малу теплопровідність титану та його сплавів і особливо малу температуропровідність в ході обробки тиском відбувається сильне місцеве розігрів матеріалу в результаті теплового ефекту деформації, що обумовлює значну нерівномірність останньої [11].

Іншим істотним недоліком виготовлення титанових виробів методами обробки тиском є малий коефіцієнт використання матеріалу, так як утворюється значна кількість металевих відходів. Усі утворюються відходи титанових сплавів умовно поділяють на кондиційні та некондиційні. Кондиційними вважаються відходи, які після відповідної підготовки можуть бути використані у шихті для виплавки злитків титанових сплавів. Інші відходи відносять до некондиційних.

Загальні ресурси відходів титанових сплавів складаються з відходів при виробництві злитків, напівфабрикатів, деталей та виробів:

- при виробництві злитків виходить 20 років. 22% від усіх відходів; співвідношення кондиційних та некондиційних 2:1, а шматкових відходів та стружки 1:1;

- при виробництві напівфабрикатів утворюється 53…54% від усіх відходів; співвідношення кондиційних та некондиційних 3:1; шматки та стружка 1:2;

- на переділі напівфабрикат-виріб загальна сума відходів 24… 27%; співвідношення кондиційних та некондиційних 2:1; шматки та стружка

1:1,6.

Загалом на переділі шихта-злиток-напівфабрикат-виріб співвідношення кондиційних та некондиційних відходів 2:1, стружка складає ~45%, а шматки та обріз ~55% всіх відходів. У міру зростання обсягу виробництва титану кількість некондиційних відходів збільшуватиметься, хоча їх відносний вміст у загальному балансі відходів може знизитися.

Основним і найефективнішим способом використання кондиційних відходів сплавів титану є залучення в шихту для виплавки серійних сплавів, що розширює сировинну базу під час виробництва злитків і знижує собівартість продукції з сплавів титану. Однак повне повернення відходів на плавку навряд чи можливе.

Широко відома техніка-економічна ефективність порошкової металургії, що у різкому скороченні витрати металу, трудомісткості, собівартості. Наявний вітчизняний та зарубіжний досвід показує, що застосування методів порошкової металургії у виробництві виробів із титану дозволяє збільшити коефіцієнт використання металу до 80…85% проти 5…15% для литого титану та 1,5…2,0 рази скоротити трудомісткість та собівартість виробів.

Велика техніко-економічна ефективність виготовлення та застосування різних пористих виробів із титану (фільтрів, гетерів, розпилювачів та ін.). Реальна ефективність застосування 1 т порошкового титану у виробництві спечених виробів становить 5…10 тис. грн., що приблизно дорівнює вартості самого порошку.

Створення нових процесів отримання титану (плазмова металургія, безперервна металотермія, електроліз) призведе до отримання частини або всієї маси титану в порошкоподібному вигляді, і в цьому випадку порошкова металургія буде не тільки доповнювати існуючий метод масового виробництва титанових виробів, а тією чи іншою мірою замінювати його.

Однак до теперішнього часу чіткі та вичерпні уявлення про технічні особливості порошкової металургії титану та її можливості щодо забезпечення високого рівня властивостей титанових спечених сплавів відсутні, що є основною причиною недостатньо широкого поширення деталей конструкційного призначення з титану та його сплавів.

2.3 Дисперсно-зміцнені композиції на титановій основі

2.3.1 Основи процесів одержання дисперсно-зміцнених композицій

В даний час певний практичний інтерес представляють дисперсно-зміцнені композиції, які дозволяють отримати нові матеріали з широким діапазоном властивостей. Зокрема метали, зміцнені дисперсними включеннями тугоплавких сполук, мають підвищену міцність при високих температурах. У зв'язку з цим введення в титан та його сплави рівномірно розподіленої диспергованої тугоплавкою фази має забезпечити отримання нових композицій з підвищеною жароміцністю та опором повзучості, що особливо важливо для титанових сплавів.

Однак, на відміну від нікелю, дисперсне зміцнення титану тугоплавкими оксидами може призвести до нестабільності властивостей взаємодії між матрицею і дисперсною фазою. Тому спроба покращення жароміцності титану застосуванням принципу зміцнення САП не дала позитивного ефекту. Автори вважають, що оксидна плівка на частинках титану внаслідок різкого збільшення розчинності кисню в титані при підвищенні температури активно взаємодіє з матрицею та хрущує метал. При зміцненні титану оксидом алюмінію вже за 550 оС спостерігається часткове відновлення алюмінію титаном.

Однофазні сплави зазвичай не мають достатньої міцності за складних умов роботи; Необхідна міцність досягається створенням багатофазних систем. Як зазначено вище, сучасні жароміцні сплави являють собою складнолеговані композиції, що містять у своєму складі до 10 елементів.

Однак складне легування, підвищуючи жароміцність, одночасно призводить до зниження температури солідуса. Крім того, багатокомпонентне легування титанових сплавів збільшує його питому масу та різко погіршує технологічність.

Жароміцність старіючих сплавів досягається в результаті виділення дисперсних інтерметалічних включень, які зміцнюють матрицю. Термічна обробка дозволяє регулювати ступінь виділення дисперсної фази, її розмір, розподіл тощо. Однак недоліком цього методу є розчинення дисперсної інтерметалічної фази з підвищенням температури вище лінії обмеженої розчинності. Виходячи з цього, при створенні матеріалів, що мають високотемпературну стабільність і міцність, перевагу слід віддати сплавам, що містять дисперсні включення, інертні до матричного середовища при підвищених температурах.

Виявлено, що на зростання частинок впливають наявність деяких домішок (наприклад, кисень), кристалографічні перетворення, що відбуваються в оксидах та інших факторів. Показано, що міцність зв'язку на поверхні розділу метал-оксид в основному визначається значенням міжфазної енергії, зниження якої відіграє велику роль в одержанні стабільної структури дисперснозміцнених сплавів. Встановлено, що введення невеликих добавок міжфазноактивних елементів може призвести до різкого зниження поверхневої енергії на кордоні.-поверхню оксиду.

Таким чином, властивості дисперснозміцнених сплавів багато в чому залежать від крупності частинок, розподілу дисперсних включень, характеру взаємодії між металом матриці та фазою, що зміцнює. Отже, при отриманні дисперснозміцнених сплавів дуже важливе місце належить питанню вибору дисперсної фази, від параметрів та стабільності якої безпосередньо залежить утворення та збереження структури. Необхідно відзначити, що властивості міцності дисперсноупрочненных сплавів можна істотно підвищити термомеханічною обробкою, що покращує розподіл диспергованих частинок оксиду або сприяє утворенню волокнистої

структури.

2.3.2 Методи отримання дисперсно-зміцнених матеріалів

При описі існуючих методів отримання дисперснозміцнених сплавів слід відзначити їхню велику своєрідність, що пояснюється різними причинами. Проте в основу всіх процесів закладено результати фундаментальних досліджень впливу стабільності частинок та структури на властивості дисперснозміцнених сплавів.

Поверхневе окиснення. Метод заснований на утворенні на частинках металевого порошку тонкою, міцно зчепленою тугоплавкою оксидної плівки. Цим методом виробляються сплави типу САП. З лускатого алюмінію подрібненням у млині отримують металевий порошок з розміром частинок 0,1-0,2 мкм, покритий оксидною плівкою завтовшки ~ 10 нм. Надалі для виготовлення виробів порошок піддається пресуванню, спіканню та гарячій екструзії. Дослідження показали, що сплави САП залишаються стабільними до температури на 45 °С нижче за температуру плавлення алюмінію. Цей метод знайшов застосування при виробництві сплавів на основі берилію.

Здавалося б, що простота цього процесу дозволить йому знайти широке застосування під час виробництва дисперснозміцнених сплавів. Однак, піроформість деяких надтонких порошків, труднощі забезпечення малої розчинності оксиду в матриці та інші фактори гальмують отримання подібних сплавів.

*Внутрішнє окиснення.*Основу цього методу становить вибіркове окислення розчиненого елемента у твердих розчинах низьколегованих сплавів, що супроводжується утворенням оксиду (тонко розподілений у металевій матриці). Для перебігу процесу необхідно, щоб теплота утворення оксиду розчиненого елемента перевищувала теплоту утворення оксиду матриці. Дослідження механізму внутрішнього окислення дозволило дійти висновку, що процес здійсненний у тому випадку, коли кисень дифундує в

матеріал з набагато більшою швидкістю, ніж розчинений елемент назовні. Інакше внутрішнє окислення пригнічується утворенням зовнішньої окалини. Дослідження показали, що величина частинок диспергованого оксиду тим менша, чим більша теплота його утворення, нижча температура, менша тривалість внутрішнього окислення і коротший шлях дифузії.

Процес можна регулювати зміною таких параметрів як тривалість, температура, тиск кисню, концентрація розчиненого елемента. Однак збільшення довжини дифузійного шляху (збільшення розмірів зразка) та пов'язане з ним утворення більших частинок обмежують застосування цього процесу виготовленням стрічкових та дротяних профілів (можливості подальшої обробки скорочуються до мінімуму).

