

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет

**ЛОСКУТОВА Т.В., СІГОВА В.І.,
ХИЖНЯК В. Г., ЛОСКУТОВ В.Ф.**

КОМПЛЕКСНІ КАРБІДНІ ПОКРИТТЯ НА МЕТАЛАХ І СПЛАВАХ

Монографія

*Рекомендовано вченою радою Сумського державного університету
як монографія*

Суми
Видавництво СумДУ
2009

УДК 669.056.9

К-63

*Рекомендовано до друку вченою радою
Сумського державного університету
(протокол № 7 від 12.02.2009)*

Рецензенти:

д-р техн. наук, проф. Д.Ф.Чернега
(член кор. НАН України);

канд. техн. наук. с. н. с. В.П. Ламашевський
(Інститут проблем міцності ім. Г.С.Писаренко НАН України)

Лоскутова Т.В., Сігова В.І., Хижняк В.Г., Лоскутов В.Ф.

К-63 Комплексні карбідні покриття на металах і сплавах: Монографія. –Суми: Вид-во СумДУ, 2009. – 190 с.

ISBN 978-966-657-251-9

У монографії авторами представлений огляд літератури і патентів за останні 40 років за одно- і багатофазних дифузійних покриттів. Дана загальна оцінка ефективності методів нанесення покриттів.

У роботі викладаються прогресивні способи нанесення покриттів і особливості формування дифузійних шарів. Розроблені технології отримання покриттів карбідів систем ніобій-вуглець; залізо-ніобій-вуглець, ніобій-хром-вуглець. Подані методики і результати дослідження авторів покриттів за участі ніобію: мікрорентгеноспектрального, мікроструктурного, дюрOMETричного аналізу; дослідження зносостійкості, жаростійкості, корозійної і кавітаційної стійкості, фазовий і структурний аналізу та ін.

Технологічні процеси отримання зносостійких покриттів за участі ніобію рекомендовані до впровадження у промисловість.

Результати роботи можуть бути використані при проведенні наукових досліджень аспірантами, магістрами, інженерами-технологами у галузі металознавства і термічної обробки; можуть бути використані як довідковий посібник у навчальному процесі спеціальностей металознавчого напрямку.

УДК 669.056.9

© Т.В.Лоскутова, В.І.Сігова,
В.Г.Хижняк, **В.Ф.Лоскутов**, 2009

ISBN 978-966-657-251-9

© Вид-во СумДУ, 2009

ЗМІСТ

	С.
Перелік умовних скорочень.....	5
Вступ.....	6
Розділ 1 Методи отримання, склад, структура і властивості захисних покриттів за участі ніобію (літературний огляд).....	8
1.1 Загальна оцінка ефективності методів нанесення покриттів.....	8
1.2 Способи нанесення карбідних покриттів.....	11
1.2.1 Основні стадії формування карбідних покриттів на поверхні сталей.....	16
1.2.2 Особливості способів насичення.....	23
1.2.3 Установка для нанесення покриттів з новою конструкцією реакційної камери.....	25
1.3 Діаграми стану систем ніобій – вуглець, залізо – Ніобій – вуглець, ніобій – хром – вуглець.....	27
1.3.1 Система ніобій – вуглець.....	28
1.3.2 Система залізо – ніобій – вуглець.....	29
1.3.3 Система ніобій – хром – вуглець.....	31
1.4 Ніобіювання легованих сталей і твердих сплавів....	32
1.5 Ніобійхромування сталей і твердих сплавів.....	35
1.6 Нанесення карбідних покриттів на основі ніобію на поверхню сталей.....	37
Розділ 2 Методика дослідження захисних покриттів....	46
2.1 Визначення термодинамічного потенціалу реакцій карбідоутворення.....	46
2.2 Визначення рівноважного складу реакційного середовища.....	47
2.3 Мікроструктурний аналіз.....	49
2.4 Рентгеноструктурний аналіз.....	49
2.5 ДюрOMETричний аналіз.....	50
2.6 Визначення мікрокрихкості.....	50
2.7 Методика визначення кінетичних констант.....	52
2.8 Мікрорентгеноспектральний аналіз.....	53
2.9 Визначення мікропористості.....	53

2.10	Визначення залишкових напружень.....	54
2.11	Визначення зносостійкості.....	54
2.12	Визначення жаростійкості.....	56
2.13	Визначення корозійної стійкості.....	57
2.14	Визначення кавітаційної стійкості.....	59
2.15	Визначення різальних властивостей твердо- сплавного інструменту.....	59
Розділ 3 Комплексне насичення вуглецевих сталей ніобієм та хромом.....		61
3.1	Основні реакції карбідоутворення.....	61
3.2	Рівноважний склад реакційного середовища.....	68
3.3	Розроблення способу комплексного насичення сталей ніобієм та хромом.....	74
3.4	Фазовий, хімічний та структурний склад покриттів.....	88
3.5	Кінетика росту покриттів.....	104
3.6	Рациональні режими комплексного насичення вуглецевих сталей ніобієм і хромом.....	114
Розділ 4 Властивості та характеристики покриттів, отриманих при комплексному насиченні вуглецевих сталей ніобієм і хромом.....		116
4.1	Мікротвердість.....	116
4.2	Мікрокрихкість.....	122
4.3	Зносостійкість.....	128
4.4	Мікропористість.....	134
4.5	Жаростійкість.....	141
4.6	Розподіл залишкових напружень.....	149
4.7	Корозійна стійкість.....	154
4.8	Кавітаційна стійкість.....	163
Загальні висновки з роботи.....		171
Список використаної літератури.....		175

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

T, K –температура у градусах Кельвіна

c – секунда

m – метр

укр – укрупнювання

x – збільшення

БНТП – багатогранні непереточувані твердосплавні пластини

ВСТУП

Вирішення проблеми підвищення надійності та довговічності деталей машин, конструкцій та інструменту на цей час є одним з найважливіших завдань. Саме підвищення працездатності деталей та інструменту дозволить скоротити витрати металу, збільшити продуктивність праці, знизити простій обладнання, який пов'язаний з його переналагодженням та ремонтом, і, таким чином, буде сприяти збереженню матеріальних, енергетичних та трудових ресурсів.

Аналіз причин виходу з ладу деталей та інструменту показує, що за значну більшість експлуатаційних властивостей несе відповідальність насамперед поверхневий шар матеріалу, застосований для їх виготовлення. Тому у вирішенні вищезазваної проблеми найважливіша роль повинна належати основному виду поверхневого зміцнення – хіміко-термічній обробці. Змінюючи фазовий склад і структуру поверхні матеріалу шляхом формування захисних покриттів, можна домогтися істотного підвищення її експлуатаційних властивостей, таких, як твердість, міцність, зносостійкість, жаростійкість, корозійна стійкість та ін. Серед відомих типів захисних покриттів найбільш вагомий внесок у вирішення вищевказаної проблеми можуть зробити карбідні дифузійні покриття, що мають комплекс цінних властивостей.

Незважаючи на це, рівень використання карбідних покриттів у промисловості на сьогодні украй недостатній. При цьому, не усі види карбідних покриттів однаково інтенсивно розробляються і використовуються. Так, якщо процеси нанесення покриттів на основі карбідів титану і хрому доведені до промислового впровадження, то дані про застосування покриттів на основі карбідів ніобію дуже обмежені і суперечливі.

Можливо, це пов'язано із тим, що покриття на основі карбідів ніобію мають істотні недоліки: високі значення мікрокрихкості і мікропористості, низьку жаростійкість, погане зчеплення з поверхнею оброблюваного матеріалу і т.ін.

Усунути ці недоліки можна за рахунок легування карбідів ніобію хромом, що може бути досягнуто нанесенням цього типу покриття на поверхню хромовмісних легованих сталей чи при комплексному насиченні вуглецевих сталей ніобієм і хромом. Оскільки застосування легованих сталей, замість дешевих вуглецевих сталей, не завжди економічно виправдано, то перевагу варто надати іншому шляху.

РОЗДІЛ 1

МЕТОДИ ОТРИМАННЯ, СКЛАД, СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ЗА УЧАСТІ НІОБИЮ (літературний огляд)

1.1 Загальна оцінка ефективності методів нанесення покриттів

На цей час розроблена велика кількість методів, способів і прийомів нанесення карбідних покриттів на поверхню сталей і твердих сплавів для підвищення надійності і довговічності деталей та інструменту різного призначення [4, 11, 17, 23, 31, 35, 49, 65-82, 87, 89, 94, 102, 120-122, 139, 144, 151, 158]. Кожний з них має характерні відмінності, переваги і недоліки, специфічний та забезпечує отримання на поверхні сталей і твердих сплавів покриттів, які можуть суттєво відрізнятися за складом, структурою, властивостями і міцністю зчеплення з матрицею [64, 65, 121, 149, 150, 154].

Відповідно до класифікації, запропонованої у роботі [36] і що ґрунтується на фізико-хімічній характеристиці активної газової фази, яка містить дифундуючий елемент, всі види насичення, що забезпечують максимальний комплекс експлуатаційних властивостей покриттів, можна поділити на чотири методи:

- 1) насичення із твердої фази (твердий метод);
- 2) насичення із парової фази (парофазний метод);
- 3) насичення із газової фази (газовий метод);
- 4) насичення з рідкої фази (рідкий метод).

Особливості цих методів і технологій нанесення покриттів за їх допомогою, можливості використання, переваги і недоліки докладно описані у численних монографіях

[35, 65, 96, 139]. Слід відзначити, що оцінка застосовуваних методів до цього часу дуже ускладнена і найчастіше суперечлива. Це пов'язано з тим, що при оцінці ефективності різних методів нанесення захисних покриттів необхідно враховувати дуже багато критеріїв [139, 161, 162].

Автори роботи [139], розробивши трибальну систему оцінки критеріїв, провели якісний аналіз ефективності застосовуваних методів нанесення покриттів, результати якого наведені у таблиці 1.1.

На нашу думку, наведена оцінка ефективності методів нанесення покриттів не відповідає дійсності. Наприклад, відповідно до отриманих результатів найбільш ефективним прийомом отримання покриттів є спосіб хіміко-термічної обробки, що ґрунтується на використанні твердого методу. Однак, саме цей метод, згідно з численними літературними даними [4, 43, 64, 87, 89, 152], має суттєві недоліки, до яких слід, перш за все, віднести: низьку теплопровідність використовуваних насичуючих середовищ і, як наслідок, необхідність проведення процесів при досить високих температурах протягом тривалого часу, погіршення чистоти оброблюваної поверхні за рахунок приварювання частинок дифундуючого елемента до неї, неможливість отримання карбідних покриттів на низьковуглецевих матеріалах, відсутність можливості проведення гартування сталей без повторного нагрівання, погані санітарні умови на робочому місці та ін.

