

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

ДЕГУЛА АНДРІЙ ІВАНОВИЧ

УДК 621.785.539

**ПІДВИЩЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СТАЛЕЙ І ТВЕРДИХ
СПЛАВІВ НАНЕСЕННЯМ БАГАТОШАРОВИХ КАРБІДНИХ
ТА КАРБООКСИДНИХ ДИФУЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ
НА ОСНОВІ ТИТАНУ, ВАНАДІЮ І ХРОМУ**

Спеціальність 05.16.01 – металознавство
та термічна обробка металів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2010

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі металознавства та термічної обробки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник - доктор технічних наук, професор

Хижняк Віктор Гаврилович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут», м.Київ,
професор кафедри металознавства та термічної обробки

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, ст.наук.співробітник

Панарін Валентин Євгенієвич,
Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова
НАН України, м.Київ,
завідувач лабораторією;

кандидат технічних наук, ст.наук.співробітник

Лучка Мирон Васильович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України, м.Київ,
ст.наук.співробітник відділу наноконструкційних
матеріалів і покриттів.

Захист відбудеться «20» грудня 2010 року о 14год. 30хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради К 26.002.12 при Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут» за адресою: 03056, м. Київ, пр. Перемоги 37, корпус 9, ауд. №203.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» за адресою: 03056, м. Київ, пр. Перемоги 37.

Автореферат розісланий « 11 » листопада 2010 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради К 26.002.12
кандидат технічних наук



Л.М. Сиропоршнев

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. У сучасній промисловості при вирішенні проблеми підвищення експлуатаційних властивостей деталей машин, штампів та інструменту великого значення набувають розроблення та впровадження нових технологічних процесів з нанесення захисних зносостійких покриттів.

Останнім часом знайшли широке застосування тугоплавкі сполуки, які в якості захисних покриттів суттєво підвищують працездатність деталей машин, термін служби інструменту в умовах тертя ковзання, кавітації, дії високих температур та агресивних середовищ. До таких покриттів можна віднести одно - та багат шарові покриття на основі карбідів, нітридів, боридів перехідних металів IV-VI груп періодичної системи отримані методами хіміко-термічної обробки. Значні досягнення в галузі нанесення покриттів було зроблено відомими вченими-металознавцями В.Ф. Лоскутовим, П.І. Мельником, М.В. Лучкою, В.Є. Панаріним, О.В. Білоцьким, М.В. Кіндрачуком.

Вибір оптимального складу покриття та технології його нанесення визначається умовами експлуатації певного виробу. При цьому повинні бути враховані такі властивості та характеристики матеріалу основи і покриття як: міцність, твердість, коефіцієнти термічного розширення, жароміцність тощо. Відомо, що порядок розташування в багат шарових покриттях таких сполук, як карбиду TiC, нітриду TiN та оксиду Al_2O_3 , буде визначати перевагу тих чи інших властивостей та характеристик. Наприклад, певна послідовність розташування шарів $Al_2O_3 - TiN - TiC$ дає можливість отримати покриття з максимумом хімічної стабільності, стійкості до лункоутворення при експлуатації різального інструмента, а розташування TiN - $Al_2O_3 - TiC$ забезпечує мінімальний коефіцієнт тертя покриття по сталі.

У свою чергу, вибір складу покриття та порядку розташування окремих шарів визначається властивостями та характеристиками фазових складових. Відомо, що високу мікротвердість покриттям надає карбід титану TiC – 30-40 ГПа, мікротвердість нітриду титану TiN та оксиду Al_2O_3 – на рівні 20-25 ГПа, карбиду ванадію VC – 23-25 ГПа, карбиду цирконію ZrC – 26-28 ГПа, карбідів хрому Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ – 16-18 ГПа. Для забезпечення високої термічної стабільності та хімічної інертності найкраще використовувати оксиди. Це підтверджується тим, що вільна енергія утворення оксиду Al_2O_3 становить -1582,6 кДж/моль і -1360,7 кДж/моль відповідно при температурах 298 К і 1000 К. Для порівняння вільна енергія утворення нітриду титану і карбиду титану становить -309,8 кДж/моль і -180,0 кДж/моль при 298 К відповідно.

У теперішній час використовується велика кількість методів нанесення на вироби різноманітних покриттів. Кожен із них, маючи певні особливості, забезпечує отримання покриттів, які відрізняються за складом, структурою, щільністю, адгезією і комплексом корисних властивостей. Слід зазначити, що дифузійні покриття на відміну від покриттів, отриманих іншими методами, характеризуються поєднанням стабільності властивостей в різних умовах експлуатації, високою адгезією з основою за рахунок значного проникнення насичуючих елементів в основу, а елементів основи в покриття. Експериментально встановлено, що особливо високі показники

механічних, корозійностійких, трибологічних властивостей мають багатокомпонентні покриття з більш ніж двома фазами проникнення. Але регулярних досліджень в цьому напрямку не проводилося і лишається перспективним розробка нових складів та технологічних прийомів хіміко-термічної обробки нанесення багат шарових дифузійних покриттів.

Таким чином, дослідження спрямовані на розроблення процесів багатокомпонентного дифузійного насичення сталей і твердих сплавів карбідоутворюючими елементами IV-VI груп періодичної системи є актуальними, а створені на основі нової технології отримання покриттів конкурентоспроможні у сучасній промисловості.

Зв'язок роботи з науковими програмами. Робота має зв'язок із темою № 2014 « Наукові основи формування багатокомпонентних карбідних покриттів з високим комплексом властивостей на сталях», що розроблялася згідно з наказом Міністерства освіти та науки України №732 від 24.10.2006 та наказом НТУУ «КПІ» №2-248 від 29.12.2006 за пріоритетним напрямом – 7. Нові матеріали та речовини в 2007 - 2009 роках і виконувалась на кафедрі металознавства та термічної обробки НТУУ «КПІ».

Дисертант, працюючи за цією тематикою, виконував експериментальну частину з насичення сталей і твердих сплавів титаном, хромом - титаном, хромом - ванадієм, хромом - титаном - киснем, проводив металографічні та дюрOMETричні дослідження, визначав зносостійкість сплавів із покриттями.

Мета роботи й завдання дослідження: отримання на сталях та твердих сплавах комплексних дифузійних багат шарових покриттів, які мають в своєму складі карбіди і оксиди титану, ванадію, хрому. Встановлення особливостей механізму структуроутворення цих покриттів та розроблення оптимальних режимів дифузійної металізації для формування захисних шарів з підвищеними експлуатаційними властивостями.

Відповідно до мети в роботі були поставлені такі задачі:

1. Дослідження фізико-хімічних умов насичення сталей 45, У8А, ШХ15 та твердих сплавів ВК8 і Т15К6 титаном, хромом - титаном, хромом - ванадієм, хромом - титаном - киснем у закритому реакційному просторі за умов зниженого тиску в середовищі хлору.
2. Визначення фазового та хімічного складу, мікроструктури, кінетики росту багат шарових покриттів.
3. Вибір технологічних параметрів процесу нанесення багат шарових покриттів в одному технологічному циклі при послідовному введенні в реакційний простір порошків хрому, титану і ванадію.
4. Дослідження впливу дифузійної металізації на мікротвердість, зносостійкість, жаростійкість та корозійну стійкість сталей та твердих сплавів.
5. Встановлення впливу дифузійних покриттів на експлуатаційні характеристики твердих сплавів в умовах різання.

Об'єкт дослідження - процес формування складу, структури, властивостей багатокомпонентних покриттів, отриманих методом комплексного послідовного насичення в замкненому реакційному просторі. Вплив кисню на механізм структуроутворення поверхневих шарів.

Предмет дослідження - фазовий, хімічний склад, структура, механічні та експлуатаційні властивості багатошарових дифузійних покриттів на сталях і твердих сплавах.

Методи дослідження: мікроструктурний аналіз (світлова та растрова електронна мікроскопія), рентгеноструктурний та рентгеноспектральний аналізи, вимірювання мікротвердості, визначення корозійної стійкості, жаростійкості і зносостійкості.

Наукова новизна:

1. Набули подальшого розвитку уявлення щодо створення, будови та властивостей комплексних багатошарових гетерогенних покриттів із карбідів та оксидів Ti, V та Cr, отриманих шляхом дифузійної металізації сталей та твердих сплавів у середовищі хлору за умов зниженого тиску.

2. На основі аналізу результатів термодинамічних досліджень багатокомпонентних систем, до яких входять титан, хром, ванадій встановлено вплив кисню і азоту на склад газової та конденсованої фаз. Показано, що при певному вмісті у системах Ti, V, Cr, Cl, C та O в інтервалі температур насичення 600-1500 К вірогідне існування в конденсованому стані карбідів TiC, Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, VC і оксидів Ti₂O₃, Ti₄O₇, Cr₂O₃, V₂O₃, а в газовій фазі хлоридів насичуючих металів. Запропоновано в процесі насичення при хіміко-термічній обробці використовувати середовища, що містять Ti, V, Cr, Cl, C і O.