*Хіміко-металургійний метод.*Сутність цього методу полягає у спільному хімічному осадженні солей матричного та зміцнюючого компонентів та подальшому їх розкладанні з утворенням оксидів. Отримана суміш піддається відновленню воднем, при цьому оксид матричного компонента відновлюється до металу, а оксид зміцнюючого компонента залишається в початковому стані. Такий метод застосовується, зокрема, отримання ТД - нікелю.

*Механічне змішування.*Основу даного методу становить механічне змішування тонкого металевого порошку ще з більш тонким порошком оксиду при дотриманні деяких структурних і геометричних вимог. Змішування здійснюють високошвидкісними прийомами або у звичайних кульових млинах. Для отримання компактних виробів сформовану заготівлю піддають екструзії або прокатці. Зазначений метод використовують для отримання дисперсно-зміцнених сплавів активних металів, у тому числі для титану.

Для структури, характерної для матеріалів дисперсно-зміцненого типу, необхідно отримання в матеріалі дуже дрібних частинок тугоплавких сполук і дотримання між ними певних відстаней. Однак за наявними в літературі даними значення цих показників у багато разів перевищують

допустимі. Крім того, у згаданих роботах не вказується роль кисню (він переходить у метал не тільки з навколишнього середовища, але й зміцнювального компонента), присутність якого призводить до дуже низької, майже нульової пластичності отриманих матеріалів. У зв'язку з цим при розробці технології одержання дисперснозміцнених матеріалів дуже важливе значення має комплексне вирішення питання одержання та використання ультратонких частинок обох фаз з обов'язковим створенням необхідних умов, що унеможливлюють забруднення титанової основи киснем. Разом з тим слід, що створення жароміцних титанових сплавів дисперсно-зміцненого типу методами порошкової металургії є реальним завданням, і такий матеріал за певних умов може мати досить високі властивості.

2.4 Нітридні покриття

Дефіцит матеріалів, що постійно загострюється, на основі вольфраму та його сполук диктує необхідність пошуку альтернативних матеріалів і технологій, зокрема, технологій нанесення надтвердих покриттів. Широке поширення, наприклад, набуло нанесення вакуумно-дугових (іонно-плазмових) покриттів нітридів перехідних металів, особливо TiN. Однак, можливості підвищення твердості поверхневого шару при нанесенні простих нітридів обмежені. Найбільш перспективними у цьому плані є леговані конденсати. Структура та властивості цих об'єктів вивчені мало. Лише останніми роками почали з'являтися повідомлення щодо структури тонких плівок.

Твердість покриттів підвищується за рахунок наддрібної структури, характерної для композиційних плівок. Однак необхідно брати до уваги, що високодисперсність може спричинити зміну термодинамічних характеристик та призвести до зсуву фазових полів на діаграмах стану.

Найважливішою проблемою в галузі захисних покриттів є підвищення їх фізико-механічних властивостей, що дає змогу підняти експлуатаційні властивості різальних матеріалів. Це визначає необхідність вивчення закономірностей зміни структури плівок тугоплавких сполук при нагріванні. Дослідження рекристалізації нітридів (зокрема, у конденсованому стані) перебуває на початковій стадії.

Таким чином, вивчення пружних, міцнісних властивостей та твердості, тонких іонно-плазмових плівок є актуальним науковим та практичним завданням сучасного матеріалознавства. У статті розглядаються проблеми пружності тонких покриттів.

2.5 Основні властивості та структура нітридів

В останнє десятиліття нітриди привертають увагу широкого кола фахівців, які займаються синтезом цих сполук, вивченням їхньої структури та різноманітних властивостей, а також застосування матеріалів на основі нітридів у різних галузях сучасної техніки. Висока температура плавлення багатьох нітридів, їх своєрідні механічні та фізичні властивості (велика твердість, абразивна здатність, тугоплавкість, пластичність при високих температурах та ін.) обумовлюють широкий інтерес до матеріалів на їх основі.

Останнім часом було опубліковано чимало робіт про тугоплавкі сполуки, зокрема про нітриди, найбільш повні відомості наведені в роботах [1-3].

Більшість нітридів характеризується гетеродесмичностью хімічного зв'язку з широкими межами частки різних типів цього зв'язку, чому відповідає зміна характеру та значень фізичних та хімічних властивостей. Так, якщо нітриди неметалів є переважно ковалентними сполуками класу діелектриків, а нітриди перехідних металів з дефіцитом азоту і деякі нітриди граничного складу (CrN та ін.) можуть володіти напівпровідниковими

властивостями зі змішаним іонно-ковалентно-металевим типом зв'язку, то більша частина нітридів речовин [4]. Для нітридів перехідних металів характерним є утворення ними фаз застосування [5]. Фази застосування стехиометрического складу мають відносно прості кристалічні решітки з урахуванням типових металевих упаковок, в межатомных проміжках яких розташовані атоми застосування. Тверді розчини застосування при певних складах здатні до впорядкування при зниженні температури.

Важливою відмінністю тугоплавких сполук, побудованих на кшталт фаз впровадження, є здатність утворювати дефектні структури з нестачею атомів неметалу у ґратах. Дефектність структури великою мірою впливає їх властивості. Ідеальна стехіометрія у цих фазах зазвичай немає, їм більш характерні відхилення від стехиометрии [5]. При утворенні таких дефектних структур до певного змісту неметалу структура залишається незмінною, змінюється лише параметр відповідних кристалічних ґрат, а також фізичні властивості. Нижче цього змісту неметала грати перебудовуються. Таким чином, металоподібні тугоплавкі сполуки, побудовані за типом фаз впровадження, мають певні області гомогенності, що звужуються зі зростанням номера групи складових їх металів [6].

Об'єм елементарного осередку твердого розчину застосування при малій концентрації металоїду зростає зі збільшенням останньої. Цей ефект цілком природний, так як діаметр атома металоїду більший за діаметр сфери, вписаної у відповідний міжатомний проміжок металевої грати. Однак при високих концентраціях неметалу залежності періодів решітки від концентрації неметалу бувають різними. У той час як у нітридів титану періоди решітки зростають при насиченні азотом аж до складу MeN, у нітридів цирконію та гафнію спостерігаються зворотні залежності. Найбільші значення періодів ZrNx та HfNx відповідають фазам з мінімальним вмістом азоту, при збільшенні його вмісту період зменшується. Можливі, принаймні, дві причини зменшення періоду решітки зі збільшенням концентрації металоїду: 1) дефектність металевої грати; 2)

особливість електронної будови фази та обумовлене цими особливостями збільшення сил зв'язку в ґратах зі збільшенням концентрації металоїду поблизу стехіометричного складу, що призводить до стиснення решітки.

Найбільш важливою властивістю нітридів є висока твердість. Ця властивість має особливе значення при використанні таких сполук як спечених і литих твердих сплавів для виготовлення зносостійких деталей, отримання зносостійких покриттів і т.д. Насамперед, твердість-це характеристика, що відображає енергію зв'язку та симетрію структури. З іншого боку, це деформаційна характеристика, що корелює з деякими механічними властивостями. Твердість сполук пов'язана з типом і характером розподілу в них зв'язків, вона зростає із зростанням енергії решітки, теплоти освіти та енергії атомізації, більшій величині енергії міжатомної взаємодії відповідає більша твердість. Для з'єднань з вищим модулем пружності характерна і більша твердість. Це наслідком пропорційності між напругою, необхідним руху дислокацій, і модулем пружності [3]. Твердість визначається особливостями електронної будови [2]. Вона корелює із щільністю станів лише на рівні Фермі: що нижча щільність, то вища твердість.

2.6 Властивості тонких покриттів на основі нітридів металів

Найбільш вивченими серед нітридів металів IV групи є нітрид титану та плівки TiN, вирощені як за допомогою фізичних, так і за допомогою хімічних методів осадження. Область гомогенності TiN дуже широка, тому властивості TiN сильно залежить від кількості азоту в нитриде. При високій швидкості осадження може бути отримана дуже дрібнозерниста і, отже, дуже спотворена структура, що містить метастабільні фази, у той час як за низьких швидкостей осадження формується луската структура [7]. Мікротвердість плівок TiN змінюється в широких межах (20-40 гПа) залежно від вмісту азоту та структурних особливостей. Велика твердість

конденсованого TiN є наслідком високого рівня внутрішньої напруги. Покриття, отримані фізичними методами, зазвичай перебувають у стані стиснення, і виміряні напруги становлять 109-1010 Па. Наявність такої напруги підтверджується збільшенням параметра решітки (а). Для стехіометричних плівок найбільше часто наводять величину, а = 0,425 нм (для стехіометричного масивного TiN а = 0,424 нм). Значення параметра решітки визначається рядом факторів: відзначають зростання, а зі збільшенням вмісту азоту, зі зменшенням товщини плівки, а також зі зростанням внутрішньої напруги.