Очевидно, позитивний ефект від використання захисних покриттів може бути досягнутий при індивідуальному підході до вибору не тільки їх складу, але й методу і способу нанесення на конкретні вироби та інструменти. При цьому при виборі складу необхідно виконати вимоги, які задовольняють покриття за призначенням залежно від умов експлуатації (наприклад, висока міцність, зносостійкість, корозійна стійкість і т.ін.). Крім того, слід врахову-

Таблиця 1.1 - Бальна оцінка ефективності методів отримання покриттів [139]

Метод нанесення покриттів	Принципові можливості управління			Забезпечення якості покриттів				Параметри процесів							Сума балів
	Складом	Товщиною	Структурою	Пористість	Рівномірність за товщиною	Зчеплення з підкладкою	Трищиностійкість	технологічні				вартісні			
								Температура процесу	Тривалість процесу	Конфігурація деталей	Масовість виробництва	Капітальні вкладення	Витрата вихідних матеріалів	Додаткова обробка поверхні	
З твердої фази	3	2	3	1	3	1	2	2	3	3	2	1	2	3	31
З парової фази	1	2	1	1	1	1	2	3	1	2	2	3	3	1	24
З газової фази	1	1	2	2	2	1	2	1	3	2	2	2	2	2	25

вати сумісність матеріалу покриття із оброблюваним сплавом з позиції характеристик міцності. При виборі методу або способу нанесення основним є не тільки досягнення потрібних складу, структури і властивостей покриттів, але й їх якості (пористість, крихкість, рівномірність за товщиною дифузійного шару, відсутність дефектів і т.ін.). При виборі конкретних складів покриттів і методу їх отримання необхідно враховувати також і економічні фактори (витрати на капітальні вкладення, амортизаційні відрахування, вартість і витрата вихідних реагентів).

Необхідно відзначити, що до цього часу універсальні склади карбідних покриттів і методи їх нанесення на поверхню сталей і твердих сплавів для всіх умов експлуатації відсутні.

На нашу думку, яка ґрунтується на критичному аналізі сучасних методів нанесення карбідних покриттів на поверхню сталей і твердих сплавів, найбільш перспективними є способи, розроблені у Національному технічному університеті України “Київський політехнічний інститут” [64, 65, 121]. Відповідно до класифікації, що запропонована у роботі [36], вони належать до покриттів, які отримують газовим методом.

1.2 Способи нанесення карбідних покриттів

За період з 1970 по 2000 рр. були розроблені нові високоефективні способи і склади вихідних реагентів для нанесення карбідних покриттів на поверхню сталей і твердих сплавів [64, 65, 121]. Ці способи дозволили попередити утворення знеуглецьованих зон під карбідним шаром, підвищити активність газового середовища і швидкість росту карбідних фаз з високим комплексом експлуатаційних властивостей за рахунок послідовного здійснення у за-

мкнутому реакційному просторі процесів неізотермічної цементації і подальшої дифузійної металізації.

Процес нанесення карбідних покриттів здійснюють в єдиному циклі за допомогою установки, виготовленої на базі шахтної печі марки СШОЛ 1.1.6/12, схема якої подана на рис. 1.1.

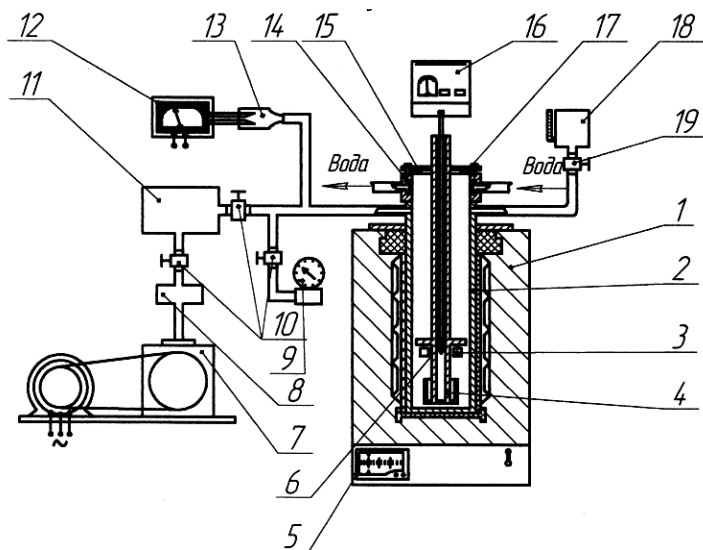


Рисунок 1.1 - Схема установки для нанесення карбідних покриттів: 1 – електропіч; 2 – корпус камери; 3 – зразки-деталі; 4 – вставка; 5 – терморегулятор; 6 – контрольна термопара; 7 – форвакуумний насос; 8 – фільтр; 9 – манометр; 10 – вакуумний кран; 11 – фор-балон; 12 – вакуумметр; 13 – манометрична лампа; 14 – водоохолоджувальна втулка; 15 – кришка камери; 16 – потенціометр; 17 – вакуумне ущільнення; 18 – ємність з CCl_4 ; 19 – голчастий кран

На дно реакційної камери (2), виготовленої із сталі 12Х18Н9Т, засипають порошки вихідних регентів і за допомогою вставки (4) завантажують до неї зразки-деталі (3). Зверху реакційну камеру за допомогою болтового

з'єднання закривають кришкою (15), яка приварена до вставки. Для забезпечення герметичності і необхідного ступеня розрідження між корпусом камери і кришкою розміщують вакуумне ущільнення (17). Для усунення можливості розгерметизування камери через ушкодження вакуумного ущільнення при високих температурах процесу верхню частину камери безперервно охолоджують проточною водою, яка циркулює у привареній до корпусу втулці (14).

Після герметизації реакційну камеру вакуумують до тиску 13,3 Па за допомогою форвакуумного насоса марки ВН–2МГ (7). У процесі відкачування тиск вимірюють за допомогою монотричної лампи ЛТ–2 (13) і вакуумметра марки ВИТ–1А ПС (12). Досягши вказаного тиску, форвакуумний насос відключають і проводять нагрівання камери із вмістом до необхідних температур в електропечі (1).

Після досягнення температур ізотермічної витримки камеру повторно вакуумують до тиску 13,3 Па, потім відключають форвакуумний насос і за допомогою голчастого крана (19) із ємності (18) в реакційний простір вводять необхідну кількість активатора. У процесі введення активатора тиск у реакційній камері контролюють монотромом (9), який за необхідності відключають вакуумним краном (10).

Для усунення можливості забруднення масла у форвакуумному насосі продуктами хімічних реакцій, які протікають у реакційному просторі, передбачений фільтр (8), а для підтримки необхідного розрідження – форбалон (11) і вакуумні крани (10).

Вимірювання та автоматичне регулювання температури у процесі нагрівання та ізотермічної витримки здійснюють за допомогою терморегулятора марки МР 64–2 (5). Датчиком температури служить термопара ПП–1, гарячий спай якої упирається в стінку робочої камери.

Додатково контролюють температуру за допомогою термопари (6), яка розміщується всередині вставки (4) і приєднується до приладу марки ПП–63 (16).

При нанесенні карбідних покриттів на поверхню сталей і твердих сплавів за вихідні реагенти використовують раціональні кількості порошків перехідних металів (титану, ванадію, цирконію, ніобію або хрому), тверді вуглецевмісні речовини [поліетилен (а.с. № 513114), фторопласт (а.с. № 603699), полівінілхлорид, поліхлорвініл (а.с. № 1036071), деревне вугілля (а.с. № 711782) або карбюризатор, який містить відповідно до ГОСТу 2704–66, крім березового деревного вугілля, 20-25 % за масою BaCO_3 і 3,5-5 % за масою CaCO_3 (а.с. № 1157876)] і активатор, у ролі якого застосовують чотирихлористий вуглець CCl_4 .

Витрати вихідних реагентів невеликі і становлять, виходячи з розрахунку на 1 м^2 оброблюваної поверхні [64, 65]: 0,040-0,050 кг порошку карбідоутворюючого елемента, 0,010-0,025 кг вуглецевмісної речовини, 0,0035-0,0060 л чотирихлористого вуглецю.

Доцільність вводу до складу вихідних реагентів твердих вуглецемісних речовин обумовлена рядом факторів [16, 17, 64]. По–перше, відсутність цих речовин призводить до низької науглецьовуючої здатності активної газової фази, яка виникає в реакційному просторі, внаслідок чого за прийнятих умов ведення процесу [58] карбідні покриття утворюються тільки за рахунок вуглецю, розчиненого в оброблюваній матриці. Це робить неможливим утворення карбідних покриттів на безвуглецевих і маловуглецевих матеріалах [58, 60]. При нанесенні покриттів на середньо- та високовуглецеві матеріали безпосередньо під шаром карбідів з'являється товста знеуглецьована зона, що дуже небажано [58, 60, 153].

По–друге, швидкість росту карбідних покриттів та їх властивості багато у чому визначаються термодинамічною

активністю вуглецю в аустеніті [64, 65]. Підвищити її можна або зниженням температури процесу, або підвищенням вмісту вуглецю в аустеніті [64, 65]. Враховуючи, що зниження температури процесу при проведенні дифузійних процесів, як правило, небажане [54], слід використовувати інший шлях – підвищувати термодинамічну активність вуглецю за рахунок збільшення його концентрації в аустеніті. Саме це й досягається при вводиті до складу вихідних реагентів твердих вуглецевмісних речовин, які в процесі нагрівання реакційної камери з вмістом сприяють збагаченню поверхневих зон оброблюваного матеріалу вуглецем [64, 89].

По-третє, вуглецевмісні речовини, які вводять до складу вихідних реагентів, підвищують активність газової фази в реакційному просторі, відіграючи роль катализатора при дисоціації застосовуваного активатора CCl_4 [64]. Відомо [88], що за відсутності вуглецю чотирихлористий вуглець розкладається при нагріванні на стійкі сполуки типу C_2Cl_4 , C_6Cl_6 і C_2Cl_6 . При цьому кількість молекулярного хлору, що виділився, і ступінь дисоціації CCl_4 навіть при 1000 К дуже малі [88]. За даними роботи [88], за наявності вуглецю ступінь дисоціації чотирихлористого вуглецю вже при 675 К збільшується у 2,5 раза.

Вуглець, будучи катализатором, бере також активну участь у протіканні хімічних реакцій, які сприяють збільшенню кількості хлоридів карбідоутворюючих елементів, що утворюються в реакційному просторі [64, 88].

Відомо [89], що у процесі нагрівання до невисоких температур вуглець взаємодіє з киснем (навіть при його нестачі), у результаті чого утворюється діоксид CO_2 . При температурах вище 673-773 К протікає реакція $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$. При цьому кількість CO зростає в міру підвищення температури. У присутності вуглецю оксид вуглецю CO взаємодіє з молекулярним хлором, у результаті чого утво-

рюється сполука COCl_2 [88], ступінь дисоціації якої, на відміну від чотирихлористого вуглецю, вже при 1073 К досягає 100 %. Чим більше в реакційному просторі опиниться молекулярного хлору, тим більше буде хлоридів карбідоутворюючих елементів у складі активної газової фази [64, 121].

1.2.1 Основні стадії формування карбідних покриттів на поверхні сталей

За прийнятих умов ведення процесу слід виділити такі основні стадії масоперенесення, у результаті чого на поверхні сталей формуються карбідні покриття [11, 65, 78, 83, 108, 121, 140]:

1 Збагачення поверхневих шарів оброблюваного матеріалу вуглецем.

2 Утворення в реакційному просторі хлоридів карбідоутворюючих елементів різної валентності.

3 Дифузія хлоридів, що утворилися, до поверхні оброблюваного матеріалу.

4 Хемосорбція хлоридів, що утворилися, оброблюваною поверхнею.