3. Вперше отримані нові дані щодо фазового та хімічного складу, будови покриттів при послідовному насиченні сталей 45, У8А, ШХ15 і твердих сплавів Т15К6 і ВК8 карбідоутворюючими елементами: титаном, хромом і ванадієм. Показано можливість реалізації процесу отримання багатошарових покриттів типу: Cr₂₃C₆+VC, (Cr₇C₃+Cr₂₃C₆)+TiC, Cr₇C₃+(Cr₂₃C₆+Me₂O₃)+TiC в одному технологічному циклі.

4. Вперше отримано гетерогенні карбідо-оксидні покриття методом дифузійної металізації, товщина яких за однакових температурно-часових умов насичення переважає товщину відомих карбідних покриттів у 1,2-1,3 рази на вуглецевих сталях і 2,0-2,2 рази на твердих сплавах Т15К6 і ВК8.

5. Встановлено закономірності та особливості фізико-хімічних процесів, які протікають при формуванні дифузійних багатошарових покриттів з карбідів титану, хрому і ванадію на сталях і твердих сплавах. Запропоновано механізм формування карбідо-оксидних гетерогенних покриттів, який пояснює утворення карбідів і оксидів в процесі дифузійної металізації Cr і Ti та одночасного їх окислення.

6. На основі аналізу результатів експериментальних досліджень з параметрів нанесення дифузійних шарів, їх структури та властивостей підібрано оптимальні технологічні характеристики процесу формування багатошарових покриттів з підвищеними експлуатаційними властивостями. Показано, що зміна мікротвердості по товщині комплексних карбідо-оксидних покриттів має поступовий характер, жаростійкість двокомпонентних хромотитанових і хромованадієвих покриттів вища за жаростійкість однокомпонентних карбідних, коефіцієнт корозійної стійкості в досліджуваних агресивних середовищах збільшується в 1,5-3 рази.

Практичне значення одержаних результатів:

Запропоновано оптимальні технологічні параметри ведення процесу дифузійної металізації, види покриттів для обробки різанням сталевих та мідних сплавів, визначені раціональні режими різання, які забезпечують підвищення працездатності інструмента з покриттями в 2,0 - 5,0 разів у порівнянні з вихідними сплавами. Досліджено вплив багатокомпонентних покриттів на корозійну та жаростійкість сталей. Проаналізовано зміну властивостей залежно від товщини та структури дифузійного шару.

Отримано патенти на спосіб нанесення (Патент України №35217) та реакційну камеру для нанесення дифузійних покриттів (Патент України №30450).

Особистий внесок здобувача. Автору належить аналіз літературних даних, визначення мети та постановки завдання дослідження, виготовлення зразків, проведення процесу послідовної дифузійної металізації, проведення металографічних досліджень, рентгеноструктурного і рентгеноспектрального аналізів, визначення мікротвердості, зносостійкості, корозійної та жаростійкості. В обговоренні і підготовці публікацій за темою дисертації брали участь співавтори. Науковим керівником Хижняком В.Г. надавалася консультативна та практична допомога в реалізації дисертаційних досліджень. Дослідження фазового складу виконані в Інституті проблем матеріалознавства НАНУ разом із д.ф.-м.н. Карпцем М.В., рентгеноспектральні дослідження проводилися з Нестеренко Ю.В. в лабораторії електронної мікроскопії ІФФ НТУУ «КПІ» та к.ф.-м.н. Тіньковим В.О. на обладнанні TOKYO BOEKI LTD, визначення корозійної та жаростійкості виконані разом з к.т.н. Лоскутовою Т.В.

Апробація результатів роботи. Робота виконана на кафедрі «Металознавства та термічної обробки» Інженерно-фізичного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Основні наукові положення дисертації доповідались і обговорювались на міжнародних конференціях: Науково технічній конференції ІФФ «Сучасні досягнення теорії і практики у металургії і матеріалознавстві» НТУУ «КПІ» - ІФФ, Київ, 2007; Міжнародній конференції студентів та аспірантів «До високих технологій на основі фізико-матеріалознавчих досліджень» НТУУ «КПІ», Київ, 2007; Міжнародній науково-практичній конференції «Теоретичні і експериментальні дослідження в технологіях сучасного матеріалознавства та машинобудування», Луцький державний технічний університет, Луцьк, 2007; Міжнародній науковій конференції «Фізика конденсованих систем та прикладне матеріалознавство» Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2007; Международной конференции «HighMatTech» ИПМ НАНУ, Киев, 2007; Другій міжнародній конференції студентів та аспірантів «До високих технологій на основі фізико-матеріалознавчих досліджень» НТУУ «КПІ», Київ, 2007; Международной конференции «Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы» ИПМ НАНУ, Киев, 2007; Науково-практичній конференції молодих вчених України «Метали: одержання, обробка, застосування» ФТІМС НАНУ, Київ, 2008; Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми машинознавства» Національний авіаційний університет, Київ, 2008; Международной научно-технической конференции «Университетская наука – 2008», Приазовский государственный технический университет, Мариуполь, 2008; Всеукраїнській конференції молодих вчених

«Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» НАНУ, ПМ, НТУУ«КПІ», Київ, 2008; Міжнародній науково-технічній конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах» НТУУ«КПІ», Київ, 2008.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 22 роботи, із них 8 наукових статей, опублікованих у фахових журналах, які входять до списку ВАК України, 2 патенти України на винахід.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота містить вступ, шість розділів, загальні висновки, джерела використаної літератури та додаток. Загальний обсяг роботи – 164 сторінки, у тому числі 81 рисунок, 26 таблиць, 105 використаних джерел.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі показано сучасний стан наукової проблеми створення захисних покриттів, визначені актуальність і доцільність розвитку досліджень в напрямку створення багат шарових дифузійних покриттів. Обґрунтовані наукова новизна, мета, об'єкти й методи дослідження та практичне значення очікуваних у роботі результатів.

Перший розділ містить інформацію про методи отримання покриттів. Розглянуто методи хімічного і фізичного осадження тугоплавких сполук та наведена галузь їх застосування, розглянуто методи хіміко-термічної обробки з властивими їм перевагами та недоліками. Наведено характеристики відомих багатокомпонентних покриттів.

На основі проведеного аналізу літературних джерел для отримання багатокомпонентних покриттів вибрано найбільш економічно доцільний і відносно екологічно чистий метод дифузійної металізації в закритому реакційному просторі у середовищі хлору. Показано перспективність створення та дослідження багатофазових карбідних і оксидних покриттів.

У другому розділі наведені відомості про використані матеріали, методику отримання покриттів, а також методи досліджень, які були використані в ході виконання дисертаційної роботи.

З метою отримання даних щодо властивостей матеріалів із нанесеними покриттями в якості матеріалу основи було обрано тверді сплави ВК8, Т15К6, вуглецеві сталі Сталь20, Сталь45, У8А, У10А та армко- залізо. Основними вимогами до твердих сплавів, які використовуються для різального інструменту, є висока міцність та твердість. Вуглецеві сталі після відповідної термічної обробки використовують для різноманітних деталей в усіх галузях машинобудування. З інструментальних сталей виготовляють різальний, штампувальний інструмент тому вони повинні мати високу твердість та міцність.

Як вихідні реагенти, застосовували порошки титану, хрому, ванадію та активатор чотирихлористий вуглець. Для підвищення вуглецювальної здатності насичуючого середовища в реакційний простір додатково вводили деревне вугілля або на дні камери розміщували графітову вставку.

Покриття наносили в оригінальній установці, розробленій на базі шахтної електропечі опору, процес насичення реалізували в спеціальній герметичній металевій камері.

Рентгеноструктурний аналіз зразків проводили на установці ДРОН УМ-1 у мідному монохроматизованому випромінюванні. Отримані результати обробляли за допомогою програми Powder Cell 2.2. Для визначення хімічного складу покриттів застосовували електронно-зондовий рентгенівський мікроаналізатор Cameca SX-50, скануючий електронний мікроскоп Jeol JSM-6490LV з спектрометром. Мікроструктурні дослідження проводили на мікроскопі NEOPHOT-21 в інтервалі збільшень 200 - 1000 разів. Визначення мікротвердості і товщини отриманих шарів здійснювали на приладі ПМТ-3 шляхом вдавлення алмазної чотиригранної піраміди при навантаженнях 0,2 – 0,5 Н. При визначенні жаростійкості покриттів використовували диференціальний термічний аналіз на дериватографі марки Q- 1500D. Жаростійкість сталей із карбідними та карбооксидними покриттями досліджували в інтервалі температур 20 - 950°C протягом 60 хвилин. Корозійну стійкість карбідних покриттів оцінювали за зміною маси зразків після визначеного часу в хімічно активному середовищі. Для дослідів виготовлялися зразки з попередньо нанесеними покриттями і без покриттів. При визначенні зносостійкості твердих сплавів був використаний метод «зворотного обертання шпинделя». Основою методу є імітація реальних умов різання шляхом виключення безпосередньо самого процесу різання і заміни його тертям за рахунок зміни напрямку обертання шпинделя.