З метою підвищення зносостійкості, як, наприклад, для ріжучого інструменту, найчастіше використовуються стехіометричні плівки і близького до нього складів. Субстехіометричні, а також дво- та багатофазні плівки, що містять тетрагональну δ-Ti_2N фазу, виявляються незастосовними, незважаючи на високу твердість, через екстремальну крихкість. Однак є повідомлення про те, що двофазні плівки Ti+Ti_2N відрізняються підвищеною зносостійкістю порівняно з однофазним TiN. Слід зазначити, що формування дво- та багатофазних плівок дуже залежить від умов осадження.

Про конденсати ZrN інформації у літературі значно менше. Повідомлялося, що плівки вирощувалися за допомогою дугового випаровування [8] та розпилення [9] і застосовувалися або для зміцнення ріжучого інструменту або для формування дифузійних бар'єрів в інтегральних схемах. Як і у випадку з TiN значення мікротвердості конденсатів ZrN перевищує мікротвердість масивного ZrN стехіометричного складу. У роботі [7] наводяться значення 26 гПа та 15 гПа відповідно. Параметр кристалічної решітки плівок ZrN, отриманих реактивним розпорошенням, зі збільшенням концентрації азоту зростає і при досягненні стехіометричного складу стає рівним значенню, що відповідає масивному ZrN (0,456 нм). Така залежність параметра ґрат від

вмісту азоту в плівках не відповідає характеру зміни, а для масивного матеріалу.

Нітриди металів V групи (TaN і NbN) вивчалися досить докладно, але для підвищення зносостійкості практично не застосовувалися. NbN вирощують головним чином за допомогою розпилення через його надпровідні властивості.

У роботі [7] описані механічні характеристики: мікротвердість, зношування, структура NbN і Nb_2N-плівок, отриманих високочастотним розпорошенням. Мікротвердість покриттів змінювалася від 7,6 до 40 гПа залежно від умов осадження. Авторами зроблено висновок про те, що плівки з NbN з деформованими гратами отримують найвищу твердість при збільшеній температурі підкладки. Серед нітридів металів VI групи найбільш дослідженим із погляду зносостійкості є CrN. У системі нітриду хрому існують дві нітридні фази - Cr_2N (гексагональна структура) та CrN (Bl - NaCl структура) [10]. Порівняно з металами IV та V груп метали VI групи мають меншу хімічну спорідненість до азоту, що ускладнює зростання мононітридних плівок. Плівки нітриду хрому, як правило, виходять двофазними, що містять Cr і Cr2N. У роботі [11] за допомогою реактивного магнетронного розпилення отримували двофазні плівки $Cr+Cr_2N$, так і мононітридні однофазні. Покриття мають твердість 23 та 25 ГПа відповідно, що значно перевищує твердість масивного матеріалу. Про отримання CrN плівок хімічними методами повідомлень немає. Плівки системи CrN мають високу зносостійкість.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

Проведено аналіз способів отримання титанових сплавів, напівфабрикатів та заготовок, встановлено вплив легуючих елементів на структуру та властивості титану. Запропоновано варіанти удосконалення структури, властивостей сплавів та покриттів на основі титану та дисперсно-зміцнені композиції на титановій основі. Представлені методи отримання, основні властивості та структура нітридів титану. Наведено аналіз отримання та властивостей тонких покриттів на основі нітридів металів та нітридних покриттів на основі титану

3 ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ, ОБЛАДНАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ НІТРИДУ ТИТАНУ

3.1 Технологічні методи одержання та властивості нітридів титану

Нітрид титану являє собою матеріал жовто-коричневого кольору, який укомпактному станінабуває золотистого забарвлення.

Нітрид титану маєку бічну гранецентровануграти типуNaClвідноситься до просторової групи Fm3m з періодом а = 0,4235 нм.

Фізико-механічніта хімічні характеристики нттриду титану:

- питомий електричний опір 40 мкОм·см;
- коефіцієнт лінійного термічного розширенняу межах 300-1400 становить 9,35·10−6 1/К;
- мікротвердістьстановить 2050 МПа;-модуль пружності 256 ГПа;
- нітрид титану стійкий до окислення повітря до температур 1000—1100 К;
- при температурах вище 1000 К згоряє в струмікисню;
- лор взаємодіє з нітридом титану при температурах понад 600 К;
- при кімнатній температурі, нітрид титану не взаємодіє зсірчаний,соляний,фосфорної,хлорнийкислотами;
- нітрид титану досить стійкий до дії розплавів олова, вісмуту, свинцю, кадмію і цинку. При високій температурі руйнується оксидами заліза (Fe_2O_3), марганцю (MnO), кремнію (SiO_2).

Для отримання нітриду титану використовуються такі методи:

1. Азотування титану. Процес азотування реалізується при температурі вище 1400 К в середовищі азоту абодисоційованогоаміаку. У цьому випадку використовується титан у вигляді порошку чи стружки. Для прискорення процесу азотування бажано використовувати порошок гідриду титану.

2. Взаємодія тетрахлориду титану із сумішшю азоту та водню. Процес азотування проводиться при температурі вище 1300 К. Нітрид титану можна осадити на вольфрамову нитку, нагріту до температури 1700-2300 К.

3. Розкладанням амінохлоридів титану. $TiCl_4$ аминохлорид титану розкладається з утворенням проміжного продукту TiNCl, нагрівання якого до температури 1300 К призводить до утворення вільного відхлорунітриду титану.

4. Відновленням оксиду титану вуглецем серед азоту. При збільшенні температури відновлення з 1300 К до 2000 К вихід нітриду титану збільшується, Однак у продуктах реакції з'являється карбід титану. Такий спосіб придатний для отримання технічно чистого титану нітриду, що використовується для виготовлення вогнетривких виробів.

5. Синтез у плазмі. Як вихідний продукт для отримання нітриду титану використовується $TiCl_4$ або порошок титану, який подається в струмінь плазми, яка генерується НВЧ-плазмотроном у потоці азоту. Такі порошки титану нітриду мають розміри від 10 нм до 100 нм;

6. Самопоширюваний високотемпературний синтез. Метод полягає у хімічній реакції титану з азотом, що відбувається з виділенням тепла. Синтез реалізується у герметичному реакторі, в якому процес мимовільного горіння ініціюється нагріванням контейнера з порошком титану у присутності азоту.

3.2 Технології отримання та властивості тонких покриттів на основі нітриду титану

3.2.1 Аналіз процесу вакуумного напилення

Нітрид титану є одним із найбільш вивчених і часто використовуваних тонкоплівкових покриттів у всьому світі. Початок широкого використання даних видів покриттів у промисловості припав на середину 80-х років. З високою твердістю ~85 HRC та товщиною всього 3

мікрони, це покриття підвищує зносостійкість ріжучих кромок, перешкоджає появі подряпин, а також зменшує коефіцієнт тертя на поверхні інструменту. Покриття має високу стійкість до окислення.

При відомої привабливості зміцнювальних та захисних покриттів на основі фаз впровадження розробники технологій створення нових функціональних покриттів стикаються з проблемами отримання покриттів із заданими властивостями. Відомо, що фази впровадження перехідних металів IV групи мають широкі області гомогенності і можуть створювати множинні нестехіометричні сполуки. Варіація параметрів нанесення покриттів призводить до утворення фаз застосування нестехіометричного складу, що надає сильний вплив на властивості матеріалу покриття. Контроль хімічного складу та структури покриттів є однією з проблем. Залежно від режимів нанесення покриттів, типу підкладки та способу підготовки поверхні підкладки можливе отримання покриттів з різними властивостями та структурою (нестабільні розміри та форма кристаллітів, наявність у матеріалі покриття небажаних орієнтацій, високий рівень внутрішніх напруг, а також змінний елементний та фазовий склади). Перелічені особливості структури істотно впливають на властивості покриттів.

Для нанесення тонких покриттів нітриду титану часто використовуються методи вакуумного напилення. Вакуумне напилення представляється перенесенням пари напилюваної речовини від джерела її утворення до поверхні деталі в умовах вакууму при 10^{-2} Па і нижче (вакуумне випаровування), або шляхом дифузійного та конвективного перенесення плазмі при тисках 1 Па (катодне розпилення), а також при 10^{-1}-10^{-2} Па (магнетронне та іонно-плазмове розпилення).

Взаємодія частинок речовини, що напилюється, з поверхнею нержавіючих листів або деталей напилюваних нітридом титану залежить від їх енергії, температури поверхні та хімічного складу матеріалів плівки і деталі. При вакуумному напиленні атоми або молекули, що досягли

поверхні, можуть відбитися від неї, адсорбуватися і через деякий час десорбуватися, або адсорбуватися та утворювати на поверхні осадження конденсат. При високих енергіях частинок, надмірно великій температурі поверхні та малій хімічній спорідненості частка буде відображатися поверхнею. Температура поверхні осадження, вище за яку всі частинки відбиваються від неї, називається критичною температурою вакуумного напилення. Величина критичної температури залежить від природи частинок, що осаджуються, характеристик і стану поверхні осадження. При дуже малих щільностях потоків часток, що випаровуються, навіть в умовах їх адсорбції на поверхні вони десорбуються і не створюють плівкоутворюючі зародки. Критичною щільністю потоку часток, що випаровуються, для заданої температури поверхні називається найменша щільність, яка забезпечує конденсацію частинок з формуванням плівки.