5 Протікання хімічних реакцій у хемосорбованому шарі з виділенням карбідоутворюючих елементів в атомарному стані і видалення продуктів реакції в газову фазу.

6 Адсорбція атомів карбідоутворюючих елементів оброблюваною поверхнею.

7 Дифузія атомів карбідоутворюючих елементів углиб оброблюваного матеріалу.

8 Взаємодія атомів карбідоутворюючих елементів з компонентами оброблюваного матеріалу (перш за все, з вуглецем), яка супроводжується утворенням твердих розчинів та хімічних сполук .

Перша стадія процесу здійснюється при нагріванні реакційної камери з вмістом до температури ізотермічної витримки (1173-1373 К). Джерелом вуглецю є тверді вугле-

цевмісні речовини, які входять до складу вихідних реагентів і застосовувані у працях [11, 64, 78, 121]. При раціональному вмісті вуглецевмісних речовин у складі вихідних реагентів вуглецевий потенціал, який характеризує науглецьовуючу здатність активної газової фази, яка в реакційному просторі становить не менше 1,0 [64]. Про це свідчить той факт, що в процесі нагрівання сталей 10864, 20, 45 до температури 1323 К відбувається збагачення вуглецем їх поверхні до 0,7-0,95 % за масою відповідно. При цьому вуглець за час нагрівання (1-2)·3600 с сталей до 1323 К проникає на глибину (100-160)·10⁻⁶ м залежно від вихідної концентрації його в оброблюваному матеріалі [64, 65].

Слід відзначити, що сталі з вихідним вмістом вуглецю $\geq 0,8$ % за масою у процесі нагрівання до температури 1323 К практично не науглецьовуються. Однак при цьому не відбувається і вигорання вуглецю з оброблюваної поверхні [64, 65, 121].

Таким чином, проходження першої стадії процесу – неізотермічної цементації, механізм якої не відрізняється від загальноприйнятої [64], - слід вважати установленим.

Друга стадія процесу починається з моменту вводу CCl_4 в реакційний простір при досягненні температури ізо-термічної витримки. Молекулярний хлор, що з'явився в реакційному просторі, джерелом якого є чотирихлористий вуглець, починає активно взаємодіяти з порошками карбідоутворюючих елементів або з їх оксидами і карбідами [65]. У результаті цього в реакційному просторі утворюються хлориди відповідних карбідоутворюючих елементів різної валентності (TiCl_2 , TiCl_3 , TiCl_4 , ZrCl_2 , ZrCl_3 , ZrCl_4 , VCl_4 , VCl_3 , VCl_2 , NbCl_5 , NbCl_4 , NbCl_3 або CrCl_4 , CrCl_3 , CrCl_2), між якими встановлюється рівновага [11, 64, 65, 128].

Слід відзначити, що хлориди карбідоутворюючих елементів різної валентності утворюються в реакційній камері безперервно і одночасно [59, 64, 65]. При цьому, хлориди нижчої валентності, маючи меншу стабільність, ніж хлориди вищої валентності [59], взаємодіють з молекулярним хлором, у результаті чого в реакційному просторі з'являються додаткові кількості вищих хлоридів [59, 64]. Одночасно з цим у реакційному просторі відбувається взаємодія хлоридів вищої валентності з порошками відповідних карбідоутворюючих елементів, у результаті чого виникають додаткові кількості хлоридів нижчої валентності.

Проходження другої стадії процесу підтверджується кількісним аналізом газової фази при нанесенні покриттів на основі хрому [11, 64], а також термодинамічними розрахунками можливих реакцій утворення хлоридів карбідоутворюючих елементів, представлених у працях [64, 121], а також нашими дослідженнями [76].

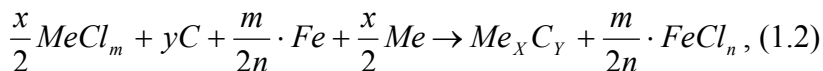
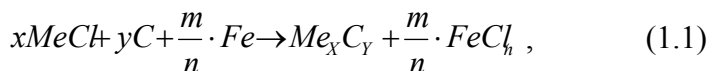
Враховуючи, що хлориди, які утворюються за прийнятих умов ведення процесу, перебувають у реакційному просторі в газоподібному стані ($TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiCl_2$, VCl_4 , VCl_2 , $NbCl_5$, $CrCl_4$) або в твердому стані ($ZrCl_4$, $ZrCl_3$, $ZrCl_2$, $CrCl_3$, $CrCl_2$), мають високу пружність парів [35, 102], а також безперервність утворення хлоридів карбідоутворюючих елементів різної валентності, можна стверджувати про проходження третьої стадії процесу, тобто про наявність у замкнутому реакційному просторі їх дифузійного перенесення у вигляді газу або пари.

Хлориди карбідоутворюючих елементів, що утворилися, знаходяться в контакті з оброблюваним матеріалом і хемосорбуються насичуваною розпеченою поверхнею [65]. Саме в хемосорбованому шарі безпосередньо на поверхні оброблених матеріалів відбувається виділення активних атомів карбідоутворюючих елементів шляхом протікання реакцій обміну типу $Me_xCl_y + yFe \rightarrow yFeCl_2 + xMe$,

що підтверджується результатами термодинамічних розрахунків [11, 64, 121, 155].

Атоми карбідоутворюючих елементів, що виділилися, відразу ж адсорбуються оброблюваною поверхнею і дифундують при високих температурах процесу вглиб матеріалу, утворюючи спочатку тверді розчини, а потім хімічні сполуки [11, 65, 121].

Автор праці [11] запропонувала принципово можливі реакції карбідоутворення обмінного типу, які мають такий вигляд:



де Me – карбідоутворюючий елемент;

m, n, x, y – прості цілі числа.

Автори праць [64, 121] відзначають, що зародки карбідних фаз виникають у поверхневій зоні, гранично насиченій відповідними перехідними металами, тобто, на їх думку, необхідною умовою розвитку процесу зародкоутворення є виникнення на поверхні оброблюваного матеріалу шару легованого аустеніту. Саме такий механізм зародкоутворення відповідно до результатів роботи [121] характеризується найбільшим енергетичним рівнем [42, 97].

Оскільки енергія активації має найменшу величину при проходженні поверхневої дифузії [54, 141, 142], слід чекати, що ріст зародків карбідної фази в основному відбувається вздовж шару легованого аустеніту до зіткнення бокових поверхонь, що підтверджується експериментально [11, 64, 121].

Досягши критичного розміру, зародки карбідних фаз починають рости, для чого необхідна поверхнева міграція атомів перехідних металів і вуглецю [54]. Встановлено [11, 142], що зародки карбідних фаз ростуть як по поверхні, так

і по висоті, стають тривимірними, стуляються і, нарешті, утворюють суцільний шар з кристалічною структурою. При цьому ріст товщини карбідного шару відбувається, перш за все, за рахунок зустрічної дифузії атомів карбідоутворюючих елементів, які надходять з газової фази, і вуглецю, розчиненого в матриці оброблюваного матеріалу. Лімітуючою ланкою у процесі росту карбідних покриттів, на думку авторів праць [11, 64, 121], є дифузія карбідоутворюючого елемента через суцільний шар фази, яка утворилася.

Автори праць [11, 64] відзначають, що однією із стадій росту покриттів, які отримують за допомогою способів, розроблених у НТУУ “КПІ”, є процес осадження карбідних фаз із газової фази. Саме в результаті осадження карбідів безпосередньо з газової фази, яке може починатися до закінчення бокового росту зародків, відбувається усунення поверхневих дефектів покриттів й підвищення їх суцільності [64].

Загальна схема механізму формування карбідних покриттів на поверхні вуглецевих сталей, запропонована одним з перших авторів способу насичення, наведена на рис. 1.2.

1 Взявши за основу вищеописаний спосіб нанесення карбідних покриттів [64, 65], провели численні дослідження із хімізму і термодинаміки процесів карбідоутворення, запропонували нові склади для отримання на поверхні сталей і твердих сплавів дифузійних шарів на основі карбідів титану, цирконію, ванадію, ніобію та хрому, вивчили кінетику їх росту, фазові і хімічні склади, структуру і властивості (таблиця 1.2). Були визначені сфери застосування карбідних покриттів і розроблені промислові технології їх нанесення на конкретні деталі та інструменти залежно від умов їх експлуатації. Результати проведених досліджень

були впроваджені у виробництво з великим економічним ефектом [64, 121].

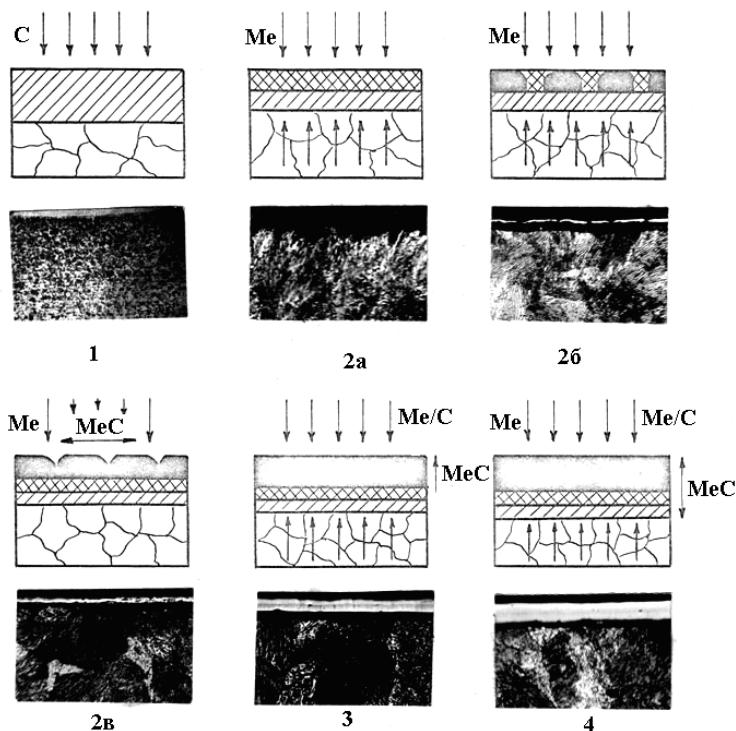


Рисунок 1.2 - Схема механізму формування карбідних покриттів на поверхні вуглецевих сталей [11]: 1 – цементація поверхні зразків; 2 – утворення тонкого шару карбідної фази при дифузійному насиченні карбідоутворюючими елементами: а) утворення шару легovanого аустеніту; б) утворення зародків карбідної фази; в) боковий ріст зародків; 3 – осадження карбідного шару із газової фази; 4 – нарощування покриття внаслідок зустрічної дифузії карбідоутворюючого елемента і вуглецю, який входить до складу сплаву, і прямого осадження із газової фази

Таблиця 1.2 - Порівняльна характеристика карбідних фаз на сталі У8А
($T = 1323$, $\tau = 4 \cdot 3600$ с) [64, 103]

Фаза	Властивість												
	Мікротвердість, МПа ± 500	Мікрокрихіть, 10^{-3} ум. од.	Мікропористість, пори / m^2	Зносостійкість в умовах абразивного зносу, 10^{-9} кг / m^2 с	Максимальні напруги стиснення покриття, МПа	Границя міцності при розтягуванні, $кгс / mm^2$	Границя міцності на стиск, $кгс / mm^2$	Модуль пружності, $кгс / mm^2$	Максимальна робоча температура, К	Втрати ваги при кавітації у воді впродовж трьох годин, 10^{-2} кг / m^2	Масовий показник корозії, 10^{-4} г/ m^2 год		
											у воді	у 3 % NaCl у воді	в 0,1 н розчині H_2SO_4 у воді
TiC	35000	0,63	2000	0,1	3100	6,5	138,0	46000	1073	3,0	0,036	0,070	1,175
ZrC	28000	0,48	190	0,16	3500	7,6	83,4	35500	973	4,5	0,038	0,025	1,365

Наукові роботи із вдосконалення відомого способу нанесення покриттів і створення нових високоефективних способів продовжуються. Починаючи з 1980 року, створені нові способи нанесення і складі вихідних реагентів для комплексного насичення поверхні сталей і твердих сплавів титаном і хромом [120], цирконієм і хромом [65], ванадієм і хромом [120], титаном і ванадієм [108], ніобієм і ванадієм [17] та інші. Однозначно встановлено, що отримані багатокомпонентні покриття за комплексом властивостей значно перевершують дифузійні шари на основі одного карбідоутворюючого елемента [43, 121]. При цьому відмічається, що максимальний ефект досягається у тому разі, коли в багаточаровій структурі дифузійного покриття, яке отримують при комплексному насиченні двома карбідоутворюючими елементами, безпосередньо на поверхні оброблюваного матеріалу утворюється прошарок на основі елемента, який має меншу карбідоутворюючу здатність.