Третій розділ дисертації присвячено дослідженню фізико-хімічних умов процесу дифузійного насичення сталей і твердих сплавів карбідоутворюючими елементами Ti, V, Cr.

Для обґрунтування вибору технологічних параметрів нанесення захисних покриттів у даній роботі проведено аналіз фізико-хімічних умов насичення, який базується на термодинамічному підході і спрямований на теоретичне визначення рівноважного стану реакційного середовища. Для проведення розрахунків використовували пакет прикладних програм «Астра», який дозволяє спрогнозувати утворення тих чи інших фаз у реакційному просторі за заданих умов.

Аналіз теоретичних розрахунків показав, що:

- збільшення відношення атомів метал / хлор супроводжується підвищенням парціального тиску вищих хлоридів. У газовій фазі перебувають хлориди металів, причому при збільшенні температури їх парціальний тиск зростає;
- в конденсованому стані утворюються карбіди металів TiC, Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, VC. Карбіди титану, хрому і ванадію стабільно існують в інтервалі досліджуваних температур;
- у системах за участі кисню і азоту в конденсованому стані в досліджуваному інтервалі температур встановлено наявність оксидів Ti₂O₃, Ti₄O₇, Cr₂O₃, V₂O₃, також можливе утворення нітридів;
- оксиди титану, хрому, ванадію стабільно існують при 600 – 1500 К при відношенні кисню до хлору 1:6, при збільшенні кількості хлору - зменшенні кисню оксиди перехідних металів існують в конденсованому стані в області низьких температур.

Аналіз отриманих результатів показав можливість нанесення карбідних та оксидних покриттів на основі титану, хрому і ванадію на сталі та тверді сплави.

Четвертий розділ містить відомості щодо методики нанесення багатшарових карбідних і карбооксидних покриттів, підбору оптимального складу

вихідних компонентів. Показано можливість отримання багатшарових покриттів методом дифузійної металізації в одному технологічному циклі.

Процес реалізується в герметичній металевій камері (рис.1). У реторту 10 вставляється графітове дно 15 або додається експериментально підібрана кількість вуглевмісної домішки, чашечка 6 з порошком хрому і розміщеними на підвісці зразками 11. В стакан кришки 13, заблокований конусним затвором 14, засипається порошок титану (ванадію) і затвор фіксується в нерухомому стані за допомогою магнітів 1 та 12. Герметичність між кришкою 2 та корпусом 10 забезпечується за допомогою ущільнювального елемента 3. Нагрівання ведеться до температури 1050°C при постійному відкачуванні повітря. Температура в печі контролюється термопарою. При виході на температурний режим припиняється відкачування повітря. Через вакуумний кран 7 у робочий простір вводиться CCl_4 , який, взаємодіючи з порошком хрому, утворює його хлориди.

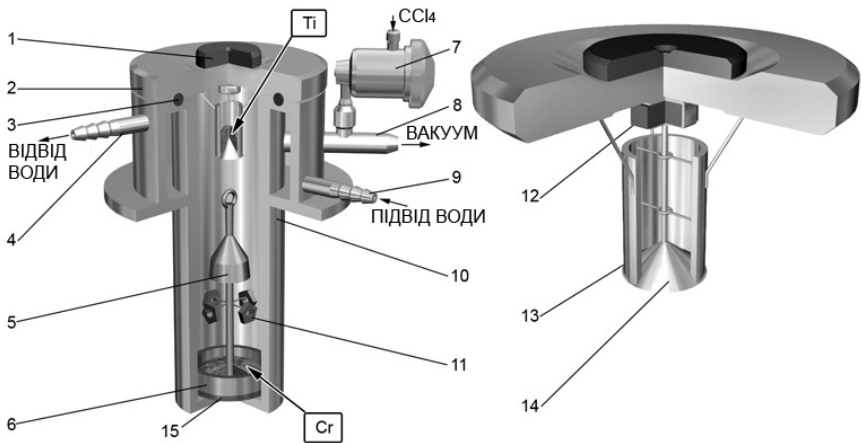


Рис. 1. Удосконалена водоохолоджувана герметична камера (реторта) з магнітним конусним затвором.

Процес хромування триває протягом 2-2,5 годин при температурі насичення. Надалі проводиться повторне введення CCl_4 через вакуумний кран та подача порошку титану (ванадію) із стакана 13 шляхом роз'єднання магнітно-конусного затвора. Порошок титану (ванадію) ізолює хром від реакційного середовища, що приводить до утворення хлоридів титану (ванадію). Процес титанування (ванадіювання) триває протягом 2 годин.

Для реалізації процесу хромо-титано-оксидування на етапі переходу від хромування до титанування в реакційний простір запускалася експериментально підібрана кількість повітря з витримкою 2-10 хв. і подальшим введенням CCl_4 .

Фазовий склад і основні характеристики карбідних покриттів (товщина, мікротвердість, мікрокрихкість та ін.) визначаються температурно - часовими

умовами ведення процесу насичення і кількістю вихідних реагентів. Тому при розробленні нових методів насичення необхідно встановити оптимальні технологічні параметри.

При хромотитануванні кількість вуглевмісної домішки становить 0,03-0,035 кг/м². Витрати чотирохлористого вуглецю на першому етапі хромування становлять 0,7-0,72л/м³, на другому етапі титанування 0,45-0,5л/м³. При хромованадіюванні кількість вуглевмісної домішки – 0,03-0,035 кг/м². Витрати чотирохлористого вуглецю – 0,73-0,75л/м³ при хромуванні та 0,6-0,65 л/м³ при ванадіюванні.

У роботі також проводилися експерименти з отримання комплексних багат шарових покриттів за участі карбідів та оксидів перехідних металів.

Особливістю процесу є те, що на другому етапі насичення у формуванні покриття, разом з титаном і вуглецем, приймає участь кисень. Це призводить до утворення гетерогенної структури. Впливу азоту повітря на формування покриттів не виявлено.

За даними експериментальних досліджень встановлено оптимальну кількість джерела кисню - повітря, яке вводиться в реакційний простір шляхом заповнення камери через вакуумний кран 7 (рис.1). Максимальна товщина покриттів спостерігається в інтервалі 0,5-1 заповнення реакційної камери повітрям. Слід відзначити, що гетерогенні покриття значно товщі, ніж карбідні покриття отримані без участі кисню. Аналіз отриманих даних показав, що ефект збільшення товщини комплексних покриттів особливо значний при обробці твердих сплавів.

П'ятий розділ дисертації присвячений дослідженню фазового та хімічного складу, структури і кінетики росту покриттів. Комплексні карбідні і карбоксидні покриття на основі титану, ванадію та хрому мають різноманітні властивості, які визначаються типом і складом фаз, що утворюються в процесі насичення.

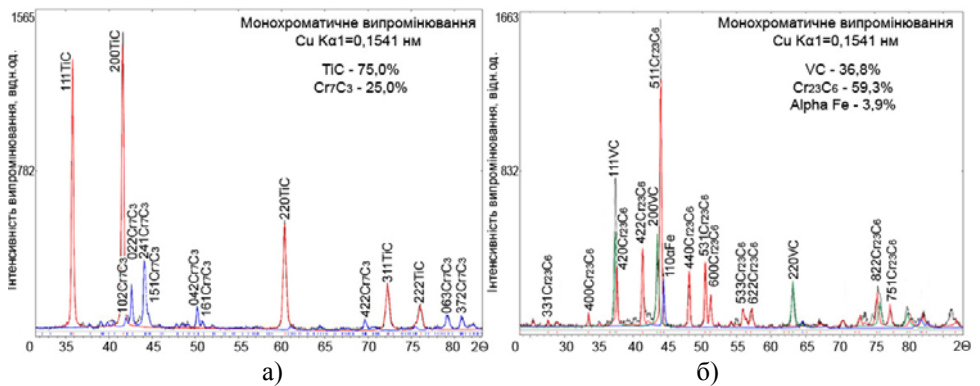


Рис. 2. Дифрактограма поверхні сталі У8А після послідовного хромотитанування (а) та хромованадіювання (б) в одному технологічному циклі; Т=1050°С, тривалість насичення 2год. хромування + 2год. титанування (ванадіювання).