Структура осаджених плівок у вакуумних установках напилення залежить від властивостей матеріалу, стану та температури поверхні, швидкості напилення. Структури плівок можуть бути аморфними, полікристалічні або монокристалічні. Для упорядкування структури та зменшення внутрішніх механічних напруг плівок, підвищення стабільності їх властивостей та поліпшення адгезії до поверхні осадження відразу після напилення без порушення вакууму виробляють відпал плівок. Відпал проводиться за температур, що перевищують температуру поверхні осадження при напиленні. Досить часто методом вакуумного напилення формують багатошарові плівкові структури різного хімічного складу.

3.2.2 Дослідження пружних властивостей нітридних покриттів

Були отримані та вивчені пружні характеристики покриттів TiN та CrN. За абсолютним значенням модуля пружності отримані плівки з TiN не поступаються масивним зразкам TiN, хоча в літературі цей показник має широкий діапазон (від 250 до 440 ГПа). Дані щодо пружних властивостей нітриду хрому в літературі взагалі відсутні.

Високі показники міцності, твердості та зносостійкості, а також маловивченість пружних характеристик зумовили інтерес до вивчення покриттів з TiN та CrN.

На рис. 3.1 та 3.2 представлені залежності модуля пружності від тиску реакційного газу (азоту) при осадженні для обох покриттів. Видно, що в обох випадках із зростанням тиску азоту росте модуль Юнга, який досягає певного піку і потім трохи падає.

Проведений рентгенофазовий аналіз плівок CrN виявив різні фазові склади, що формуються при різних тисках азоту: при низьких тисках утворювалася фаза Cr_2N, при подальшому збільшенні тиску виявлено двофазна структура Cr_2N+CrN. І, зрештою, при максимальних тисках утворювалася однорідна структура CrN. Аналіз плівок TiN не виявив багатофазності за різних умов осадження. Це, ймовірно, пов'язане з вельми широкою областю гомогенності титану нітриду.

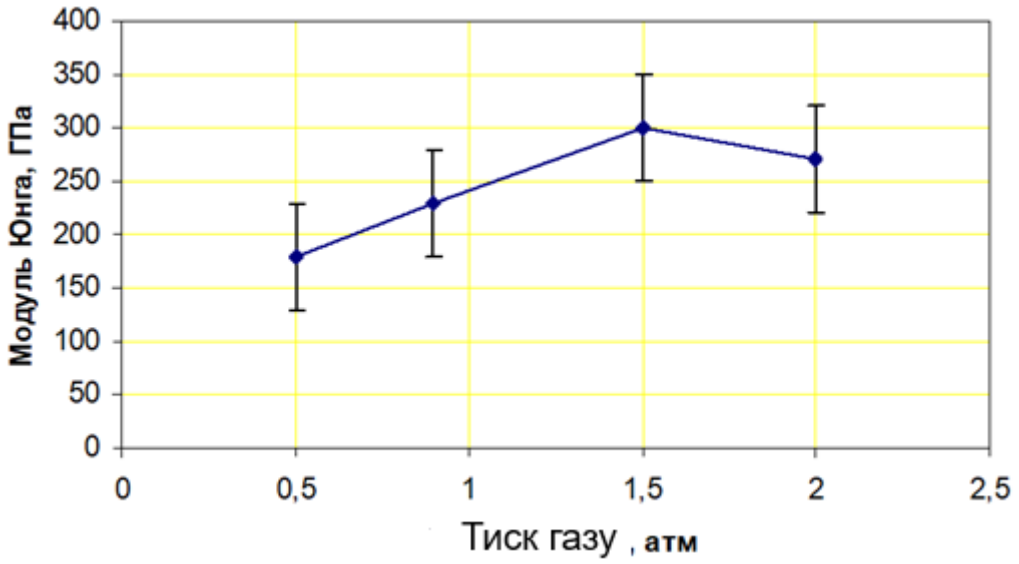


Рисунок 3.1 – Модуль Юнга E для плівок TiN

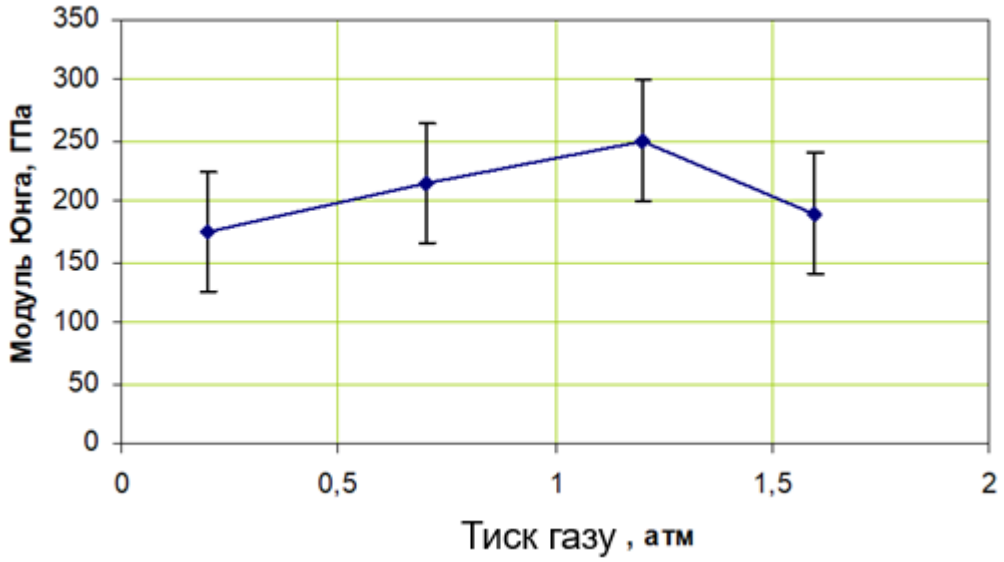
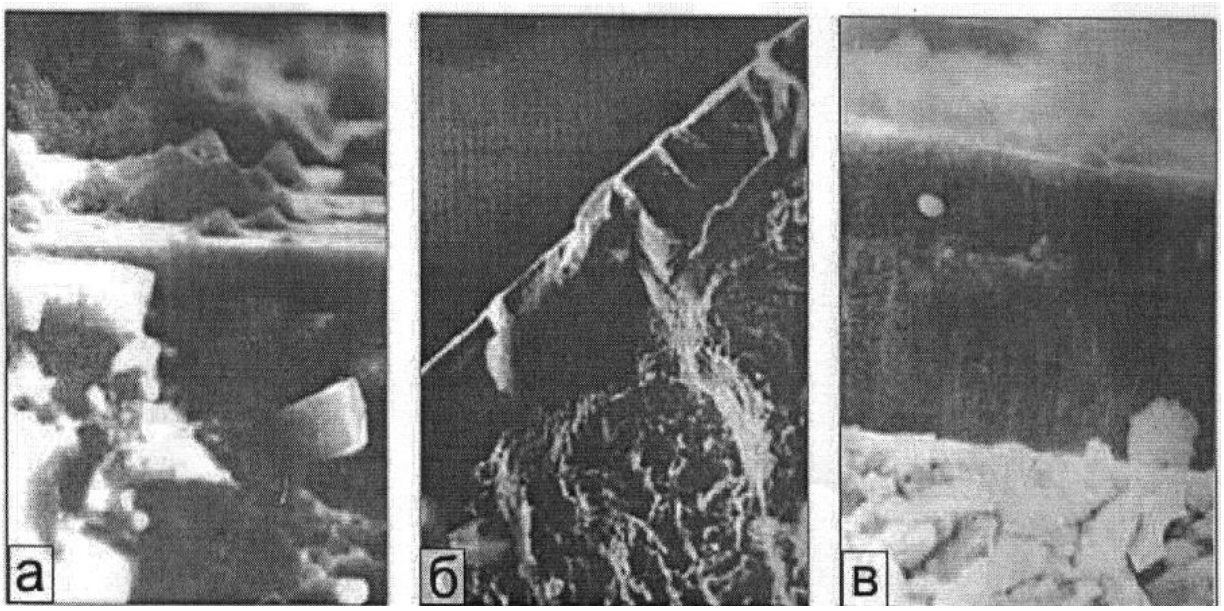


Рисунок 3.2 – Модуль Юнга E для плівок CrN

Електронний мікроскопічний аналіз плівок виявив неоднорідність структури та утворення мікрокрапельної металевої фази при низьких тисках азоту для обох матеріалів (рис. 3.3 а). Як наслідок утворення краплинної фази і, ймовірно, помітне зростання пористості при низькому тиску газпокриття призводили до низького пружного модуля. При збільшенні тиску реакційного газу краплинна фаза поступово зникала (рис. 3.3 б).