1.2.2 Особливості способів насичення

Критично оцінюючи існуючі методи і прийоми нанесення карбідних покриттів на поверхні сталей і твердих сплавів, можна, на нашу думку, прийти до висновку, що представлені мають ряд переваг перед іншими, основними з яких є:

1 Універсальність, обумовлена можливістю отримання карбідних покриттів практично на будь-якому матеріалі, незалежно від вихідного вмісту вуглецю у ньому, без утворення під шаром карбідів знеуглецьованої зони.

2 Можливість управління складом, структурою та властивостями отримуваних покриттів за рахунок зміни складу вихідних реагентів і тиску активної газової фази в реакційному просторі.

3 Висока якість отримуваних покриттів при повній відтворюваності результатів: рівномірність дифузійного шару

за товщиною та збереження високої чистоти оброблюваної поверхні.

4 Економічність процесу, яка пов'язана з незначною витратою вихідних реагентів, низькою вартістю застосовуваного обладнання (не більше 1500 гривень за 1 установку), малою енергоємністю процесу, високою продуктивністю.

5 Екологічна чистота, оскільки процес здійснюється у замкнутому реакційному просторі за повної відсутності викидів продуктів реакцій, які протікають, в навколишнє середовище.

6 Простота здійснення процесу з технологічної точки зору.

На жаль, способи нанесення карбідних покриттів не позбавлені і недоліків, головними з яких є:

1 Застосовувана технологія проведення процесу нанесення карбідних покриттів передбачає перебування оброблюваних деталей, порошоків перехідних металів і вуглецевмісних речовин у процесі насичення при однаковій температурі робочої зони. Одночасно термодинамічні розрахунки рівноважного складу активної газової фази та імовірність протікання хімічних реакцій карбідоутворення показують, що при нанесенні покриттів деталі слід розміщувати у зоні з більш високою температурою, а порошки металів – у менше нагрітій зоні.

2 Легування отримуваних карбідних покриттів елементами, які входять до складу матеріалу, з якого виготовлена реакційна камера (сталь 12X18H9T). Встановлено [121], що легування карбідів типу TiC, ZrC, VC хромом супроводжується зниженням їх твердості, міцності та зносостійкості.

3 Низька стійкість реакційної камери через роз'їдання її внутрішньої поверхні хлором.

4 Збільшена витрата порошків карбідоутворюючих елементів, що пов'язано з карбідизацією їх поверхні у процесі неізотермічної цементації, а також із забрудненням продуктами хімічних реакцій.

Усунути названі недоліки, на нашу думку, можливо за рахунок зміни конструкції реакційної камери.

1.2.3 Установка для нанесення покриттів з новою конструкцією реакційної камери

Нанесення карбідних покриттів здійснювали на установці типу "УГФО-2", загальна схема якої наведена на рис. 1.1, з новою конструкцією реакційної камери, що розроблена нами [82] і схема якої наведена на рис.2.1.

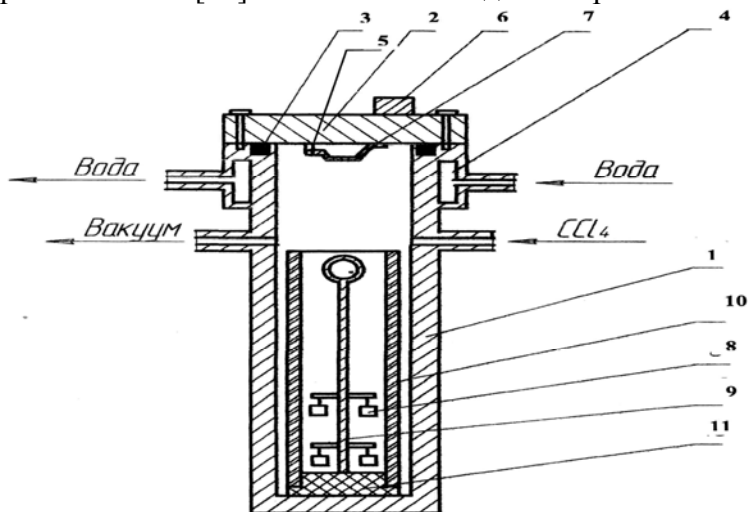


Рисунок 2.1 - Реакційна камера для нанесення карбідних покриттів: 1 – корпус реакційної камери; 2 – кришка; 3 – гумове ущільнення; 4 – водоохолоджувальна втулка; 5 – шарнірне з'єднання; 6 – магнітний замок; 7 – ємність для порошків; 8 – зразки (деталі); 9 – вставка; 10 – ізоляційна труба; 11 – графітове днище

Як і в раніше застосовуваній конструкції [64, 65], розроблена камера становиться із корпусу (1), виготовленого зі сталі 12Х18Н9Т, і кришки (2).

Між ними розміщується вакуумне ущільнення (3), яке під час здійснення нагрівання, ізотермічної витримки охолоджується водопровідною водою, що циркулює у втулці (4), привареній до корпусу камери.

Нами [82] вперше запропоновано й використано:

1 Металізатор (порошки карбідоутворюючих елементів або їх сумішей) завантажують не в нижню частину реакційної камери, а в спеціальну ємність (7), яка прикріплюється до кришки (2) за допомогою шарнірного з'єднання (5) і магнітного замка (6), тобто у верхню частину камери, яка практично не нагрівається.

2 Оброблювані зразки (деталі) закріплюються на вставці (9), яка розміщується у спеціальному стакані, стінки якого виготовлені із ситалової, кварцової або алундової труби (10), а днище (11) – з графіту.

Розміщення порошоків перехідних металів у зоні реакційного простору, яка практично не нагрівається, попереджує їх окислення та карбідизацію під час нагрівання до температури ізотермічної витримки та першої стадії процесу – неізотермічної цементації. Це дозволяє, як показали наші подальші дослідження, знизити загальні витрати металізатора на 25 – 30 % за масою.

Використання графітового днища стакана, площа верхньої поверхні якого становить $0,06 \text{ м}^2$, усуває необхідність додаткового введення до складу вихідних реагентів вуглецевмісних речовин для здійснення неізотермічної цементації та попередження утворення зневуглецьованих зон під шаром карбідної фази.

Застосування стакана, бокові стінки якого виготовлені із жаростійкого інертного матеріалу, попереджає можливість легування отримуваних карбідних покриттів елементами, які входять до складу матеріалу реакційної каме-

ри (хрому, нікелю, титану), і швидкий вихід її з ладу за рахунок роз'їдання хлором.

Необхідно також відзначити, що конструкція розробленої нами камери дозволяє розміщувати зразки (деталі) у більш нагрітій зоні реакційного простору, а порошки карбідотворюючих елементів – у менш нагрітій зоні. Саме це і потрібно, виходячи з аналізу рівноважного складу активної газової фази і термодинамічних розрахунків вірогідних хімічних реакцій карбідотворення [11, 17, 64, 121].

Процес карбідизації сталей та твердих сплавів при використанні реакційної камери нової конструкції становиться із ряду операцій: знежирені зразки (деталі) (8) разом із вставкою (9) розміщують у стакані, який становиться із труби (10) і графітового днища (11), завантажують у камеру (1). В ємність (7), яка прикріплена до кришки (2), завантажують порошки карбідотворюючих елементів або їх суміші. Камеру з вмістом вакуумують до тиску 10^{-1} МПа, нагрівають до потрібної температури ізотермічної витримки (1173-1373К), знову вакуумують до вищевказаного тиску, після чого відключають магнітний замок (8), перевертають ємність (7), висипаючи її вміст у реакційну камеру. Одночасно з цим у камеру вводять чотирихлористий вуглець і проводять ізотермічну витримку (1-6)·3600 с. Після завершення процесу зразки (деталі) разом з реакційною камерою охолоджують до кімнатної температури.

Далі камеру розпаковують, виймають зразки (деталі) і піддають їх зовнішньому огляду для виявлення можливих сколювань, тріщин, пористості.

1.3 Діаграми стану систем ніобій – вуглець, залізо – ніобій – вуглець, ніобій – хром – вуглець

Надійну первинну інформацію про процеси формування дифузійних покриттів можна отримати, вивчивши літературні дані із структури, кристалохімічних характеристик

і закономірностей утворення можливих фаз при взаємодії застосовуваних у даній роботі елементів. Таку інформацію можна отримати, вивчивши відповідні діаграми стану [9].

1.3.1 Система ніобій – вуглець

Діаграма фазових рівноваг системи ніобій – вуглець, яка докладно вивчена у працях [22, 37, 40, 44, 47, 102, 103, 106, 110, 114, 144, 146], представлена на рис. 1.3.

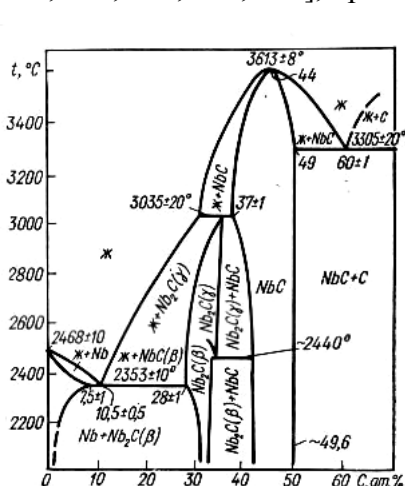


Рисунок 1.3 – Діаграма стану системи ніобій-вуглець [103]

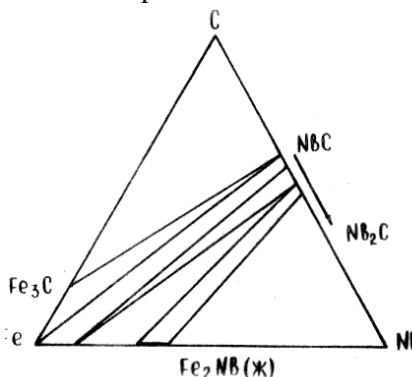


Рисунок 1.4 - Діаграма стану системи залізо-ніобій-вуглець (схема) [103]

Встановлено [103, 114, 144, 146], що у металічному ніобії розчиняється незначна кількість вуглецю до складу NbC_{0,02}. У системі можливе утворення двох карбідів – NbC і Nb₂C.