За результатами рентгеноструктурного аналізу покриттів отриманих послідовним хромотитануванням на сталі У8А (рис.2а) спостерігається присутність фаз TiC і Cr₇C₃. На твердих сплавах та низьковуглецевій сталі 20 внаслідок недостатньої кількості вуглецю в основі утворюється карбід хрому Cr₂₃C₆. Для хромованадієвих покриттів (рис.2б) на сталі У8А характерне утворення шарів Cr₂₃C₆ і VC. Параметри кристалічних ґраток відповідних фаз наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Фазовий склад та властивості дифузійних покриттів

Вид обробки, параметри процесу	Матеріал основи	Фазовий склад	Період кристалічної ґратки, нм	Товщина покриття, мкм	Мікро твердість, ГПа
Хромо титанування (Т=1050°C τ=2год.+2год.)	Сталь 20	TiC	a=0,4318	-	-
		Cr ₂₃ C ₆	a=1,0663	-	-
	У8А	TiC	a=0,4328	5,0	34,5
		Cr ₇ C ₃	a=0,6982; b=1,2184 c=0,4510	12,0	16,5
	ВК8	TiC	a=0,4314	3,0	33,5
		Cr ₂₃ C ₆	a=1,0639	7,0	15,0
Хромо ванадіювання (Т=1050°C τ=2год.+2год.)	Сталь 20	VC	a=0,4140	-	-
		Cr ₂₃ C ₆	a=1,0663	-	-
	У8А	VC	a=0,4162	7,5	25,5
		Cr ₂₃ C ₆	a=1,0700	8,5	15,5
	ВК8	VC	a=0,4138	4,0	24,0
		Cr ₂₃ C ₆	a=1,0640	5,0	15,0
Оксихромо титанування (Т=1050°C τ=2год.+2год.)	У8А	Fe ₂ Ti	a=0,4798; c=0,7810	-	1,0
		TiC	a=0,4316	4,5	34,0
		TiO	a=0,4181	17,0	21,0
		Cr ₂₃ C ₆	a=1,0669		
		Me ₂ O ₃	a=0,4981; c=1,3647	4,0	16,5
		Cr ₇ C ₃	a=0,6968; b=1,2176 c=0,4513		
	ВК8	Fe ₂ Ti	a=0,4791; c=0,7805	-	1,0
		TiC	a=0,4310	2,0	33,0
		Cr ₂₃ C ₆	a=1,0639	15,0	19,5
		Me ₂ O ₃	a=0,4997; c=1,3647		
		Cr ₇ C ₃	a=0,7007; b=1,2220 c=0,4530	3,0	16,0

Аналіз результатів досліджень фазового складу покриттів показав, що матеріал основи впливає на формування як фазового складу, так і на параметри кристалічних ґраток отриманих фаз, зі збільшенням вмісту вуглецю в сталях періоди кристалічних ґраток карбідів TiC, VC зростають.

Мікрорентгеноспектральним аналізом хромотитанованої сталі У8А встановлено, що карбід титану, який знаходиться на зовнішньому боці покриття, містить 1,7-2,1%(мас.) заліза і 1,3-1,9%(мас.) хрому.

При хромотитануванні твердого сплаву Т15К6 на поверхні формується покриття з карбиду хрому $Cr_{23}C_6$ і карбиду титану TiC . У карбіді титану TiC розчинено близько 2,22%(мас.) хрому та 1.82%(мас.) кобальту. Джерелом кобальту буде основа, хрому – швидше за все газова фаза, в якій частково залишилися хлориди хрому. У той самий час відбувається легування титаном 1,29%(мас.) карбиду хрому. Дифузія хрому в основу не спостерігається.

Хромованадіювання сталі У8А призводить до утворення пошарової структури з чітко вираженими зонами. Верхній шар містить ванадій і вуглець, що відповідає карбиду ванадію VC , в якому розчинено залізо до 0,5%(мас.). Безпосередньо під ним розташований шар карбиду хрому $Cr_{23}C_6$, у верхній частині якого спостерігаються включення складу: Cr -68,50%(мас.), Fe -14,04%(мас.), V -17,46%(мас.). В карбіді хрому розчиняється 9,9%(мас.) заліза, до того ж спостерігається незначний вміст хрому та ванадію в перехідній зоні Cr -2,6%(мас.), V -1,3%(мас.).

Був проведений мікрорентгеноспектральний аналіз оксихромотитанованого твердого сплаву ВК8 (рис.3).

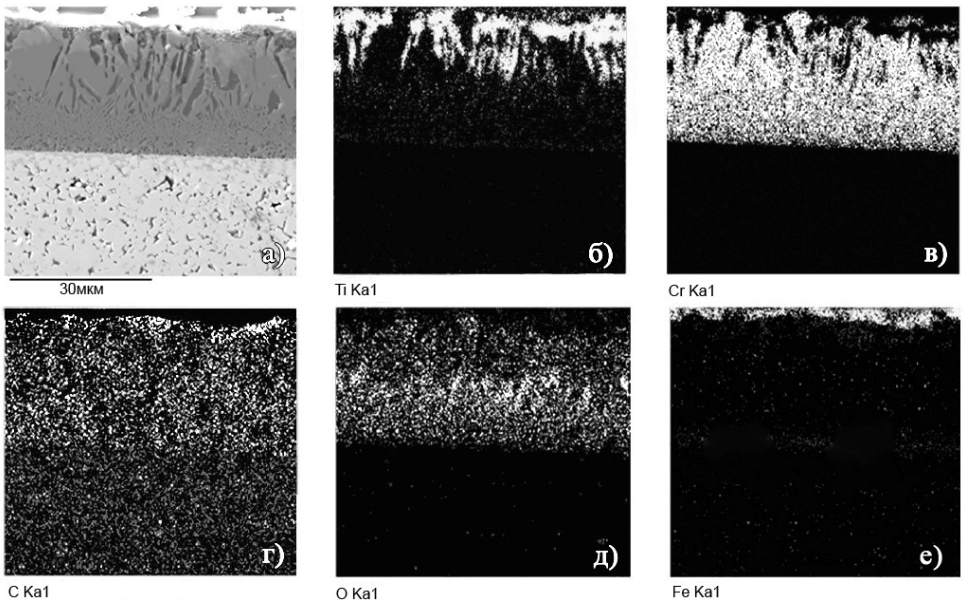


Рис. 3. Мікроструктура твердого сплаву ВК8 після оксихромотитанування при $T=1050^{\circ}C$, тривалості насичення 2год. хромування + 2год. титанування; а- у відбитих електронах; б,в,г,д,е- розподіл елементів по площині шліфа (у характеристичному рентгенівському випромінюванні).

У карбоксидних покриттях на сплаві ВК8, за даними рентгеноструктурного та металографічного аналізів, виявлена складна гетерогенна структура з добре вираженими зонами окремих складових: карбідів і оксидів насичуючих металів.

Розподіл елементів у покриттях та основі можна визначити за їх характеристичним рентгеновським випромінюванням (рис.3 б-е). Максимальна концентрація титану має місце на поверхні покриття, що відповідає фазі TiC. Центральна зона покриття збагачена киснем, який разом із вуглецем і хромом утворює складний карбоксид Me_2O_3 .

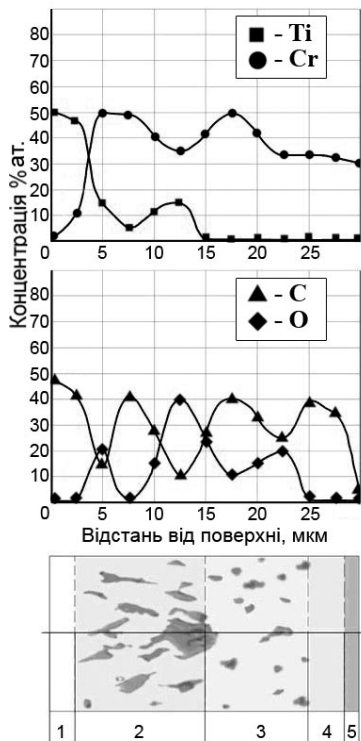


Рис. 4. Розподіл елементів по товщині оксихромотитанового покриття на сталі У8А; $T=1050^{\circ}C, \tau=2\text{год.}+2\text{год.}$ Зона: 1-TiC; 2,3 - $Cr_{23}C_6+(Cr,Ti)_2O_3$; 4- Cr_7C_3 ; 5- основа

За результатами досліджень були побудовані залежності розподілу окремих фаз та елементів по товщині покриття на сталі У8А (рис. 4). Оксихромотитанові покриття можна розділити на декілька зон. У першій зоні спостерігається максимальний вміст титану і вуглецю, що відповідає фазі TiC. Друга зона має структуру до складу якої входять карбіди хрому $Cr_{23}C_6$ і оксид металів Ti та Cr. Структура зони 3 схожа зі структурою зони 2, але розміри оксидних складових в ній значно менші. У четвертій зоні за даними рентгеноструктурного аналізу знаходиться карбід хрому Cr_7C_3 .

Структури оксихромотитанових покриттів на твердому сплаві ВК8 і на сталі У8А відрізняються в незначній мірі. В центральній зоні покриття також знаходяться оксидні включення, вміст титану і хрому в яких, за даними рентгеноспектрального аналізу, приблизно однаковий. Це дає можливість ідентифікувати цю складову як оксид $(Cr,Ti)_2O_3$. Слід зазначити, що в покриттях на твердих сплавах спостерігається більш чітко виражена зона дисперсних оксидних включень, під якою розташований шар Cr_7C_3 (рис. 3).