а – TiN (низький тиск), б – TiN (високий тиск), в – CrN

Рисунок 3.3 – Мікроструктура нітридних покриттів TiN і CrN

Причина виникнення максимального піку пружності для даних конденсованих середовищ поки до кінця не ясна, проте є припущення, що у разі покриттів з нітриду титану при цьому тиск азоту хімічний склад плівок наближається до стехіометричного і подальше підвищення тиску призводить до пересичення азотом. Про це свідчать дані робіт [13, 14], у яких наведено залежність вмісту азоту від тиску реакційного газу для плівок TiN. У цих роботах описано утворення стехіометричного складу TiN при тиску азоту, при якому виявили максимум модуля пружності. Цей феномен є темою подальшого дослідження. Таким чином, отримані дані свідчать, що шляхом варіації тиску азоту і температури підкладки можна досягти оптимальних режимів осадження.

Вакуумне напилення нітриду титану (TiN) – це високотехнологічний процес нанесення тонкого шару сполуки титану з азотом на поверхню матеріалу за умов вакууму. Цей метод належить до групи технологій фізичного осадження з парової фази (PVD - Physical Vapor Deposition), що дозволяє створювати надзвичайно тонкі (близько 3 мікрон) і міцні функціональні покриття. Процес відбувається в спеціальних вакуумних установках, де титан перетворюється в пар, іонізується і взаємодіє з азотом титану. Ця технологія забезпечує створення покриттів із унікальним комплексом властивостей, які неможливо отримати іншими методами.

Структура технології вакуумного напилення нітриду титану складається з кількох технологічних операцій

1. Механічна та електрохімічна обробка поверхні осадження.
2. Розміщення виробів, що обробляються у вакуумній камері.
3. Створення у робочій камері високого вакууму.
4. Випаровування або розпорошення титану в робочій камері
5. Введення реактивного газу – азоту.
6. Формування покриття поверхні виробу шляхом конденсації іонізованих частинок титану.

Найбільш застосовувані методиPVD для нанесення нітриду титану

- Магнетронне розпилення– використовується магнітне поле для утримання електронів поруч із мішенню та підвищення ефективності іонізації.
- Катодно-дугове випаровування- Застосовується дуговий розряд для випаровування з титанового катода.
- Випаровування електронним променем– використовується сфокусований потік електронів для нагрівання та випаровування титану.

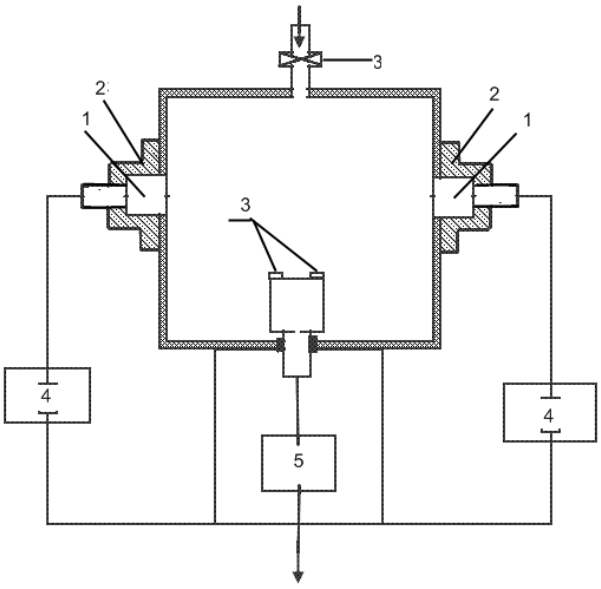
Основні характеристики покриттів із нітриду титану

Покриття з нітриду титану мають винятковий комплекс фізико-хімічних властивостей, що зумовлює застосування для різних галузей промисловості та декоративного мистецтва. Нітрид титану значно перевершує інші типи покриттів за комплексом фізико-механічних характеристик, особливо за параметрами твердості та зносо- та хемостійкості.

- Твердість**:** 24-28 ГПа що у кілька разів перевищує твердість загартованої сталі**.**
- Температурна стійкість**:** збереження властивостей при температурі до 1400 К.
- Коефіцієнт тертя**:** низький, що підвищує зносостійкість поверхні.
- Мікротвердість: забезпечує високу стійкість до механічних пошкоджень.
- Корозійна стійкість: висока стійкість до агресивних середовищ.
- Хімічна інертність: не взаємодіє з більшістю хімічних речовин.
- Електропровідність: гарна електропровідність.

3.3 Основне устаткування отримання нітриду титану

У зв'язку з тим, що вакуумно-дуговий метод осадження знайшов широке поширення, а результати дослідження передбачалося використовувати для оптимізації технології нанесення зносостійких покриттів, для отримання нітридів була використана установка "Булат-ЗТ" (рис.3.4). Тугоплавкі покриття з нітридів і карбідів перехідних металів у таких установках виходять при осадженні на поверхнях оброблюваних потоків металевої плазми в присутності реактивного газу.



1 - електрод (катод), що витрачається; 2 - невитратний електрод (анод); 3 – підкладки; 4 – джерело живлення дуги випарників; 5 – джерело усунення потенціалу підкладки; 6 – клапан - натікач подачі реактивного газу (азоту)

Рисунок 3.4 – Структурна схема установки для напилення покриттів

Генерація металевої плазми здійснюється при горінні вакуумно-дугового розряду між витрачається електродом (катодом) і невитратним анодом. Обидва електроди - водоохолоджувані. Для забезпечення гарної адгезії покриття підкладки необхідно нагріти до температури вище 500 К та очистити від забруднень у вигляді жирів та оксидів. І те, й інше досягається за рахунок бомбардування іонами, енергія яких залежить від прикладеної до

підкладок негативної напруги. У режимі нагрівання-очищення напруга на підкладці дорівнює 1 кВ, у режимі конденсації – 50 – 200 В.

Особливість вакуумно-дугової генерації металевої плазми полягає в тому, що поряд з іонами та електронами з поверхні катода летить інтенсивний потік мікрокрапель розмірами від одиниць мікрометрів до сотень ангстрем. Осідаючи на поверхні підкладок, мікрокраплі значно погіршують властивості покриттів. Для усунення мікрокрапель установка була оснащена новими випарниками.

Агрегат «Булат-3Т» призначений для синтезу твердих зносостійких матеріалів (карбідів, нітридів) та нанесення їх у вигляді покриттів (зносостійких, захисних, електропровідних тощо) на різальний інструмент, деталі машин та вироби медичної техніки (металеві зубні протези)

Для визначення фазового складу проводили рентгенографічні дослідження на дифрактометр ДРОН-3М. Для металографічних досліджень структури спостереження поверхневої картини використовували растровий електронний мікроскоп BS-300. Товщину покриттів визначали на зламах плівок, нанесених на тендітні твердосплавні підкладки.

3.3.1 Схема установки Булат – 6

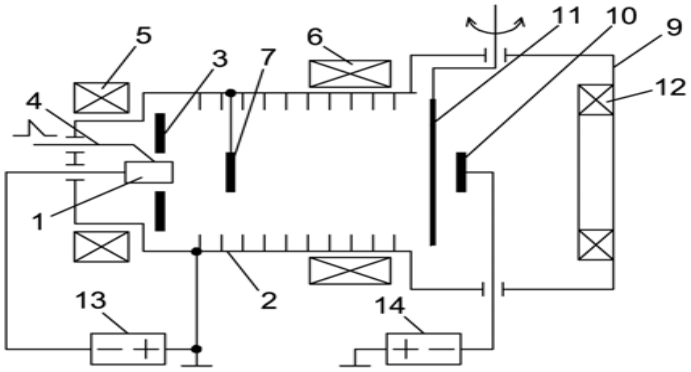
Для осадження покриттів систем Ti-N та Ti-Si-N підвищеної якості використовується вакуумнодугова установка "Булат-6", оснащена прямолінійним фільтром макрочастинок [12, 13]. Схему установки наведено на рис. 3.5. До вакуумної камери пристиковано модернізований вакуумно-дуговий джерело плазми з інверторним джерелом живлення дуги 13. Уловлювання макрочастинок, що містяться в генерованому катодом 1 плазмовому потоці, реалізується за допомогою екрана 7 («пасивний острів») і діафрагм на аноді 2. силових ліній осесиметричного магнітного поля, що перетинають активну поверхню катода і обгинають екран.

Всередині вакуумної камери 9 розміщений подложкодержатель 10,

який подається напруга зміщення від джерела живлення 14. Вихідний отвір фільтра закривається рухомою заслінкою 11, що дозволяє проводити очищення поверхні катода перед напилюванням покриття. З тильного боку подложкодержателя є магнітна котушка 12, яка дозволяє здійснити додаткове фокусування потоку плазми безпосередньо у вакуумній камері.