За даними праці [103], карбід типу Nb₂C існує у трьох модифікаціях: в інтервалі температур 20-1230⁰С – з орторомбічною ґраткою, в інтервалі температур 1230-2500⁰С – з гексагональною впорядкованою ґраткою типу ε-Fe₂N і в інтервалі від 2500⁰С до температури плавлення (3035⁰С) –

з гексагональною неупорядкованою ґраткою типу L'3. Область гомогенності цієї фази з орторомбічною ґраткою за вуглецем знаходиться у межах 31-33,3% ат (5,8-6,1% мас.). При цьому середнє значення параметрів ґратки становить: $a = 1,236$ нм, $b = 1,0855$ нм, $c = 0,4982$.

Карбід ніобію типу NbC має кубічну ґранецентровану ґратку і область гомогенності за вуглецем [103]: 41,9-50,0 % ат (8,6-11,5 % мас.). Період кристалічної ґратки цієї фази збільшується у міру підвищення концентрації вуглецю в ній та змінюється в межах від 0,4426 до 0,4469 нм.

Крім вищевказаних карбідів, за даними праць [103, 105, 106] у системі ніобій – вуглець можливе утворення карбідів типу Nb₄C, Nb₄C₃, Nb₃C, а також ξ -фази (в області складів NbC_{0,50} – NbC_{0,70}). Автори праці [114] встановили наявність у системі високотемпературної ϵ -фази, що лежить між фазами Nb₂C і NbC, яка відповідає карбїду Nb₃C₂. У праці [110] показана можливість утворення у системі ніобій – вуглець нової σ -фази, яка має спотворену тетрагональну структуру із вмістом вуглецю всього 0,066 % ат. Відповідно до даних праці [103] в області гомогенності NbC_{0,70} – NbC_{0,95} при температурі нижче 1050⁰С існує куполоподібна концентраційно-температурна область на основі карбїду Nb₆C₅, максимум якої при 1050⁰С і співвідношенні $\frac{C}{Nb} \approx 0,83$ корелює з максимумом на кривій ліквідус неупорядкованого монокарбїду NbC_{1-x}. Однак більш пізніми дослідженнями [110, 114] існування у системі всіх вищеперелічених фаз, крім твердого розчину вуглецю в ніобїї і карбїдів типу NbC і Nb₂C, не підтверджується.

1.3.2 Система залізо – ніобій – вуглець

Потрійна діаграма стану Fe–Nb–C на цей час вивчена мало. Відповідно до даних праці [103] вона може мати вигляд, поданий на рис. 1.4. У системі крім фаз NbC і Nb₂C, на думку авторів праць [103, 119], можливе утворення фа-

зи Лавеса складу Fe_2Nb , а також фаз типу FeNb і FeNb_3 . Встановлено, що аустенітна область при легуванні ніобієм звужується, що призводить до появи карбідної фази типу Nb_4C_3 . Розпад аустеніту на евтектоїд складу ($\alpha + \text{Nb}_4\text{C}_3 + \text{Fe}_3\text{C}$) спостерігається при температурах нижче 750°C [103].

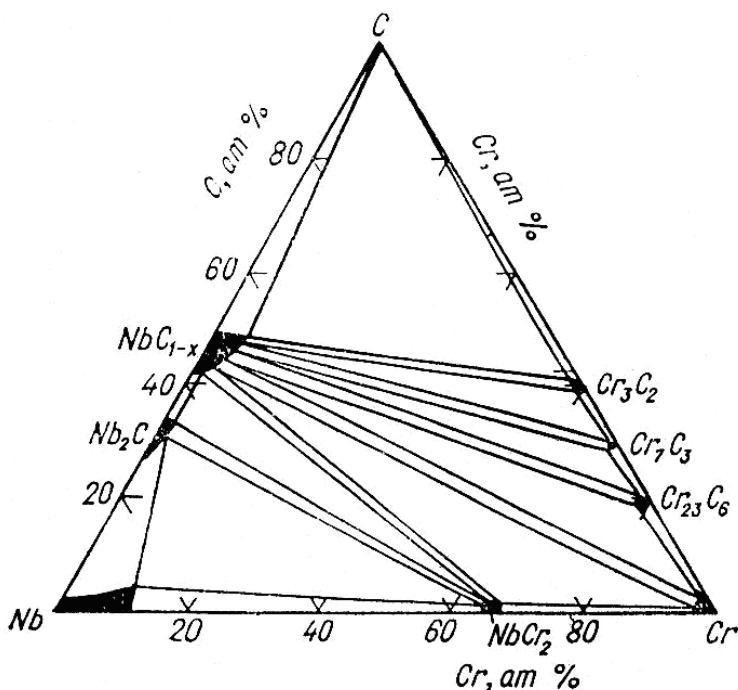


Рисунок 1.5 - Діаграма фазових рівноваг системи ніобій-хром-вуглець при 1380°C [165]

За даними праці [119] у потрійній системі є псевдобінарний розріз $\text{Fe-Nb}_3\text{C}$, до якого примикають області $(\text{Fe} + \text{Nb}_4\text{C}_3 + \text{Fe}_2\text{Nb})$ і $(\text{Fe} + \text{Nb}_4\text{C}_3 + \text{Fe}_3\text{C})$.

На нашу думку, враховуючи аналіз літературних даних і результати досліджень [11, 17], виконаних у НТУУ “КПІ”, у потрійній системі залізо-ніобій-вуглець можливе

існування тільки карбідів типу NbC і Nb₂C, замість вищеназваних карбідних фаз типу Nb₄C₃ і Nb₃C та фаз типу Fe₂Nb і FeNb.

Слід відзначити, що потрійна діаграма стану системи Fe–Nb–C докладно вивчена тільки в області залізного кута.

1.3.3 Система ніобій – хром – вуглець

Вивченню цієї системи присвячено декілька праць [22, 106, 121, 165]. На рис. 1.5 подана діаграма фазових рівноваг системи Nb–Cr–C при 1050⁰C, отримана у праці [165].

Автори показали, що у системі можливе утворення як карбідів ніобію типу NbC і Nb₂C, так і карбідів хрому Cr₇C₃, Cr₂₃C₆ і Cr₃C₂. При цьому у карбіді ніобію типу Nb₂C розчиняється близько 6,0 ат % хрому, а в карбіді типу NbC розчинність хрому не перевищує 5,0 ат % [165]. Розчинність ніобію в карбідах хрому, за даними авторів цієї праці, становить менше 1,0 ат %. Показано, що твердий розчин на базі карбіду ніобію типу NbC знаходиться у рівновазі з карбідом хрому, сполукою NbCr₂, яка має кубічну ґратку типу MgCu₂ і твердим розчином на базі карбіду ніобію типу Nb₂C. Ці дані повністю узгоджуються з результатами авторів праці [103], які досліджували систему Nb–Cr–C при температурі 1380⁰C.

Безперечно зацікавленість при проведенні даного дослідження становить діаграма фазових рівноваг системи Nb–Cr–Fe–C. На жаль, літературні дані про таку діаграму нам не відомі.

Спираючись на дані, отримані у праці [121], можна стверджувати, що у системі Nb–Cr–Fe–C мають місце тверді розчини ніобію і хрому в α-залізі, а також карбіди типу NbC, Cr₇C₃ і Cr₂₃C₆.

Встановлено, що дифундуючі шари на основі карбідів ніобію, за деякими показниками, виявляються гірші, ніж покриття на основі інших карбідоутворюючих елементів

(див. таблицю 1.2). Очевидно, це пов'язано, перш за все, з їх високими значеннями пористості і крихкості [64].

Відомо [121], що підвищити комплекс властивостей покриттів на основі карбідів ніобію можливо за рахунок легування їх хромом.

Існує два основних способи отримання покриттів на основі карбідів ніобію, легованих хромом [120, 122, 130]:

1 При насиченні ніобієм легованих хромом сталей, коли хром потрапляє у покриття, що утворюється, з матриці оброблюваного матеріалу.

2 При комплексному насиченні сталей і твердих сплавів ніобієм і хромом, коли спостерігається взаємне легування фаз NbC і Cr₇C₃, які утворюються у дифузійному шарі.

1.4 Ніобіювання легованих сталей

Процес нанесення покриттів на основі карбідів ніобію на поверхню легованих сталей марок ШХ15, 9ХС, ХВГ і Х12М за методикою докладно вивчені у працях [69, 121, 130]. На основі проведених досліджень встановлено, що за прийнятих умов ведення процесу в інтервалі температур 1223-1373 К і тривалості (2-6)·3600 с на поверхні вищезазначених сталей утворюються дифузійні шари товщиною $(2,0-26,0) \cdot 10^{-6}$ м, які складаються з фази NbC (зовнішня зона), Nb₂C (внутрішня зона) і перехідної зони.

Встановлено [121, 130], що коли період гратки фази NbC, отриманої на поверхні сталі У10А, змінюється в межах від 0,4434 до 0,4450 нм, то на сталях ШХ15, 9ХС, ХВГ – від 0,4434 до 0,4438 нм, а на сталі Х12М – від 0,4429 до 0,4446 нм. Аналіз даних рентгеноструктурного аналізу дозволив авторам праць [69, 130] висловити припущення, що карбіди ніобію, які утворюються, крім основних компо-

нтів (ніобію і вуглецю), містять елементи, які входять до складу сталей (перш за все, хром і залізо).

Це припущення було підтверджене при проведенні нами [130] локального мікрорентгеноспектрального аналізу карбиду NbC, отриманого на легуваних сталях. Результати цього аналізу наведені на рис. 1.6.

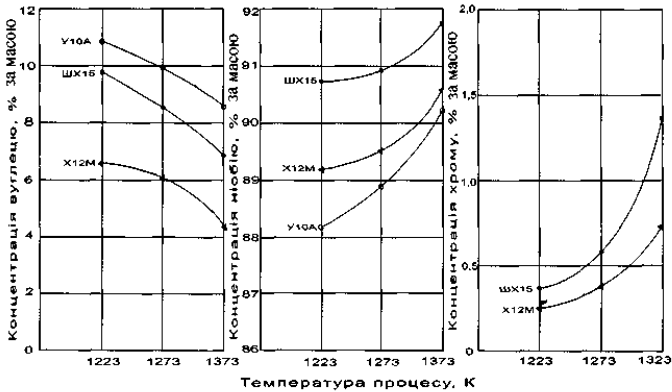


Рисунок 1.6 – Залежність вмісту вуглецю, ніобію і хрому у фазі NbC на сталях від температури процесу ($\tau=4\cdot3600$ с) [130]

Встановлено, що у фазі NbC залежно від температури процесу і хімічного складу насичуваних сталей розчиняється від 0,25 до 1,8 % за масою хрому. Здавалося, що чим більш високий вміст хрому в досліджуваній сталі, тим більше його повинно розчинитися у покритті, що утворюється. Однак це не спостерігається, що, очевидно, пов'язано з обмеженою розчинністю хрому в карбіді ніобію [103, 121].