Комплексне послідовне дифузійне насичення двома карбідоутворюючими елементами в одному технологічному циклі формує пошарову структуру (рис. 5). При послідовному дифузійному хромотитануванні в одному технологічному циклі формується покриття, яке складається з шару карбіду хрому, що прилягає до основи і шару карбіду титану, який знаходиться зовні (рис. 5а).

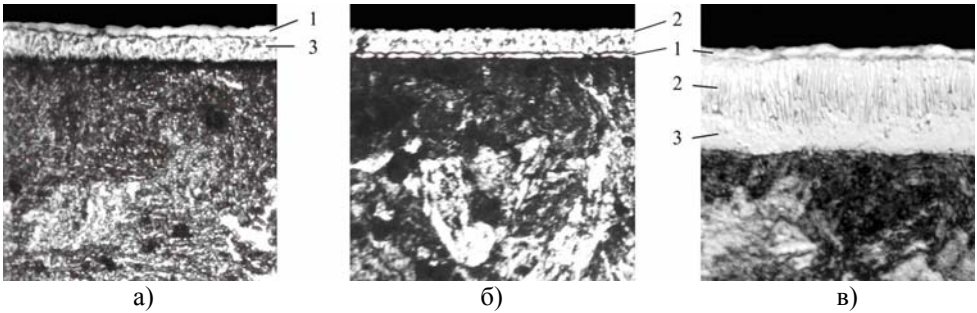


Рис. 5. Мікроструктура дифузійних двокомпонентних покриттів на сталі У8А: (а) - хромотитанування $T=1050^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2\text{год}+1\text{год}$. (х 250); (б) - титанохромування $T=1050^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2\text{год}+2\text{год}$ (х 250); (в) - хромотитанування $T=1050^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3\text{год}+1\text{год}$ (х 1000); 1 - карбід титану TiC ; 2 - карбід хрому Cr_{23}C_6 , 3 - карбід хрому Cr_7C_3 .

На сталі У8А (рис. 5в) після насичення хромом протягом 3 годин і титаном протягом 1 години при температурі 1050°C утворюється карбідне покриття загальною товщиною близько 20 мкм. Причому зона карбідів хрому складається з двох шарів - Cr_7C_3 і Cr_{23}C_6 .

Послідовне хромованадіювання проводили при температурі 1050°C і часу витримки 2 години хромування і 2 години ванадіювання. Загальна товщина хромованадієвого шару на сталі 45 становить 12,0-14,0 мкм, а на сталі У8А 15-17 мкм.

У роботі показано, що залежність товщини покриттів від тривалості насичення близька до параболічної (рис. 6), це підтверджує дифузійний характер процесів при ХТО.

У перші години насичення спостерігається максимальна швидкість росту покриттів, яка в подальшому поступово дещо зменшується. Такі зміни в кінетиці росту обумовлені впливом швидкості дифузії вуглецю в основі до покриття і через покриття до границі розділу з насичуючим середовищем.

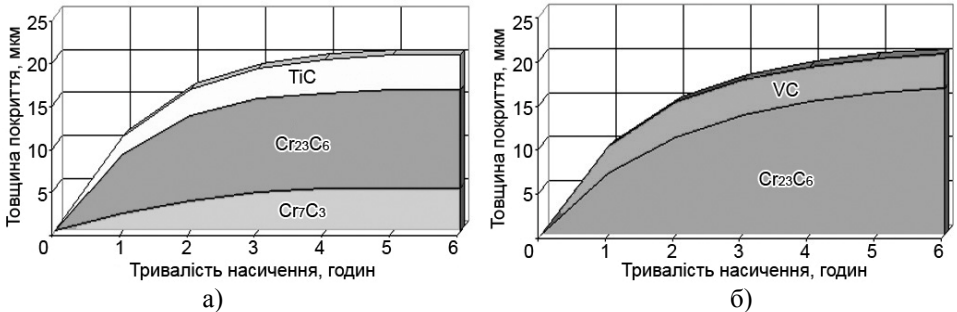


Рис. 6. Вплив часу насичення на товщину карбідного покриття на сталі У8А: а-хромотитанування; б-хромованадіювання; $T=1050^{\circ}\text{C}$.

На основі проведених досліджень запропоновано механізм формування карбооксидного покриття, який складається з наступних етапів: хромування сталей та твердих сплавів з утворенням шару, який складається з карбідів хрому $\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, окислення шару карбиду хрому Cr_{23}C_6 з утворенням оксидів Cr_2O_3 , титанування в процесі якого з поверхні утворюється карбід титану, а оксид легується титаном із утворенням $(\text{Cr},\text{Ti})_2\text{O}_3$.

Шостий розділ містить відомості щодо властивостей отриманих покриттів на сталях та твердих сплавах.

Захисні карбідні та карбооксидні покриття дозволяють підвищити комплекс властивостей сталей та твердих сплавів. Відмінною рисою отриманих захисних покриттів на основі карбідів перехідних металів є висока мікротвердість, абсолютне значення якої визначається типом і складом утворених фаз (табл.1). Найбільш раціональні, як для сталей, так і для твердих сплавів, є карбооксидні покриття, які забезпечують поступове зменшення мікротвердості від поверхні до основи.

Працездатність деталей машин та інструмента з захисними покриттями залежить значною мірою від жаростійкості покриття, яка є однією з найважливіших фізико-хімічних характеристик. Результати отримані при дослідженні жаростійкості сталевих зразків із покриттями після титанування та послідовного хромотитанування показали, що на кривих ДТА протягом часу спостерігається наявність двох піків при температурах 642°C і 915°C . Перший відповідає поліморфному перетворенню TiO_2 (α -анатаз) \rightarrow TiO_2 (β -анатаз), другий - TiO_2 (β -анатаз) \rightarrow TiO_2 (рутил), які супроводжуються поглинанням тепла (рис.7).

Однокомпонентні покриття на основі карбиду титану мають жаростійкість нижчу, ніж комплексні. На кривих зміни маси (ТГ) та швидкості зміни маси (ДТГ) зразків сталі У8А після титанування при температурі 660°C починається інтенсивне окислення (рис.7а). Покриття, одержані послідовним насиченням хромом і титаном (рис.7б), незначно окислюються в інтервалі температур $760 - 780^\circ\text{C}$.

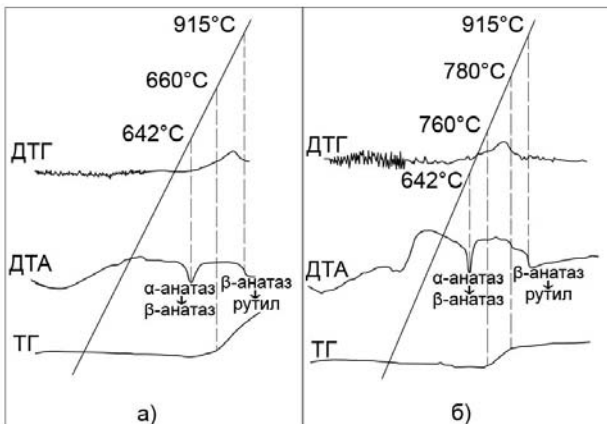


Рис. 7. Криві зміни маси (ТГ), швидкості зміни маси (ДТГ) та зміни вмісту тепла (ДТА) при окисленні впродовж 1 години зразків з сталі У8А з покриттями, отриманими при титануванні (а) та послідовному хромотитануванні (б)

У роботі досліджено вплив карбідних покриттів на корозійну поведінку сталей. Корозійні властивості карбідних шарів залежать від складу і структури

покриття, а також значною мірою від корозійного середовища. Встановлено, що при нанесенні на поверхню сталі У8А двокомпонентного покриття Cr - Ti корозійна стійкість збільшується в 7,4 рази, карбіду титану 1,7 рази, карбіду хрому 3,9 рази. Таким чином, двокомпонентні титано-хромові покриття мають більшу корозійну стійкість, ніж однокомпонентні. При цьому найбільший вплив на гальмування корозії мають хромові покриття. Зіставлення захисних властивостей двокомпонентних шарів показало, що при корозії в морській воді і в 10% HCl хромованадієве покриття має більші захисні властивості, ніж хромотитанове, але поступається йому в таких кислотах, як 10% H₂SO₄ і 10% HNO₃. Це пов'язано з різною корозійною стійкістю в названих середовищах відповідних карбідів перехідних металів.

Було досліджено зносостійкість і експлуатаційні властивості твердих сплавів із захисними покриттями. Зносостійкість різального інструмента є однією з його найважливіших характеристик.

Як методику визначення трибологічних характеристик було запропоновано метод «зворотного обертання шпинделя». У роботі було проведено випробування твердого сплаву Т15К6 з комплексними покриттями на основі карбідів титану, хрому, ванадію і оксикарбідними покриттями.