Для отримання Ti-N- та Ti-Si-N-покриттів були використані катоди з ВТ1-0 і сплаву Ti+7 вага.% Si відповідно. Осаду проводили
у різних режимах на полірованих дисках Ø19×3 мм із інструментальної сталі. Тиск азоту задавали в діапазоні $1 \cdot 10^{-4}$ ... $5 \cdot 10^{-3}$ Торр.

Варіювати величину негативного потенціалу підкладки: 150, 75 В і "плаваючого" потенціалу (встановлювався самоузгоджено і складав мінус (3 ... 15). При цьому для забезпечення стабільної роботи джерела плазми вакуумну камеру напускали також аргон до парціальноготиску 1,5 · 10-4 Торр. Струм дуги становив 50 А. Час осадження вибирали таким чином, щоб товщина покриттів складала 1...1,5 мкм. У процесі осадження покриттів температура підкладки не контролювалася.



1 – катод; 2 – основний анод із діафрагмами для відображення макрочастинок; 3 – додатковий анод; 4 – вузол підпалу; 5 - магнітна котушка, що стабілізує; 6 - фокусуюча магнітна котушка; 7 – «пасивний острів»; 9 – вакуумна камера; 10 - колектор (підкладкотримач); 11 - заслінка; 12 – додаткова магнітна котушка; 13 – джерело живлення дуги; 14 - витікнік зміщення на колектор (підкладку)

Рисунок 3.5. Схема установки з прямолінійним фільтром макрочасток

3.3.2 Технологічні характеристики установки Булат-6

Площа поверхні напилення під одним випарником 2 $дм^2$.

Швидкість осадження плівки та: відстані 270мм від випарника до 40 мкм/год.

Робочий тиск у камері 210 мм.рт.ст.

Напруга мережі змінного струму частотою 50 Гц, 380/220 Час розгону високовакуумного агрегату 60 хв.

Номінальний робочий струм дуги 75А

Максимальний робочий струм дуги 300 А

Швидкість обертання шпинделя (поворотного пристрою) 10 об/хв

Допустиме навантаження на шпиндель50 кг

Температура нагрівання камери гарячою водою 360 К

Споживання технічної води при тиску водопровідної мережі 2,5 кгс/кв.см, 1000 л/год

Габаритні розміри 2170х1950х2160 мм.

3.3.3 Правила ведення технологічного процесу

1. Оператор під час підготовки обладнання до ведення процесу нанесення покриттів методом вакуумно-плазмового напилення повинен керуватися технологічною інструкцією та паспортами установок.

2. При нанесенні декоративно-зміцнювальних покриттів у вакуумі необхідно виконувати такі операції: підготовка виробів та обладнання до роботи, іонне очищення тліючим розрядом, іонне очищення та нагрівання, нанесення покриттів, охолодження виробів та вивантаження.

2.1. Підготовка поверхні виробів проводиться органічними розчинниками (МЗП, нержавіючі листи), очищення від герметика органічними розчинниками та лужним розчином поверхні (скла).

2.2. Підготовка установок до роботи проводиться відповідно до експлуатаційної документації підприємств-виробників та правил експлуатації електротехнічних установок, що діють на підприємстві.

2.3. Іонне очищення виробів тліючим розрядом сприяє видаленню забруднень, окисної плівки та вологи з поверхні виробів (необхідність проведення цієї операції визначається технологією).

2.4. Іонне очищення та нагрівання, в процесі якого відбувається нагрівання виробів до необхідної температури (межа іонного нагріву 850 К ... 1100 К).

2.5. Нанесення покриттів.

Після досягнення необхідної температури виробів проводиться етап осадження (напилення). Процес осадження покриттів призначений для нанесення декоративного покриття на вироби в атмосфері легуючого газу. У процесі напилення відбувається конденсація на підкладку випареного металу катода, що взаємодіє з атомами легуючого газу, що впускається в об'єм камери за допомогою автоматичного натікача, що призводить до утворення поверхні покриттів нітриду титану.

2.6. Охолодження виробів та вивантаження.

Охолодження виробів проводиться у вакуумній камері до температури, що визначається технологією.

3. Вимоги безпеки до технологічного процесу нанесення декоративно-зміцнювальних покриттів:

3.1. Процес отримання покриттів має бути безпечним на всіх стадіях.

3.2. Оператори, які відповідають за роботу установки, повинні пам'ятати, що включення установки категорично забороняється при:

- несправну систему електроживлення;
- несправній системі вимірювання та регулювання;
- несправну систему блокувань;
- несправній системі заземлення та занулення;
- при знятих кожухах на електродах струмопровідних;
- при пошкодженому захисті проводів та кабелів;

3.3. Установка повинна бути відключена частково або повністю у випадках.

- температура охолоджуючої води на сливі з будь-яких окремих елементів установки перевищує 345 К (крім зливу гарячої води з сорочки камери, дверцята);

- Порушена герметичність установки;

- зупинився форвакуумний насос;

- стався пробою електроізоляції установки;

- Вийшов з ладу нагрівач дифузного насоса.

3.4. Для забезпечення умов безпечної роботи на установці та запобігання неправильним діям обслуговуючого персоналу, які можуть призвести до аварії та виходу з ладу обладнання, передбачено блокування та світлозвукову сигналізацію.

3.5. Для підготовки поверхні виробів (органічні розчинники, лужні розчини) передбачено спеціальні приміщення. Оператори повинні дотримуватись правил пожежної безпеки та вміти користуватися наявними у приміщенні засобами пожежогасіння.

3.6. Обладнання має бути заземлено. Особливу увагу необхідно звертати на надійність заземлення корпусу, основи та шаф керування.

3.7. Рівень шуму працюючої установки має бути не більше 80 дБ.

3.8. При розвантаженні оброблених виробів користуватися респіраторами та рукавичками. Звертайте увагу на можливості високої температури деталей.

3.9. Роботи із завантаження, розвантаження та чищення вакуумної камери виконуйте при включеному зануленні.

3.10. Роботи з ремонту установок ведіть при знятій напрузі. Перед початком робіт необхідно переконатися у відсутності напруги за допомогою покажчика напруги. Забороняється стороннім особам відкривати дверцята шаф керування, джерела електроенергії, трансформатора та установок та проводити будь-які роботи.

3.11. При підготовці поверхні скла існує небезпека травмування рук, очей і тіла склом, що лопнуло, тому необхідно обов'язково користуватися спецодягом і засобами індивідуального захисту.

3.12. На робочому місці мають бути:

-технічний опис та інструкції з експлуатації;

- інструкції з охорони праці та робоча інструкція.

3.4 Використання нітриту титанових покриттів

Нітрид титану - дуже цікава бінарна хімічна сполука, що складається з атомів азоту та титану. І хоча нерідко можна зустріти написання його формули у вигляді TiN, слід нагадати, що ця речовина належить до досить великого класу бертолідів - бінарних сполук апріорі змінного складу, в яких не виконується закон кратних відносин атомів, що їх складають. Залежно від способу отримання співвідношення атомів азоту на один атом титану може коливатися в нітриді титану від 0.6 до 1.

Вироби, покриті нітридом титану застосовується як жароміцний матеріал, зокрема, з нього виготовляються різноманітні деталі,тиглідля плавки металів у безкисневій атмосфері (рис. 3.6).



Рисунок 3.6 – Металорізальний інструмент, покритий нітридом титану

У металургії це з'єднання зустрічається як відносно великих (одиниці і десятки мікрон) неметалевих включень у сталях, легованих титаном. Такі включення мають на шліфах форму квадратів та прямокутників, їх легко ідентифікувати методом металографічного аналізу. Такі великі частки нітриду титану, що утворюються із розплаву, призводять до погіршення якості литого металу.

Нітрид титану використовується для створення зносостійких покриттів металорізального інструменту.

Використовується в мікроелектроніці як дифузійного бар'єру спільно з мідною металізацією та ін.

Також нітрид титану застосовується як зносостійке та декоративне покриття. Вироби, покриті ним, на вигляд схожі на золото і можуть мати різні відтінки, залежно від співвідношення металу і азоту в поєднанні. На рис. 3.7 показаний купол храму,покритий металевими листами із нанесеним нітридом титану.



Рисунок 3.7 – Купол Соборного храму в ім'я Богоявлення Господнього

Нанесення покриття з нітриду титану проводиться у спеціальних камерах термодифузійним методом. При високій температурі титан і азот реагують поблизу поверхні виробу, що покривається, і дифундують в саму структуру металу.

З'єднання не використовується для покриття електричних контактів.

Напилення з нітриду титану використовують для покриття зубних коронок, що імітують золоті, та зубних мостів.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Обгрунтовано технологічні методи одержання тонких покриттів нітриду титану, представлено аналіз функціональних властивостей покриттів з нітриду титану.

2. Проведено аналіз методів вакуумного напилення тонких покриттів нітриду титану. Подано результати дослідження властивостей покриттів на основі нітриду титану, показано залежність пружних характеристик тонких покриттів від тиску газового середовища при осадженні нітриду титану.

3. Подано обґрунтування вибору основного обладнання для осадження нітриду титану, наведено структурні схеми обладнання для осадження покриттів на основі нітридів титану.