Показано, що у міру підвищення температури процесу концентрація хрому і ніобію у фазі NbC на всіх досліджуваних сталях збільшується при одночасному зниженні в ній кількості вуглецю (рис. 1.6). Розчинність хрому у фазі NbC призводить до покращання комплексу її властивостей, що впливає з аналізу даних, наведених у таблиці 1.3 [103]. Так, при незначному зниженні мікротвердості за рахунок зменшення вмісту вуглецю у фазі NbC можна сутте-

во покращити всі інші характеристики: збільшити навантаження до утворення тріщин і знизити їх розмір, підвищити мікроміцність і напругу сколювання, а також зменшити показник мікрокрихкості. На нашу думку, легування карбиду ніобію хромом може привести до зниження пористості покриттів на основі карбідів ніобію, що приведе до збільшення їх жаростійкості, корозійної та кавітаційної стійкості.

Таблиця 1.3 - Характеристика покриття на основі NbC на інструментальних сталях (температура процесу –1273 К, тривалість процесу – 4-3600 с) [130]

Марка сталі	Товщина фази NbC, 10^{-6} м	Мікровердність, ГПа	Навантаження утворення тріщини (P_T), н	Розміри тріщини (с), 10^{-6} м	Мікроміцність ($\sigma_{МП}$), ГПа	Показник мікрокрихкості (γ), ум. од.	Напруга сколювання ($\sigma_{ВП}$), ГПа
У10А	13,0	24,5	0,30	39,0	1,9	0,28	4,0
ШХ15	10,5	23,5	0,34	32,0	3,3	0,25	6,5
Х12М	7,0	20,5	0,36	31,0	3,7	0,20	7,5

Слід також відзначити, що методом локального мікро-рентгеноструктурного аналізу була встановлена наявність у перехідній зоні дифузійного шару, отриманого при ніобіюванні досліджуваних сталей, ніобію в кількості 0,1-0,3 % за масою [130].

Можна припустити, що ніобій входить до складу перехідної зони у вигляді твердого розчину в α -залізі або у вигляді карбідної фази. У будь-якому випадку наявність ніобію в перехідній зоні буде сприяти поліпшенню зчеплення отриманого покриття з матрицею оброблюваного матеріалу.

Таким чином, можна вважати доведеним, що легування карбідів ніобію, яке спостерігається при насиченні хромовмісних сталей, супроводжується покращанням комплексу властивостей покриттів, отриманих при ніобіюванні.

Слід ще раз відзначити, що застосування об'ємнолегованих сталей для виготовлення деталей, які піддаються у подальшому дифузійному зміцненню, не завжди виправдано [64, 130]. На нашу думку, отримання легованих карбідних фаз більш вигідно, якщо піддавати комплексному насиченню, наприклад, ніобієм і хромом, деталі, виготовлені з дешевих вуглецевих сталей.

1.5 Ніобійхромування сталей і твердих сплавів

Літературні дані про комплексне насичення сталей, перш за все вуглецевих, і твердих сплавів ніобієм і хромом нечисленні [28, 121].

В одній з перших праць з даного питання [28] зроблена спроба проаналізувати залежність фазового складу ніобійхромових покриттів на вуглецевих сталях від співвідношення кількостей порошків ніобію та хрому у складі вихідних реагентів. Автор встановив, що дифузійний шар після ніобійхромування становиться з фаз NbC і Cr₇C₃, мікротвердість яких становить 21,0 і 16,5 ГПа відповідно.

У праці [125] вивчена залежність складу реакційного середовища від співвідношення вихідних реагентів при комплексному насиченні ніобієм і хромом. Автори встановили, що у газовій фазі, яка утворюється в реакційному

просторі, наявні хлориди ніобію і хрому різної валентності (NbCl_4 , NbCl_3 , NbCl_2 , CrCl_3 , CrCl_2 , CrCl), а також пари хрому. При цьому у складі конденсованої фази є карбіди NbC , Nb_2C , вуглець і хром.

Використовуючи вищеназвану методику нанесення покриттів, автор праці [12] отримав дифузійні шари при комплексному насиченні інструментальних сталей марок У10А, ШХ15, 9ХС, ХВГ і Х12М ніобієм і хромом. Було встановлено, що отримувані дифузійні шари складаються з двох карбідних фаз NbC і Cr_7C_3 і перехідної зони. Автор показав, що при комплексному насиченні інструментальних сталей ніобієм і хромом спостерігається взаємне легування карбідних фаз, що утворюються, і розчинення в них заліза. Це супроводжується зміною властивостей карбідних фаз [121].

Процес комплексного насичення твердих сплавів марок ВК6, ВК8, ВК10Н, Т15К6, ТТ10К8Б ніобієм і хромом докладно вивчений у праці [28]. Використовуючи алюмотермічний метод [122] і реакційну суміш складу $98\% \{30\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 70\% [19\% \text{Al} + 81\% (59\% \text{Nb}_2\text{O}_5 + 41\% \text{Cr}_2\text{O}_3)]\} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, автор встановив, що на поверхні всіх досліджуваних твердих сплавів при температурі 1223 К і тривалості витримки 4-3600 с утворюється дифузійний шар товщиною $(10-12) \cdot 10^{-6}$ м, який становиться з карбідів Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 і NbC . При цьому безпосередньо під карбідним шаром розміщується зневуглецьована зона товщиною до $3 \cdot 10^{-6}$ м, яка являє собою η -фазу складу $(\text{Co}_3\text{W}_3\text{C})$.

Карбіди, які входять до складу дифузійного шару, ростуть незалежно один від одного, і параметри ґраток карбідів не залежать від співвідношення в насичуючій суміші компонентів, що свідчить про відсутність взаємного розчинення карбідних фаз у покритті. У праці відзначається, що введення іншого насичуючого елемента позитивно впливає на різальні властивості отриманого покриття і

встановлено його раціональну товщину, яка дорівнює $(5-7) \cdot 10^{-6}$ м.

Дані, наведені у праці [28], викликають сумніви, які базуються на аналізі результатів досліджень, проведених у праці [121]. У цій праці переконливо показано, що дифузійний шар, який отримують при комплексному насиченні твердих сплавів ніобієм і хромом, становиться лише з двох карбідних фаз NbC (зовнішня зона) і Cr₇C₃ (внутрішня зона). Автор встановив, що у процесі росту карбідного шару відбувається взаємне розчинення фаз, які утворюються, а також їх легування компонентами, що входять до складу твердих сплавів (вольфрамом і кобальтом). Створення ж у реакційному просторі активної газової фази з високою науглецьовуючою здатністю повністю виключає можливість утворення знеуглецьованої зони на основі Co₃W₃C.

1.6 Нанесення карбідних покриттів на основі ніобію на поверхню сталей і твердих сплавів

Автори праць [28, 69, 121, 125, 130] показали, що основною фазою в дифузійних покриттях за участі ніобію, які отримують на поверхні сталей і твердих сплавів, є карбід ніобію NbC.

Процес нанесення покриттів на основі карбідів ніобію на поверхню сталей і твердих сплавів дуже докладно вивчений у працях [11, 17, 120], узагальнені результати яких представлені у монографії [65].

На основі даних про вплив кількості порошку ніобію, чотирихлористого вуглецю, вуглецевмісних речовин, температури введення CCl₄ і тиску активної газової фази на склад, структуру, мікротвердість, мікротвердість, а також якість карбідних покриттів, що отримують, авторами праць [11, 17, 120] були запропоновані раціональні склади реаге-

нтів і технологічні параметри процесу нанесення покриттів на основі карбідів ніобію на поверхні вуглецевих, легованих сталей і твердих сплавів (таблиця 1.4).

Аналіз наведених даних показує, що витрати вихідних реагентів, які рекомендують всі автори, близькі між собою. Спостерігаються лише суттєві відмінності в рекомендованих температурах введення чотирихлористого вуглецю і значеннях тиску в період проведення процесу.

На думку автора праці [11], високотемпературне введення чотирихлористого вуглецю (при температурах вище 673 K) призводить до роз'їдання насичуваної сталльної поверхні і виділення на ній сажового вуглецю, що утруднює процес формування покриттів саме на основі карбідів ніобію. Автор праці [11] стверджує, що це пов'язано з майже повною карбідизацією порошку ніобію, який входить до складу вихідних реагентів, при нагріванні до температур ізотермічної витримки, у результаті чого процес проходить тільки у продуктах дисоціації CCl_4 . Непрямим підтвердженням цього є те, що за інших рівних умов порошок ніобію карбідизується у більшій мірі, ніж порошок титану, цирконію і ванадію, у результаті чого процес характеризується набагато більшим тиском у реакційному просторі [11].

З цією думкою важко погодитися, оскільки відомо [103], що карбідоутворююча здатність цирконію і титану набагато вища, ніж ніобію.

Автори праць [17, 121] рекомендують вводити чотирихлористий вуглець у реакційний простір при температурах ізотермічної витримки, що і було враховано при проведенні даного дослідження.

Таблиця 1.4 - Рациональні склади вихідних реагентів і технологічні параметри процесу нанесення покриттів на основі карбідів ніобію на поверхню вуглецевих сталей [11,17, 65]

№ пор.	Рациональні кількості реагентів, які вводять у реакційний простір, виходячи з розрахунку на 1 м ² оброблюваної поверхні			Температура введення CCl ₄ , К	Тиск у реакційному просторі, мм рт. ст.		Літературне джерело
	порошок ніобію крупністю 150·10 ⁻⁶ м	чотирихлористий вуглець, л	вуглецевмісна речовина, кг		у момент введення CCl ₄	у період ведення процесу	
1	0,05	0,005	Поліетилен 0,02	673	60,0	30,0-40,0	[11]
2	0,04-0,05	0,005	Деревне вугілля 0,002	Температура ізотермічної витримки	30,0-60	2,0-8,0	[17]
3	0,04	0,0045	Карбюризатор 0,003	Температура ізотермічної витримки	40,0-55,0	2,5-4,0	[65, 120]

Встановлено, що склад вихідних реагентів, перш за все вуглецевмісної речовини і температура введення CCl_4 мають значний вплив на склад і структуру покриттів, які отримують. Автори праць [17, 64] показали, що залежність загальної товщини покриттів, які отримують при ніобіюванні вуглецевих сталей в інтервалі температур 1223-1373 К, від тривалості процесу (1-6)·3600 с є параболічною, а характер її зміни від температури підпорядковується експоненціальному закону. Загальна товщина покриттів залежно від температурно-часових умов проведення процесу і вмісту вуглецю в досліджуваних сталях становить від 1,0 до $28 \cdot 10^{-6}$ м.

Привертають увагу суттєві відмінності у фазовому складі покриттів, які отримують. Так, автор праці [11] вказує, що дифузійний шар, який отримують при ніобіюванні, становиться лише з фази типу NbC і перехідної зони, яка становиться з твердого розчину ніобію в залізі, цементиту і карбідів типу NbC. На думку автора праці [64], наявність у дифузійному шарі фаз типу Nb₂C неможлива. Це узгоджується з даними праці [11], в якій зазначається, що виникнення фаз нижчого складу на поверхні насичуваної сталі ніобієм малоімовірно, про що свідчать термодинамічні характеристики відповідних карбідних фаз. Так, ентальпії утворення нижчих карбідів виявляються більшими за ентальпії утворення вищих карбідів, які для фаз NbC і Nb₂C дорівнюють: -24,4 ккал/моль і -16,5 ккал/моль відповідно [46].