Порівняння проводили з твердосплавними пластинами тієї ж партії без покриття. Режими випробування підбирались так, щоб вони імітували процес різання для чистової обробки. Випробування проводили при різних швидкостях різання в діапазоні від 1,6 до 3,2 м/с, а також при різному навантаженні. Контактні навантаження, які виникали на задній поверхні різального інструмента, знаходилися в діапазоні 10-80 МПа. Час випробувань в усіх випадках був однаковий і становив 60 секунд. На рисунку 8 наведено графік залежності величини зносу випробуваних різальних матеріалів від контактного навантаження, яке виникає на задній поверхні різального інструмента.

Аналіз наведених результатів показав, що найкращу зносостійкість мають твердосплавні пластини з гетерогенними карбооксидними покриттями.

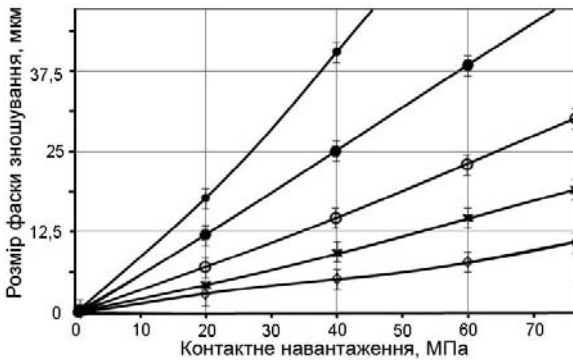


Рис. 8. Вплив навантаження на зносостійкість покриттів на твердому сплаві Т15К6; швидкість ковзання 3,2 м/с час випробування 60с.

- - без покриття;
- - PVD(Al₂O₃+TiN+TiC);
- - Cr_xC_y+VC;
- ◇ - Cr_xC_y+Me₂O₃+TiC;
- x - Cr_xC_y+TiC

У роботі були проведені стійкісні випробування пластин з покриттями, результати яких наведені в таблиці 2.

Коефіцієнт збільшення стійкості визначали як відношення часу стійкості пластин з покриттями до часу стійкості без покриттів. За період випробувань вибирали час до утворення лунки зносу по заданій поверхні 0,7мм. Випробування проводили при повздовжньому точінні заготовок, виготовлених зі сталей різних класів і міді. Істотний вплив на стійкість багатограничних пластин має фазовий склад карбідних покриттів.

Таблиця 2

Вплив захисних покриттів на стійкість різальних пластин T15K6 при точінні

Вид ХТО, температура, °С, час обробки, годин	Оброблюваний матеріал	Режим різання			Коефіцієнт збільшення стійкості
		швидкість V, м/с	подача S, мм/об	глибина t, мм	
Хромо- титанування 1050, 4	06X28МДТ	8,0	1,277	1,5	4,0
	40X13	2,5	0,434	1,0	2,5
	Мідь М1	3,30	0,045	1,0	2,5
Оксихромо- титанування 1050, 4	06X28МДТ	8,0	1,277	1,5	4,5
	40X13	2,5	0,434	1,0	3,0
	Мідь М1	3,30	0,045	1,0	2,6

ВИСНОВКИ

В дисертації викладені результати досліджень, які були отримані при вирішенні науково-технічної задачі створення багатошарових карбідних та карбооксидних гетерогенних покриттів, вивченні їх структури і властивостей, у створенні технології багатокомпонентного дифузійного насичення сталей та твердих сплавів карбідоутворюючими елементами та киснем в одному технологічному циклі.

1. Дослідження фізико-хімічних умов отримання карбідних і карбооксидних покриттів у закритому реакційному просторі за умов зниженого тиску показали, що для систем Ti-C-Cl, V-C-Cl, Cr-C-Cl збільшення вмісту металів супроводжується підвищенням парціального тиску вищих хлоридів металів. При підвищенні температури процесу парціальний тиск хлоридів зростає. У конденсованому стані в інтервалі температур 600-1500К вірогідне існування карбідів металів TiC, Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, VC, в системах за участі кисню і азоту в конденсованому стані спостерігається наявність оксидів Ti₂O₃, Ti₄O₇, Cr₂O₃, V₂O₃. Оксиди титану, хрому, ванадію стабільно існують в інтервалі температур 600 – 1500 К при відношенні кисню до хлору 1:6, зменшення кількості кисню призводить до стабільного існування оксидів лише в області низьких температур.

2. Вперше при визначенні фазового і хімічного складів, структури та особливостей формування комплексних покриттів:

- встановлено, що при хромотитануванні вуглецевих сталей 45 і У8А на поверхні утворюється карбідне покриття з шарів карбідів $\text{Cr}_7\text{C}_3, \text{Cr}_{23}\text{C}_6, \text{TiC}$; за аналогічних температурно-часових умов насичення на сталі 20 та твердих сплавах Т15К6 і ВК8 дифузійний шар складається з карбідів $\text{Cr}_{23}\text{C}_6, \text{TiC}$. Дифузійні шари, отримані хромованадіюванням, складаються з карбіду хрому Cr_{23}C_6 і карбіду ванадію VC ;
- вперше показано, що на поверхні карбооксидних покриттів знаходиться шар карбіду титану TiC , під яким розташована зона, яка складається з карбіду хрому Cr_{23}C_6 і оксиду Me_2O_3 , безпосередньо під нею знаходиться шар Cr_7C_3 , що межує з основою;
- підтверджено, що елементи основи розчиняються в покриттях, а елементи покриття в основі. Розчинність заліза в карбіді титану досягає 1,9%(мас.), у карбіді хрому Cr_{23}C_6 20,0%(мас.), у карбіді ванадію 0,5%(мас.);
- визначено, що оксиди в комплексному покритті містять титан і хром, що дає можливість ідентифікувати оксидну фазу як $(\text{Cr}, \text{Ti})_2\text{O}_3$;
- мікроструктура карбооксидних покриттів гетерогенна і складається з карбідів хрому та титану і оксиду $(\text{Cr}, \text{Ti})_2\text{O}_3$. Встановлено, що оксиди мають витягнуту форму і орієнтовані перпендикулярно до границі розділу покриття-основа. Їх довжина коливається в інтервалі 6-15мкм, а ширина 2-3мкм. Ближче до основи оксидні включення мають рівнісну форму і розміри до 1мкм;
- досліджено кінетику росту карбідних покриттів, які формуються при комплексному насиченні сталей і твердих сплавів. При прийнятих умовах залежність товщини покриттів від часу насичення має параболічний характер. За збільшенням товщини на сталях і твердих сплавах покриття можна розташувати в такий ряд: $\text{VC} \rightarrow \text{TiC} \rightarrow (\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_{23}\text{C}_6) \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{VC} \rightarrow (\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_{23}\text{C}_6) + \text{TiC} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + (\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Me}_2\text{O}_3) + \text{TiC}$;
- запропоновані раціональні температурно-часові параметри процесів комплексного багатокomпонентного насичення сталей і твердих сплавів;

3. На основі проведених досліджень запропоновано механізм формування карбооксидного покриття, який складається з наступних етапів: хромування сталей та твердих сплавів з утворенням шару з карбідів хрому $\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, окислення шару карбіду хрому Cr_{23}C_6 з утворенням оксидів Cr_2O_3 , титанування в процесі якого утворюються карбід титану TiC і оксид $(\text{Cr}, \text{Ti})_2\text{O}_3$. Можна вважати, що значна товщина комплексних покриттів зумовлена присутністю оксидів у структурі покриття в кількості 30-40%.

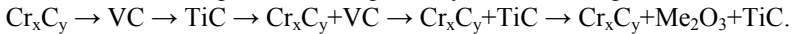
4. Розподіл мікротвердості по товщині багатшарових покриттів характеризується поступовим її зменшенням від поверхні до основи. Так, мікротвердість карбіду титану TiC в оксихромотитановому покритті становить 34,0-33,0ГПа, центральної зони – 21,0-19,5ГПа, карбіду хрому Cr_7C_3 – 16,5-16,0ГПа.

5. Показано, що дифузійні комплексні хромотитанові покриття на вуглецевих сталях мають достатню жаростійкість до температури 760°C. Це дозволяє проводити термічну обробку великої групи інструментальних сталей з даним типом покриттів без застосування захисних атмосфер.

6. Корозійна стійкість сталей з хромотитановими і хромованадієвими покриттями вища, ніж корозійна стійкість сталей без покриттів. Визначено, що для морської води і 10% розчину HCl краще зарекомендували себе багатшарові

покриття $\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{VC}$, коефіцієнт підвищення стійкості для яких на сталі 45 становить 6,1 і 97,2 відповідно. У 10% розчині H_2SO_4 і 10% HNO_3 кращі показники має покриття $\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{TiC}$, коефіцієнт підвищення стійкості для яких становить 31,1 і 85,6 відповідно.