4. Подано основні технологічні операції процесу осадження тонких покриттів на основі нітриду титану. Наводяться галузі застосування покриттів з нітриду титану в металургії, будівництві, металообробці та медицині.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Аналіз основних небезпечних та шкідливих виробничих факторів

Металургійне виробництво характеризується безперервністю чи періодичністю технологічних та трудових операцій, роботою механізмів та обладнання. У умовах небезпечні і шкідливі виробничі чинники виявляють себе чи постійно чи періодично. До постійних діючих небезпечних і шкідливих виробничих факторів відносяться рухомі та обертові частини механізмів та обладнання, переміщення вантажів, теплові випромінювання, шум вібрація, а до періодичних відносяться - розплавлений метал, запиленість, загазованість та інші.

Показником, що характеризує періодичні та випадкові небезпечні та шкідливі виробничі фактори, є їх частота. Так, при виробництві порошків шляхом розпилення, екстремальні відхилення технологічного процесу, що супроводжуються викидами розплавленого металу, тобто. з'являється небезпечний виробничий чинник.

Будь-яке порушення технологічного процесу завжди може бути пов'язане з можливістю прориву, викиду, виплеску розплавленого металу та шлаку, розпечених шихтових матеріалів. Тому виробничі площі навколо робочих місць є небезпечною зоною, робота, в межах якої вимагає постійного дотримання підвищених заходів безпеки. Також до небезпечних зон відносяться території біля розплавленого металу і шлаку, біля ковші з ними, навколо кранового обладнання, що працює. Допуск у небезпечну зону дозволено лише особам, які безпосередньо працюють на цих ділянках.

Різні виробничі шкідливості (гази, пил, шум, вібрація, висока температура) внаслідок впливу на організм людини можуть спричинити порушення нормальної його діяльності та призвести до втрати працездатності, що класифікують як професійні отруєння та захворювання.

При вплив електричного струму з'являються електротравми – електричний удар, опік. Електричний удар можливий при зіткненні з частинами обладнання, що струмопідводять. Велике значення мають температура та вологість навколишнього середовища, з підвищенням яких тяжкість результату зростає.

У виробничих цехах існує можливість ураження працюючих електричним струмом в районі обертових механізмів, в траншеях електромостових кранів, в електрощитах. Усі електронебезпечні місця мають бути огороджені, на них має бути вивішена відповідна табличка.

згідно з нормами проектування промислових підприємств, гарячим цехам, т. до величина тепловиділень перевищує 232.6 Вт/м ^{3} .

Шумовими джерелами є рухомі механізми, цехові крани, цеховий транспорт, компресори високого тиску, вакуумні насоси. Відповідно до ГОСТ 12.1.003-76 у виробничих приміщеннях шум не повинен перевищувати 85 дБ. Ефективним засобом зниження шуму є спеціальні звукоізолюючі кожухи. Внутрішню частину кожухів рекомендується покривати теплоізоляційним матеріалом, який одночасно служитиме і звукопоглиначем.

4.2 Заходи з техніки безпеки та безпеки праці

Сучасне металургійне підприємство оснащене комплексом спеціальних технічних засобів, які забезпечують безпечні та здорові умови праці. До таких технічних засобів відносяться огороджувальні пристрої, кондиціонування та інші види обладнання.

У проектованих металургійних цехах навколо небезпечних зон, частин, що обертаються, потрібно встановити огорожі, обладнати всі робочі місця звуковою або світловою сигналізацією, для безпечного пересування трудящих передбачити пішохідні тротуари і тунелі.

З метою боротьби з електротравматизмом потрібно встановити навколо всіх потенційних електричних установок і пристроїв стаціонарні огороджувальні пристрої, що оберігають від випадкового дотику до струмоведучих частин і розподільчих елементів. Розподільні електричні установки та пристрої напругою понад 1000 В обладнати огороджувальними пристроями або пристроями сітківки з розмірами осередків 20х20 мм. Під час обслуговування електроустановок застосовувати захисні засоби.

Температурний режим у виробничих приміщеннях залежить від величини тепловиділень обладнання, агрегатів, готової продукції.

Ефективним засобом зниження шкідливого впливу теплових виділень є максимальне скорочення часу знаходження нагрітого металу та шлаку у виробничих приміщеннях. Для зниження впливу теплових випромінювань на організм людини потрібно встановити в цеху раціональний питний режим - на робочих майданчиках передбачити постачання робітників підсоленою газованою водою, квасом, білково-вітамінним напоєм.

Від теплового випромінювання передбачити захист робочих місць захисними екранами. Екрани захищають робочі місця від впливу променистої енергії.

4.3 Заходи щодо виробничої санітарії

Металугічні підприємства, включаючи виробничі цехи, за характером і обсягом техногенних олтходів, що виділяються в навколишнє середовище, відноситься до підприємств 1-го класу.

Зазвичай виробничі цехи розташовуються у типовому будинку, має кілька технологічних прольотів . Стіни виконуються з цегли та металевого листа. На ділянках стін, які виконані з металевого листа, передбачається можливість їхнього відкривання для провітрювання приміщень у літню пору та закривання в холодну пору – для зменшення протягів та втрат тепла.

У холодну пору року рекомендується використовувати газові пальники у вигляді спеціально обладнаних установок. Пост управління обладнанням цеху повинен опалюватися паровими батареями, що нагріваються теплом пари води, що відходять.

Цехові приміщення повинні забезпечуватись питною водою як звичайною, так і газованою.

Одним із найважливіших параметрів виробничої зупинки є освітлення. Раціональне висвітлення забезпечує достатні умови реалізації працівниками своїх функціональних обов'язків.

До освітлення виробничих приміщень пред'являються такі вимоги: забезпечення достатньої освітленості на працюючих поверхнях, висока якість, надійність, зручність управління та обслуговування, забезпечення пожежної та електробезпеки .

У світлий час у цеху передбачається природне та поєднане освітлення, а під час роботи у нічний час застосовується індивідуальне освітлення.

4.4 Заходи щодо пожежної безпеки

Згідно з СНиП 2.01.02-85 промислове виробництво з вибухів про - та пожежонебезпеку поділяється на шість категорій, які позначають так:

"А" і "Б" - у вибухо-пожежонебезпечні ;

"В", "Г", "Д" - пожежонебезпечні;

"Е" - вибухонебезпечні.

До вибухонебезпечних категорій «А» віднесені виробництва, які пов'язані із застосуванням речовин, здатних вибухати і горіти при взаємодії з водою, киснем повітря: горючих газів, рідин з температурою спалаху парів до 28 ^{про} С , за умови, що зазначені гази і рідини зможуть утворювати вибухонебезпечні суміші в об'ємі.

До вибухонебезпечних категорій «Б» віднесено виробництва, пов'язані із застосуванням горючих газів, межа вибуховості яких понад 10%

до обсягу повітря; рідин з температурою спалаху парів від 28 до 61 ^{про} З ; рідин нагрітих в умовах виробництва до температури спалаху та вище.

До пожежонебезпечних категорій «В» віднесено виробництва, пов'язані із застосуванням рідин з температурою спалаху парів понад 61 ^{про} З ; горючих пилів або волокон, межа вибуху яких понад 65г/м ^{3} ; твердих згорілих речовин та матеріалів.

До пожежонебезпечної категорії «Г» віднесено виробництва пов'язані із застосуванням негорючих речовин та матеріалів у гарячому, розпаленому чи розплавленому стані, процес обробки якого супроводжується виділенням променистого тепла, іскор чи полум'я; твердих, рідких або газоподібних речовин, які спалюються або утилізуються як паливо.

До пожежонебезпечної категорії «Д» віднесено виробництва, в яких вогнетривкі речовини та матеріали приймаються у холодному стані.

До вибухонебезпечних категорій «Е» віднесено виробництва, пов'язані із застосуванням: горючих газів без рідкої фази та вибухонебезпечного пилу в такій кількості, при якому можуть утворюватися вибухонебезпечні суміші в об'ємі, що перевищує 5 % об'єму приміщення.

Металургійне виробництво відноситься до категорії вибухо-пожежонебезпечних , так як при веденні технологічних процесів утворюються горючі гази, межа вибуховості яких у більшості випадків становить 10% обсягу повітря.

Для пожежної безпеки необхідно в цеху встановити: на робочому майданчику кожної електроустановки пожежний щит, який повинен мати по два вогнегасники ОХП-10, один вуглекислотний вогнегасник, один ящик з піском, а також пожежний рукав для гасіння пожежі водою.

Для захисту від блискавки встановити ізольовані від будівель блискавковідводи стерневого типу. Блискавковідводи розташовувати рівномірно за площею горизонтальної проекції будівлі. Кожен із

блискавковідводів повинен мати окремий заземлювач перетином не менше 35 мм ^{2} із смугової сталі.

4.5 Заходи захисту навколишнього середовища

Технологічні процеси виробництва порошкових матеріалів та нанесення спеціальних покриттів супроводжуються утворенням величезних кількостей дрібнодисперсних пилових викидів та газів, що забруднюють атмосферу.