На думку автора праці [121], цей висновок авторів праць [11, 46] має частковий характер, оскільки при проходженні реальних процесів необхідно враховувати конкретні умови і, перш за все, активність газового середовища та хімічний склад оброблюваних матеріалів, а також товщину покриттів, які отримують. У праці [121] показано, що чим нижча термодинамічна стабільність перехідних мета-

лів, тим більш вірогідні реакції розкладання хлоридів з виділенням металу і утворенням нижчих карбідів.

Можливість появи у дифузійному шарі фази типу Nb_2C переконливо доведена у працях [17, 64]. Автор праці [17] показала, що залежно від складу вихідних реагентів і вмісту вуглецю в оброблюваній сталі в дифузійному шарі на основі ніобію, що утворився, можливе виникнення як карбідних фаз типу NbC і Nb_2C , так і інтерметаліду типу Fe_2Nb (останній виникає при обробці сталей з вмістом вуглецю $\leq 0,035$ % за масою).

Встановлено [17], що за прийнятих умов ведення процесу залежність загальної товщини шару, який становиться з фаз типу NbC і Nb_2C , від витрати чотирихлористого вуглецю має екстремальний характер. При цьому максимум товщини шару залежить від вмісту вуглецю в оброблюваній сталі. При цьому чим вища концентрація вуглецю в сталі, тим менша необхідна витрата CCl_4 для досягнення максимальної товщини шару.

Слід відзначити, що виникнення у зовнішній зоні покриття фази типу Nb_2C , комплекс властивостей якої виявляється нижчим, ніж у фази типу NbC , небажане. Автор праці [17] показала, що підвищення кількості вуглецевмісних речовин у складі вихідних реагентів супроводжується зменшенням зовнішньої зони покриття на основі Nb_2C навіть до повного її зникнення.

Наявність у дифузійному шарі фази Nb_2C , крім фази NbC , встановлено також у праці [64]. Автор відзначає, що фаза Nb_2C у зовнішній зоні покриття виникає в тому випадку, коли загальна товщина карбідного шару перевищує $10 \cdot 10^{-6}$ м. До такого самого висновку приходять і автор праці [121].

Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено [64, 121], що період кристалічної ґратки фази NbC змінюється у межах від 0,4450 до 0,4474 нм і залежить від вміс-

ту вуглецю в оброблюваній сталі і температури процесу. Параметри фази Nb_2C не залежать від температури процесу насичення і складу оброблюваної сталі і становлять $a = 0,3124$ нм, $c = 0,4968$ нм, що узгоджується з літературними даними [103].

Методом локального мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено розподіл ніобію по перерізу карбідного покриття, яке отримане на поверхні вуглецевих сталей в інтервалі температур 1273-1373 К [12]. Виявилось, що в карбідній фазі NbC наявне залізо в кількості від 0,5 до 6,2 % за масою, а вміст ніобію на межі розподілу покриття-матриця досягає 2,7-4,4 % за масою.

Встановлено (рис. 1.7), що при нанесенні покриттів на основі карбідів ніобію підвищення температури процесу призводить до збільшення вмісту ніобію в шарі при одночасному зменшенні заліза за законом, близьким до лінійного. Цей перерозподіл супроводжується зменшенням у карбідному шарі концентрації вуглецю із зростанням температури [12].

При нанесенні покриттів на основі карбідів ніобію найбільш суттєвий вплив на вміст цього елемента і вуглецю спостерігається в шарах, які отримані на сталях У8А, У12А [11, 17, 121]. Ведення процесу при 1373 К призводить до того, що склад отриманого покриття, стає постійним і не залежить від вмісту вуглецю в оброблюваній сталі. За інших рівних умов підвищення вмісту вуглецю у сталі супроводжується зменшенням концентрації ніобію і заліза при одночасному збільшенні вмісту вуглецю як на зовнішній, так і на внутрішній межі карбідного покриття (рис. 1.7).

На основі отриманих даних із розподілу елементів у покритті автори праць [11, 12] визначили коефіцієнти дифузії і енергію активації ніобію в карбідних фазах, що утворюються (таблиця 1.5).

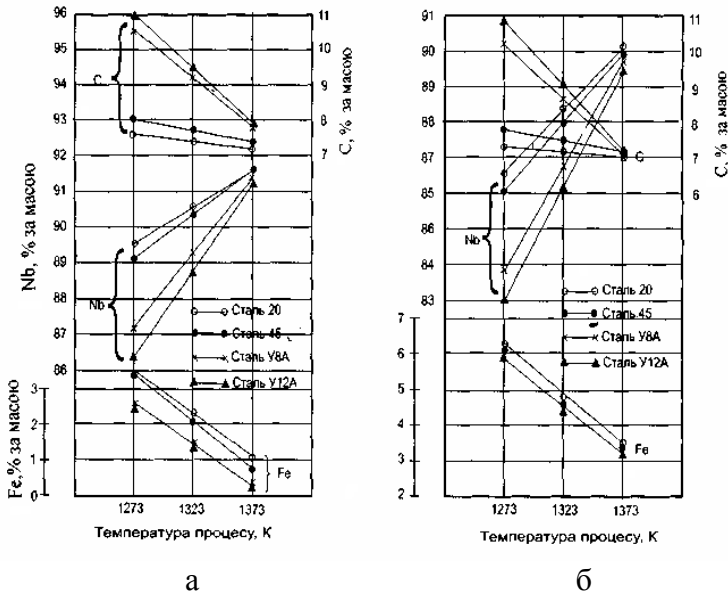


Рисунок 1.7 - Концентрація ніобію, заліза і вуглецю на зовнішній поверхні (а) і на поверхні, яка контактує з перехідною зоною (б), залежно від вмісту вуглецю у сталі і температури процесу [17]

Таблиця 1.5 - Параметри дифузії ніобію у фазі NbC [12]

Марка сталі	Температура, К	Енергія активації θ , Дж/г·атом	Коефіцієнт дифузії, $D \cdot 10^{10}$ см ² /с
45	1223	157,0 ± ±135,7	10,0 ± 2,4
	1273		17,0 ± 4,2
	1323		29,4 ± 6,3
У8А	1223	182,5 ± ±112,4	15,6 ± 3,1
	1273		28,7 ± 5,5
	1323		56,7 ± 11,1
У12А	1223	186,2 ± ±111,0	22,1 ± 4,1
	1273		15,2 ± 8,5
	1323		74,0 ± 13,9

Мікроструктурно карбідні покриття на основі NbC виявляються у вигляді світлої, яка не травиться в 3% розчині HNO_3 в етиловому спирті, смуги з чіткою межею поділу шар-матриця (рис. 1.8, 1.9). Безпосередньо під карбідним покриттям розміщується темнотравимий прошарок перехідної зони. За наявності у покритті фази Nb_2C межа поділу NbC-Nb₂C практично не виявляється. Однак поділити карбідний шар, що отримали, на складові можливо при травленні реактивом Мураками [17]. При цьому зовнішня зона на основі Nb₂C миттєво темніє і стає нерозрізною у подальшому, а внутрішня зона на основі NbC травиться менш інтенсивно, що дає можливість встановити товщину фази Nb₂C (за різницею у товщинах шарів до і після травлення), а також структуру зони на основі NbC. Встановлено [17], що форма зерен фази NbC – рівновісна, що підтверджує названу у праці [121] закономірність формування карбідного шару – спрямування стовпчатості кристалів, які ростуть, повністю збігається з напрямком дифузії.



Рисунок 1.8 – Мікроструктура сталі 45 з покриттям з карбіду ніобію (X300) [11]

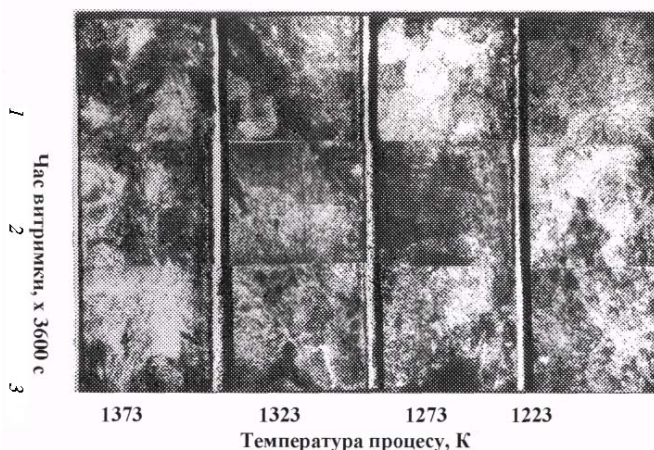


Рисунок 1.9 – Мікроструктура сталі У12А з покриттям з карбиду ніобію (Х300) [11]

Літературні дані про нанесення покриттів на основі карбідів ніобію на поверхню твердих сплавів обмежені [64, 70, 72]. Встановлено, що дифузійний шар, який утворюється на твердому сплаві, становиться лише з фази NbC, в якій міститься: 90,7% за масою ніобію; 0,30% за масою кобальту; 0,1% за масою вольфраму [72]. Період кристалічної ґратки фази NbC, яка утворюється на поверхні сплавів ВК8 і Т15К6, однаковий і становить: $a = 0,4334$ нм [65]. Використовуючи способи нанесення покриттів і розроблені склади вихідних реагентів [64, 65], повністю усувається можливість появи безпосередньо під карбідним покриттям крихкої η -фази складу Co_3W_3C , яка знижує ударну в'язкість і межу міцності на вигин твердих сплавів.

Властивості покриттів на основі карбідів ніобію, які нанесені на поверхню вуглецевих сталей і твердих сплавів, достатньо докладно вивчені і описані у працях [11, 17, 121]. При цьому наведені результати проведених досліджень узгоджуються один з одним і показують перспективність їх використання для підвищення надійності і довговічності деталей машин та інструмента, які працюють у різних умовах.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Для взаємного контролю отриманих даних та вивчення процесу комплексного насичення сталей і твердих сплавів ніобієм та хромом було використано близько 15 сучасних методів дослідження, що застосовуються в галузі фізичного матеріалознавства.

2.1 Визначення термодинамічного потенціалу реакцій карбідоутворення

Виявити основні хімічні реакції, встановити вірогідність передбачуваного масообміну та його спрямованість можна за допомогою термодинамічного аналізу [10, 20, 45]. Основним параметром, що визначає рівновагу у системі і здатність хімічної реакції до її розвитку за прийнятних умов проведення процесу, є величина зміни термодинамічного (ізобарно-ізотермічного) потенціалу ΔG_T^0 [45].

Враховуючи наближення Уліха [45, 46], розрахунок величини зміни термодинамічного потенціалу вірогідних реакцій карбідоутворення при комплексному насиченні сталей та твердих сплавів ніобієм і хромом проводили за формулою [45]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (2.1)$$

де ΔG_T^0 – зміна термодинамічного потенціалу реакції;

ΔH_T^0 – зміна ентальпії вихідних та кінцевих продуктів реакції у стандартному стані;

ΔS_T^0 – зміна ентропії вихідних та кінцевих продуктів реакції у стандартному стані.