7. Встановлено зносостійкість в умовах тертя ковзання без змащування непереточуваних твёрдосплавних пластин з комплексними дифузійними карбідними покриттями. Показано, що твёрді сплави з комплексними покриттями мають зносостійкість вищу в 2-6 разів у порівнянні з вихідними. За збільшенням зносостійкості покриття можна розташувати в такий ряд:



В умовах повздовжнього різання сталей карбідні покриття підвищують експлуатаційні властивості багатограних твёрдосплавних пластин з механічним кріпленням. При хромованадіюванні коефіцієнт збільшення стійкості становить 1,3 - 3,5, при хромотитануванні 2,5 - 4,0 і оксихромотитануванні 4,5-6,0 разів.

8. Розроблено новий спосіб і конструкцію реакційної камери для отримання комплексних багаточарових покриттів в одному технологічному циклі.

Отримано Патенти України №35217, №30450.

Розроблені способи дозволяють отримати карбідні і карбооксидні багаточарові покриття на сталях і твёрдих сплавах.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Дегула А.І. Будова та зносостійкість карбідних та нітридних покриттів титану, ванадію та хрому на сталі У8А / А.І. Дегула, Н.А. Курило, В.Г. Хижняк // Наукові нотатки: міжвузівський збірник. Випуск №20.- Луцьк, -2007. - С.130-133.

Здобувачем досліджено структуру, мікротвёрдість карбідних покриттів на сталі У8А.

2. Хижняк В.Г. Будова та зносостійкість покриттів за участю титану та хрому на твёрдих сплавах ВК8 та Т15К6 / В.Г. Хижняк, А.І. Дегула, М.В. Карпець // Проблеми тертя та зношування: науково-технічний збірник.- №48. -Київ, -2007. -С. 169-174.

Здобувачем отримані зносостійкі покриття за участю титану та хрому на твёрдих сплавах і досліджено їх структуру та зносостійкість.

3. Сігова В.І. Термодинамічні умови отримання комплексних покриттів / В.І. Сігова, В.Г. Хижняк, А.І. Дегула // Вісник СумДУ. Технічні науки.-2007.- №2.-С. 63-67.

Здобувачем проведені теоретичні розрахунки процесу дифузійної металізації. Проаналізована залежність вмісту конденсованої фази та парціального тиску газової фази від температури.

4. Хижняк В.Г. Хімізм і термодинаміка процесу титанохромування сталей / В.Г. Хижняк, Т.В. Лоскутова, М.М. Бобіна, А.І. Дегула // Наукові вісті. НТУУ «КПІ». -2008.- №1(57). -С.71-75.

Здобувачем проведені теоретичні розрахунки термодинамічних систем за участю титану і хрому в інтервалі температур 500-1500К.

5. Хижняк В.Г. Диффузионные комплексные покрытия с добавкой титана на твёрдых сплавах ВК8 и Т15К6 / В.Г. Хижняк, Ю.М. Помарин, А.І. Дегула, О.Д. Смиян // Современная электрометаллургия. –Київ.- 2008.- №2(91). -С. 52-55.

Здобувачем отримано комплексні покриття на твердих сплавах, досліджено їх фазовий склад, структуру, мікротвердість .

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

Здобувачем досліджено структуру, фазовий та хімічний склад, мікротвердість поверхневих зон сталі ШХ15 після хіміко–термічної обробки.

7. Хижняк В.Г. Титанохромовання твердого сплаву ВК8 за умов зниженого тиску в середовищі хлору / В.Г. Хижняк, А.І. Дегула, Т.В. Лоскутова // Металознавство та обробка металів. –Київ.-2008.- №4. -С. 36-40.

Здобувачем запропоновано оптимальний технологічний режим отримання зносостійких покриттів, визначені фізико-хімічні умови їх формування та експлуатаційні властивості.

8. Дегула А.І. Гетерогенні оксикарбідні покриття за участю титану та хрому на сталі У8А та твердому сплаві ВК8 / А.І. Дегула, В.Г. Хижняк, Т.В. Лоскутова, Д.В. Лесечко // Вісник СумДУ. Технічні науки. -2009.- №1. -С. 119-123.

Здобувачем отримано комплексні оксикарбідні гетерогенні покриття, досліджено їх структуру, фазовий та хімічний склад.

9. Пат. 30450 Україна , МПК' С 23 С 12/00. Реакційна камера для нанесення дифузійних покриттів / Т.В.Лоскутова, М.М. Бобіна, В.Г. Хижняк, І.С. Погребова, А.І. Дегула, А.Б. Бобін, Т.М. Згурський.- № 200712422; заявник та патентовласник НТУУ “КПІ”; под. 08.11.2007р.; опубл. 25.02.2008 р., Бюл. №4.

Здобувачем взято участь у обговоренні шляхів удосконалення обладнання для нанесення дифузійних покриттів, проведено випробовування нової реакційної камери.

10. Пат. 35217 Україна , МПК' С 23 С 12/00. Спосіб нанесення титанохромового покриття / В.Г. Хижняк, М.М. Бобіна, А.Б. Бобін, Т.В.Лоскутова, І.С. Погребова, А.І. Дегула, М.В. Аршук, О.М. Обернієнко.- № 200803926; заявник та патентовласник НТУУ “КПІ”; под. 28.03.2008р.; опубл. 10.09.2008 р., Бюл. №17.

Здобувачем проаналізовано літературні дані щодо отримання титанохромових покриттів, експериментально підтверджено переваги нового способу насичення.

11. Дегула А.І. Карбідні та нітридні покриття титана та хрому / Н.А.Курило, М.М.Шахрайчук: міжнародна конференція студентів та аспірантів [«До нових технологій на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень»], (24- 26 квітня 2007р.). –Київ: НТУУ “КПІ”, ІФФ. -С. 68.

Здобувачем проведено дослідження структури та складу карбідних покриттів титану та хрому на сталях та твердих сплавах.

12. Khijnyak V.G. Diffusive complex coverages with participation titan and chrome on the hard alloys of ВК8 and Т15К6 / V.G. Khijnyak, A.I. Degula, S.M. Chernega // International scientific conference. - Bulgaria, Gabrovo 2007. -P. 72-76.

Здобувачем досліджено структуру, фазовий склад та властивості покриттів.

13. Хижняк В.Г. Будова та зносостійкість карбідних та нітридних покриттів / В.Г.Хижняк, А.І.Дегула: міжнародна наукова конференція [«Фізика конденсованих систем та прикладне матеріалознавство»], (11-13 жовтня 2007р.). –Львів: Національний університет «Львівська політехніка». -С. 75

Здобувачем проведено дослідження будови та характеристик карбідних та нітридних покриттів.

14. Хижняк В.Г. Комплексное насыщение углеродистых сталей хромом и титаном в одном технологическом цикле / В.Г.Хижняк, А.І.Дегула, Я.В.Зауличный: международная конференция [«High Mat Tech»], (15-19 октября 2007г.). –Киев: ИПМ НАНУ. -С. 372

Здобувачем визначені особливості отримання комплексних хромотитанових покриттів в одному технологічному циклі та досліджено їх будову.

15. Дегула А.І. Будова та зносостійкість покриттів за участю титану та хрому на твердих сплавах ВК8 та Т15К6 / А.І. Дегула, І.С. Семененко: Друга міжнародна конференція студентів та аспірантів [«До високих технологій на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень»], (11-13 грудня 2007р.). –Київ: НТУУ «КПІ», ІФФ. -С. 18

Здобувачем проведені випробування на зносостійкість твердих сплавів з покриттями на основі карбідів хрому і титану.

16. Хижняк В.Г. Проблеми впровадження спеціальних дисциплін для спеціальності металознавства / В.Г. Хижняк, М.М. Бобіна, Т.В. Лоскутова, А.Б. Бобін, А.І. Дегула, Н.А. Курило: VII міжнародна науково- методична конференція [«Сучасний український університет: теорія і практика впровадження інноваційних технологій»], (22 – 24 квітня 2008 р.). –Суми: СумДУ. –С. 96-97

Здобувачем проаналізовані основні питання та дані рекомендації по впровадженню спеціальних дисциплін для спеціальності металознавства.

17. Лоскутова Т.В. Фазовий состав покрытий полученных при насыщении сталей хромом и титаном / Т.В. Лоскутова, В.Г. Хижняк, А.І. Дегула, М.Н. Бобина, Я.В. Зауличный: международная конференция [«Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы»], (27-29 мая 2008г.). –Киев: ИПМ НАНУ. -С. 194

Здобувачем проведені експерименти по отриманню покриттів на основі карбідів хрому і титану, визначені раціональні технологічні параметри ведення процесу насичення.

18. Дегула А.І. Структура та властивості карбідних покриттів / А.І.Дегула : науково-практична конференція молодих вчених України [«Метали: одержання, обробка, застосування»], (28-29 травня 2008р.). –Київ: Фізико-технологічний інститут металів та сплавів. -С. 75

Здобувачем досліджено структуру та властивості карбідних покриттів.