Пил, що виділяється в процесі металургійного виробництва, має щільність 4.3 г/см ^{3} її кількість і склад змінюються в широких межах, і залежить від багатьох факторів: від складу шихтових матеріалів, обсягу виробництва, від витрати і тиску використовуваних газів. Середня кількість пилу, що міститься у виробничих газах, становить 25-30 кг/т.

Дослідження ступенів дисперсності пилу показують, що близько 80% її частинок мають розміри до 5 мкм. Кількість пилу з частками більше 1 мкм становить 5 – 15 %.

Враховуючи дисперсний склад пилу, рекомендується встановлювати в цехах пиловловлювач УСД-ЛІОТ, робота якого заснована на використанні інерції частинок пилу, що прямолінійно рухаються, і відцентрових сил. Ефективність пилу уловлювача в залежності від дисперсності пилу складає 90-99%.

Законодавство України передбачає санітарну охорону вододжерел – комплекс заходів, спрямованих на запобігання та зниження забруднень стічними водами джерел водопостачання.

На підприємствах металургії водоспоживання досягає більших обсягів, тому раціональне використання води є дуже важливою проблемою.

Необхідний ступінь очищення стічних вод, що спускаються у водойму, визначається вмістом зважених частинок, засвоєнням стічних вод

розчиненого кисню, запахом, сольовим складом і температурою води, а також ГДК токсичних домішок та інших шкідливих речовин.

Пропонується для очищення води використовувати механічні методи. Вони включають проціджування, відстоювання, фільтрування стічних вод. Для подальшої очистки вод пропонується використовувати фізико-хімічні методи.

Для охолодження стічних вод після очищення перед спуском у водоймища застосовувати бризкі басейни, баштові градирні.

Зменшення кількості стічних вод може бути досягнуто шляхом створення безстічних схем очищення та впровадження науково-обґрунтованих норм водоспоживання.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Розглянуто комплекс заходів з техніки безпеки та безпеки праці.

2. Подано заходи щодо забезпечення санітарії та пожежної безпеки.

3. Даються комплексні підходи та основні напрямки захисту навколишнього середовища.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Запропоновано варіанти удосконалення структури, властивостей сплавів та покриттів на основі титану та дисперсно-зміцнені композиції на титановій основі

2. Проведено аналіз методів отримання та властивості нітридів титану, основних напрямів застосування та способів удосконалення виробів на їх основі.

3. Наведено аналіз отримання та властивостей тонких покриттів на основі нітридів металів та нітридних покриттів на основі титану

4. Проведено аналіз методів вакуумного напилення тонких покриттів нітриду титану. Подано результати дослідження властивостей покриттів на основі нітриду титану, показано залежність пружних характеристик тонких покриттів від тиску газового середовища при осадженні нітриду титану

5. Подано обґрунтування вибору основного обладнання для осадження нітриду титану, наведено структурні схеми обладнання для осадження покриттів на основі нітридів титану.

6. Подано основні технологічні операції процесу осадження тонких покриттів на основі нітриду титану. Наводяться галузі застосування покриттів з нітриду титану в металургії, будівництві, металообробці та медицині.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії - 2018: монографія / В. З. Барсуков, Ю. В. Борисенко, В. Г. Хоменко, О. В. Лінючева; за заг. ред. В. З. Барсукова. Київ: КНУТД, 2018. 290 с.

2. Хижняк В. Г., Лоскутова Т. В., Калашніков Т. Ю., Миколайчук О. І. Отримання багатошарових покриттів з газової фази за участю сполук TiC, TiN на твердому сплаві ВК8. *Сверхтвердые материалы*, 2018. Т. 40, № 6.

3. Фірстов С. О. Успіхи матеріалознавства. Київ: ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України, 2020. №1. С. 3–7.

4. Сяосю Д., Гречанюк М. І., Кучеренко П. П., Мельник А. Г., Гречанюк І. М., Баглюк Г. А. Промислове електронно-променеве обладнання для нанесення захисних покриттів (огляд). Порошкова металургія. Київ: ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України, 2019. №01/02. С.140–154.

5. Трефилова Н. В. Анализ современных методов нанесения защитных покрытий. Современные наукоёмкие технологии. 2014. № 10. С. 67– 67.

6. Домбровский Ю. М., Степанов М. С. Новые аспекты химикотермической обработки металлов в порошковых средах. Вестник ДГТУ. 2011. Т. 11. № 8(59). Вып. 1. С. 1217–1221.

7. Стецько А. Зміцнення деталей машин комплексним методом. Комп'ютерні технології друкарства. 2015. № 33. С. 125–130. 11. Лобурак В. Я., Лук'янюк М. В. Підвищення експлуатаційних характеристик осаджених покриттів на сталі 12Х18Н10Т методом термодифузійної обробки. Проблеми трибології. 2012. № 3. С. 48–51.

8. Лоскутова Т. В., Хижняк В. Г., Погребова І. С., Бобіна М. М., Дегула А. І. Жаростійкість карбідних покриттів, отриманих при послідовному насиченні сталі У8А хромом та титаном. Наукові вісті НТТУ «КПІ», 2009. №6. С.93–97.

9. Хижняк В. Г., Дегула А. І., Карпець М. В. Будова та зносостійкість покриттів за участю титану та хрому на твердих сплавах ВК8 та Т15К6. Проблеми тертя та зношування: Зб. наук.-техн. 2007. №48. С. 169–174.

10. Bartsch K., Leonhardt A., Worf E., Schonherr, Preparation, composition and someproperties of codeposited TiB2-Ti Cxcoatings. Jornal of Materials Science. 1991. N26. P. 4318–4322.

11. Хижняк В. Г., Дегула А. І., Лоскутова Т. В., Курило Н. А. Комплексні зносостійкі покриття на основі тугоплавких сполук титану та хрому. Проблеми тертя та зношування. 2008. №49. Том 2. С. 66–70.

12. Стецько А., Дацій О. Комплексні методи виготовлення і відновлення спрацьованих поверхонь деталей. 2014. С. 128–136.

13. Композиційний сплав на основі заліза: пат. 40146А України від 16.01.2001. Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України. опубл. 16.07.2001, бюл. № 6/2001.

14. Лобурак В. Я. Підвищення зносостійкості композиційних електролітичних покриттів (КЕП) методом хіміко–термічної обробки (ХТО). Фізика і хімія твердого тіла. 2012. Т.13. № 4. С. 1037–1040.

15. Верещака А. А., Верещака А. С. Некоторые тенденции совершенствования функциональных покрытий для режущих инструментов. Інформаційні технології в освіті, науці та виробництві. 2014. Вип. 2(7). С. 109-129.

16. Тарельник В. Б., Коноплянченко, Є. В., Марцинковський, В. С., Довжик, М. Я., Саржанов, О. А., Петрівний, В. М. Підвищення стійкості різального інструменту технологічними методами: навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. Суми: Університетська книга, 2011. 189 с.

17. Bryson W. E. Heat Treatment: Master Control Manual Carl Hanser Verlag. Munich, Germany, 2015. 346 p.

18. Czerwinski F. Heat Treatment: Conventional and Novel Applications / F. Czerwinski (Ed.). InTech, 2012. 408 p.

19. Лоскутов В. Ф., Хижняк В. Г., Куницкий Ю. А., Киндрачук М. В. Диффузионные карбидные покрытия. Киев: Техника, 1991. 168 с.

20. Хижняк В. Г., Аршук М. В., Лоскутова Т. В., Пересенчук Т. Л. Структура та властивості твердого сплаву ВК8 з комплексними покриттями за участю азоту, титану та алюмінію. Проблеми тертя та зношування. 2010. Вип. 54. С. 21–229.

21. Хижняк В. Г., Дегула А. І., Лоскутова Т. В. Титанохромування твердого сплаву ВК8 за умови зниженого тиску в середовищі хлору. Металознавство та обробка металів. Київ, 2008. №4. С. 36–40.

22. Дерефінка І. С. Стан і аналіз сучасних методів підвищення надійності деталей машин поверхневим зміцненням. Оптимізація виробничих процесів і технічний контроль у машинобудуванні та приладобудуванні. Вісник Нац. універ. «Львівська політехніка». 2007. № 583. С. 18–24.

23. Афтаназів І. С., Юрчишин І. І., Клименко О. Д. Вплив технологічних параметрів процесу ВВЗК на чистоту зміцненої бокової поверхні зубів. Надійність інструменту та оптимізація технологічних систем: зб. наук. пр. Донбаської держ. машинобудівної акад. 2003. Вип. 14. С. 106–118.

24. Витязь П. А., Шматов А. А., Девойно О. Г. Упрочнение быстрорежущих и штамповых сталей методом термоциклической обработки. Докл. НАН Беларусі. 2014. Т.58. №4. С. 101–105.

25. Шматов А. А. Формирование композиционной структуры при термогидрохимической обработке твердого сплава. Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 2. С. 33–39.