19. Лоскутова Т.В. Підвищення жаростійкості сталі У8А дифузійним хромуванням / Т.В. Лоскутова, А.І. Дегула, О.М. Обернієнко : науково-практична конференція молодих вчених України [«Метали: одержання, обробка, застосування»], (28-29 травня 2008р.). –Київ: Фізико-технологічний інститут металів та сплавів. -С. 79-80

Здобувачем досліджено структуру та властивості карбідних покриттів на сталі У8А.

20. Хижняк В.Г. Експлуатаційні властивості твердих сплавів ВК8 та Т5К10 з комплексними карбонітридними покриттями за участю титану / В.Г. Хижняк, А.І.Дегула, Н.А. Курило,; международная научно-техническая конференция [«Университетская наука – 2008»], (2008 р.). Маріуполь: ПГТУ. –С. 241-243

Здобувачем досліджені властивості пластин ВК8 з комплексними покриттями за участю титану в умовах експлуатації.

21. Хижняк В.Г. Використання твердих сплавів з карбонітридними покриттями на основі перехідних металів IV- VI груп / В.Г. Хижняк, А.І. Дегула, Н.А. Курило, М.М. Шахрайчук: міжнародна науково - технічна конференція Присвячена 110-річчю заснування НТУУ “КПІ” [«Матеріали для роботи в екстремальних умовах»], (30- 31 жовтня 2008 р.). –Київ: НТУУ «КПІ», ІФФ. –С. 112-114

Здобувач проаналізував можливі області використання твердих сплавів з карбонітридними покриттями на основі перехідних металів IV- VI груп.

22. Курило Н.А. Дифузійне азотохромовання твердого сплаву ВК8 / Н.А. Курило, А.І. Дегула, М.М. Шахрайчук: всеукраїнська конференція молодих вчених [«Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології»], (12-14 листопада 2008 р.). - Київ. –С. 123

Здобувач досліджував мікроструктуру, характеристики та властивості твердого сплаву ВК8 після азотохромовання.

АНОТАЦІЯ

Дегула А.І. Підвищення властивостей сталей і твердих сплавів нанесенням багатошарових карбідних та карбооксидних дифузійних покриттів на основі титану, ванадію і хрому. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.01 – металознавство і термічна обробка металів. Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ, 2010.

Дисертація присвячена вирішенню науково-технічної задачі зі створення нових комплексних багатошарових захисних покриттів на основі карбідів і оксидів перехідних металів IV-VI груп періодичної системи шляхом послідовного дифузійного насичення в одному технологічному циклі.

Вивчені особливості формування структури і властивості багатокомпонентних карбідних і карбооксидних захисних покриттів, встановлені раціональні параметри проведення процесу дифузійного багатокомпонентного насичення в одному технологічному циклі, визначено оптимальний хімічний і фазовий склад, структура, товщина та експлуатаційні властивості покриттів.

Запропоновано механізм формування карбооксидного покриття. Розроблені нова технологія і конструкція реакційної камери для отримання комплексних багатошарових покриттів в одному технологічному циклі.

Ключові слова: карбіди, карбооксиди, дифузія, захисні покриття, насичення, сталі, тверді сплави, структура, властивості, фазовий склад, дифузійна металізація, титан, ванадій, хром.

АННОТАЦИЯ

Дегула А.И. Повышение свойств сталей и твердых сплавов нанесением многослойных карбидных и карбооксидных диффузионных покрытий на основе титана, ванадия и хрома. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – металловедение и термическая обработка металлов. Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Киев, 2010.

Диссертация посвящена решению научно-технической задачи по созданию новых комплексных многослойных защитных покрытий на основе карбидов и оксидов переходных металлов IV-VI групп периодической системы путем последовательного диффузионного насыщения в одном технологическом цикле.

Выбор рационального типа покрытия определяется условиями эксплуатации определенного изделия. При этом необходимо учитывать следующие свойства и характеристики материала основы и покрытия: прочность, твердость, коэффициент термического расширения, жаропрочность и др. В то же время свойства покрытия определяются фазовым составом, свойствами и порядком расположения отдельных слоев. В промышленности существует большое множество методов по нанесению на изделия разнообразных покрытий. Каждый из них, имея определенные особенности, обеспечивает получение покрытий, которые различаются составом, структурой, плотностью, адгезией с основой и другими свойствами. Следует обратить внимание на то, что диффузионные покрытия в отличие от покрытий, полученных другими методами, характеризуются высоким комплексом свойств, стабильностью результатов, хорошей адгезией с основой за счет значительного проникновения насыщающих элементов в основу.

Изучены особенности формирования структуры и свойства многокомпонентных карбидных и карбооксидных защитных покрытий, установлены рациональные параметры проведения процесса диффузионного многокомпонентного насыщения в одном технологическом цикле, определены оптимальные химический и фазовый составы, структура, толщина и эксплуатационные свойства покрытий.

Установлено, что при хромититанировании углеродистых сталей 45 и У8А на поверхности образуется карбидное покрытие $\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{TiC}$, а на низкоуглеродистой стали 20 и твердых сплавах Т15К6 и ВК8 диффузионный слой состоит из карбидов $\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{TiC}$. Диффузионные слои, полученные хромованадированием, состоят из карбида хрома Cr_{23}C_6 и карбида ванадия VC. Подтверждено, что элементы основы диффундируют в покрытие. Растворимость железа в карбиде титана достигает 1,9%(масс.), в карбиде хрома Cr_{23}C_6 20,0%(масс.). Определен химический состав карбидных и карбооксидных покрытий.

Предложен механизм формирования карбооксидного покрытия, который состоит из этапов: хромирования сталей и твердых сплавов с образованием слоя, состоящего из карбидов хрома $\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, окисления слоя карбида хрома Cr_{23}C_6 с образованием окислов Cr_2O_3 , титанирования в процессе которого на поверхности образуется карбид титана, а оксид легируется титаном с образованием $(\text{Cr}, \text{Ti})_2\text{O}_3$.

Разработаны новая технология и конструкция реакционной камеры для получения комплексных многослойных покрытий в одном технологическом цикле. Разработанные способы позволяют получить карбидные и карбооксидные многослойные покрытия на сталях и твердых сплавах.

Установлено, что распределение микротвердости по толщине покрытия наиболее рациональным является для карбооксидных слоев. Это предопределено постепенным уменьшением микротвердости от поверхности покрытия к основе. Микротвердость карбида титана TiC составляет 34,0-33,0ГПа, центральной гетерогенной зоны 21,0-19,5ГПа, карбида хрома Cr₇C₃ 16,5-16,0ГПа.

Показано, что твердые сплавы с комплексными покрытиями имеют значительно высшую износостойкость по сравнению с исходными. По увеличению износостойкости покрытия можно расположить в следующий ряд:

$CrxCy \rightarrow VC \rightarrow TiC \rightarrow CrxCy+VC \rightarrow CrxCy+TiC \rightarrow CrxCy+Me_2O_3+TiC$.

Ключевые слова: карбиды, карбооксиды, диффузия, защитные покрытия, насыщение, стали, твердые сплавы, структура, свойства, фазовый состав, диффузионная металлизация, титан, ванадий, хром.

ANNOTATION

Degula A.I. The increase of steels and carboloies properties after laying on multi-layered carbidic and carboxidic diffusive coverages based on titan, vanadium and chrome. - Manuscript.

Dissertation on rewarding of the scientific degree of Candidate of engineering science on speciality 05.16.01 - physical metallurgy and heat treatment of metals. The National technical university of Ukraine «Kyiv polytechnic institute», Kyiv, 2010.

Dissertation is devoted to the solution of scientific and technical problem on finding of the new complex multi-layered sheeting based on Carbides and Oxides of transitional metals of groups IV-VI of the periodic system by a successive diffusive satiation in one technological loop.

Features of forming of the structure and the properties of the multicomponent carbidic and carboxidic sheeting are studied, the rational parameters of leadthrough of process of diffusive multicomponent satiation in one technological loop are set, the optimum chemical and phase compositions, structure, thickness and operating properties of coverages are determined.

The mechanism of carboxidic coverage forming is offered. New technology and construction of reactionary chamber is developed for the receiving of the complex multi-layered coverages in one technological loop.

Keywords: carbid, carboxid, diffusion, sheeting, satiation, steels, carboloies, structure, properties, phase composition, diffusive metallization, titan, vanadium, chrome.

Підписано
до друку 03.11.2010
Обл.-вид. арк 0,9
Ум. друк. арк. 1,1.

Формат 60x90/16
Тираж 100 пр.
Замовлення №1346

Папір ксероксний
Гарнітура Times New
Roman Суг.
Друк офісний.

Видавництво СумДУ при Сумському державному університеті,
вул. Римського-Корсакова,2, м. Суми, 40007.
Свідоцтво про внесення суб'єктів видавничої справи до державного реєстру
ДК № 3062 від 17.12.2007 р.
Надруковано в друкарні СумДУ, вул. Римського-Корсакова,2, м. Суми, 40007.