При визначенні зміни термодинамічного потенціалу реакції розраховували на одну молекулу отримуваних карбідів при температурах насичення: 298, 500, 1000 і 1500 К. При розрахунках використовували значення величин ΔH_{298}^0 і ΔS_{298}^0 , наведені у працях [46, 112, 115].

2.2 Визначення рівноважного складу реакційного середовища

Знання раціонального співвідношення порошків вихідних металів, кількості вуглецевмісної добавки та чотирьохлористого вуглецю, а також температури порошкової суміші й оброблюваного матеріалу дозволяє обґрунтувати вибір технологічних параметрів процесів нанесення багатоконпонентних карбідних покриттів.

Для визначення раціонального складу реакційного середовища при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом використовували методику аналізу термодинамічної рівноваги між різними складовими гетерофазної багатоконпонентної системи [111].

Для розрахунків використовували пакет прикладних програм з базою термодинамічних даних, які дозволили провести пошук рівноважного складу замкнутої системи з максимумом ентропії [111]:

$$S = \sum_i S_i^0 n_i + \sum_k (S_k^0 - k \ln p_k) n_k + \sum_j (S_j^0 - R \ln x_j) n_j - S_{\max}, \quad (2.2)$$

де i, k, j – індекси, які відносять відповідно до конденсованих фаз, газів, компонентів розчинів;

S^0 – стандартна ентропія речовини;

n – кількість молів;

x – концентрація речовини у розчині;

P_k – парціальний тиск.

Рівновагу оцінювали в інтервалі температур 200-1500 К для систем, до складу яких входили насичуючі ме-

тали у різній пропорції (ніобій і хром), хлор, вуглець – як вихідні компоненти, кисень і азот – як компоненти повітря, залізо, кобальт, вольфрам – як компоненти оброблюваних сплавів. Тиск у реакційному просторі під час проведення процесу вважали постійним. Його значення при розрахунках змінювали у широких межах від 10^{-5} до 10^2 Па, що обумовлене можливістю застосованого методу насичення.

При проведенні розрахунків враховували, що реакційне середовище з точки зору можливості отримання карбідних покриттів повинне відповідати таким вимогам [111, 121]:

1) парціальний тиск хлоридів насичуючих металів повинен бути достатньо високим в інтервалі температур 1173-1373 К;

2) у газовій фазі реакційного простору повинні бути наявні хлориди насичуючих металів різної валентності, що робить можливим протікання оборотних реакцій;

3) не утворювати в інтервалі температур насичення хлоридів металів в конденсованому стані;

4) утворювати при температурах насичення в конденсованому стані карбідні фази, які відповідають типу покриття, що наноситься;

5) не містити в газовій чи конденсованій фазі в інтервалі температур насичення баластних та шкідливих речовин, які знижують активність газової фази та погіршують властивості покриттів.

Можливість комплексного насичення сталей ніобієм та хромом оцінювали за величиною парціального тиску хлоридів ніобію, хрому, заліза, а також за фазовим складом конденсованих речовин при температурах насичення. За останнім визначали передбачуваний склад поверхневої зони покриття [123].

2.3 Мікроструктурний аналіз

Мікроструктурний аналіз був широко використаний при вивченні структури дифузійних шарів і кінетики їх росту.

Візуальне вивчення та фотографування мікрошліфів виконували, використовуючи мікроскопи МИМ-8 і "Neophot-2", при збільшенні 300-1000 раз у світлому і темному полях. Як травник застосовували 3% розчин азотної кислоти в етиловому спирті.

Для попередження сколювання дифузійного шару (крихкої карбідної фази) в процесі виготовлення мікрошліфів були застосовані спеціальні струбцини з прокладками, які щільно обтискають зразки з нанесеними покриттями.

Загальна товщина дифузійного шару бралася такою, що дорівнює відстані від поверхні до структури серцевини. Вона, як і товщина окремих фаз, вимірювалася з використанням сітки окуляра 7^x , ціна поділки якого визначалася за об'єктомікрометром для всіх застосовуваних об'єктів.

2.4 Рентгеноструктурний аналіз

Для встановлення фазового складу дифузійних покриттів на поверхні досліджуваних сталей та твердих сплавів була використана дифрактометрія [92].

Дифрактограми отримували, використовуючи монохроматичне Cu-K_α випромінювання, на дифрактометрі марки ДРОН-УМ1. За монохроматор використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми від поверхні зразків знімали в інтервалі кутів 2θ 25-85⁰, використовуючи метод крокового сканування, при кроці сканування 0,05⁰ і часі експозиції у точці 5-7 с. Зйомку проводили на шкалах 200-1000 імпульсів/с зі

швидкістю обертання лічильника $2^{\circ}/\text{хв}$ при швидкості руху діаграмної стрічки 1200 мм/год з відміткою кутів через один градус.

Розшифрування та індицирування отриманих дифрактограм проводили методом порівняння з теоретичними, які були побудовані за допомогою таблиць міжплощинних відстаней [27, 92].

Періоди кристалічної ґратки карбідних фаз розраховували за відомими формулами для кубічної (NbC) і ромбічної ґраток (Cr_7C_3) [8, 92].

Точність визначення параметрів ґраток розраховували виходячи з похибки визначення кута відбиття дифракційного максимуму [8, 26]. Максимальна похибка при визначенні міжплощинної відстані не перевищувала 0,0001 нм.

При проведенні пошарового рентгеноструктурного аналізу усунення поверхневих шарів здійснювали травленням зразків у “царській водці”.

2.5 ДюрOMETричний аналіз

Вимірювання мікротвердості та уточнення товщини дифузійного шару, а також його окремих фаз проводили на пристроях ПМТ-3 і ПМТ-8 не менше, ніж у 20-25 полях зору. За отриманими даними розраховували середнє значення мікротвердості, використовуючи встановлені залежності [41, 86]. Вимірювання мікротвердості карбідних фаз проводили при навантаженні 0,02-0,08 Н. Точність вимірювання мікротвердості становила ± 500 МПа.

2.6 Визначення мікрокрихкості

Для оцінки мікрокрихкості карбідних фаз використовували метод, запропонований у праці [109]. При цьому під мікрокрихкістю розуміли здатність матеріалу (карбід-

них фаз) утворювати мікротріщини під дією концентратора напруг, за який прийнята алмазна піраміда – індентор приладу ПМТ–3.

В основі прийнятої методики оцінки мікрокрихкості лежать два критерії: зміна кількості відбитків з тріщинами і зміна кількості тріщин біля одного відбитка при збільшенні навантаження на індентор ПМТ–3. При кожному навантаженні від 0,01 до 0,2 Н наносили по 50 відбитків і розраховували сумарний бал крихкості, використовуючи п'ятибальну шкалу, запропоновану авторами [103].

Кількісну оцінку мікрокрихкості здійснювали за безрозмірним параметром γ , який відображує як момент початку крихкого руйнування, так і темп наростання руйнування при подальшому збільшенні навантаження на індентор.

Значення показника мікрокрихкості визначали за формулою [109]:

$$\gamma = \alpha_0 \frac{\partial z}{\partial \alpha}, \quad (2.3)$$

де α_0 – відношення максимального можливого навантаження до оптимального;

$\frac{\partial z}{\partial \alpha}$ – приріст сумарного бала крихкості Z , викликаний зростанням відношення поточного навантаження до оптимального.

При цьому під оптимальними розуміли навантаження, які визначають момент крихкого руйнування, у результаті якого 50 % відбитків мали тріщини, а решта 50 % – ні.

Встановлено, що при визначенні мікрокрихкості карбїду ніобію оптимальним навантаженням є 0,080 Н, а карбїду хрому – 0,100 Н.

Похибка при визначенні мікрокрихкості карбїдних фаз не перевищувала $0,01 \cdot 10^{-3}$ умовних одиниць.

2.7 Методика визначення кінетичних констант

Кінетику нанесення дифузійних шарів досліджуваного типу вивчали шляхом побудови кривих у координатах “товщина шару – тривалість насичення” та їх аналізу. Як правило, ці криві мають вигляд парабол і описуються рівнянням [54]:

$$y^n = k\tau . \quad (2.4)$$

Прологарифмувавши це рівняння, отримаємо

$$n \lg y = \lg k + \lg \tau \quad (2.5)$$

або

$$\lg y = \frac{1}{n} \lg k + \frac{1}{n} \lg \tau = k_1 + \frac{1}{n} \lg \tau . \quad (2.6)$$

Останнє рівняння (2.6) визначає лінійну залежність між $\lg y$ і $\lg \tau$. При цьому, тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис $\lg \tau$ дорівнює $\frac{1}{n}$, відрізок, який відсікається на

осі ординат, дорівнює $\frac{1}{n} \lg k$. Значення n і k визначали методом найменших квадратів [х], враховуючи, що

$$\frac{\lg k}{n} = \lg y , \quad (2.7)$$

або

$$\lg k = n \lg y \text{ при } \lg \tau = 0, \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{n} = \operatorname{tg} \alpha , \quad (2.9)$$

або

$$n = \operatorname{ctg} \alpha . \quad (2.10)$$

Визначивши значення показника параболи “ n ”, значення постійної “ k ” розраховується за формулою (2.8).

2.8 Мікрорентгеноспектральний аналіз

Фізико-хімічні властивості досліджуваних покриттів багато у чому визначаються вмістом в них основних карбидоутворюючих елементів, а також заліза і вуглецю [11, 64, 121].

Для визначення хімічного складу покриттів у даній роботі був застосований мікрорентгеноспектральний аналіз, який проводили використовуючи електронний растровий мікроскоп – мікроаналізатор “Сameбах MS-46” фірми “Сameса” при прискорюючій напрузі 20 кВ, силі струму 18 мА, діаметрі зонда $1 \cdot 10^{-6}$ м з чутливістю за масою 10^{-2} % і точністю 1% [7, 11]. Вміст елементів у дифузійних шарах визначали за збуджуванням електронним пучком K_{α} -випроміненням хрому і заліза та L_{α} -випроміненням ніобію [7, 11, 121]. За еталони використовували технічно чисті ніобій, хром, залізо, кобальт, вольфрам і титан.

Концентрацію ніобію, хрому і заліза визначали за відомими співвідношеннями [7], враховуючи поправки на атомний номер, поглинання і флуоресценцію.

2.9 Визначення мікропористості

Вивчення мікропористості покриттів проводили за методикою [100], відповідно до якої досліджувану поверхню площею не менше 1 см^2 знежирювали в етиловому спирті й висушували, а потім притискали впродовж 10 хвилин до фільтрувального паперу, змоченого попередньо в реактиві такого складу: NaCl – 60 мг/л, $K_3(\text{Fe,C,N})_6$ – 10 г/л, LiCl – 60 мг/л, H_2O – 1л.

Мікропористість покриття оцінювали за кількістю відбитків пор на 1 см^2 поверхні зразків.

Крім цього, площу, розмір та кількість пор у покриттях визначали методом кількісної металографії на автоматичному аналізаторі структури марки “Квантимет-720” [132].

2.10 Визначення залишкових напружень

Розподіл залишкових напружень визначали шляхом вимірювання деформації зразків у процесі поступового травлювання покриттів на спеціальній установці, сконструйованій та виготовленій на кафедрі металознавства і термічної обробки НТУУ “КПІ” [64, 132].

Як об’єкти дослідження використовували зразки сталей 45 і У8А розміром $(70 \times 5 \times 0,5) \text{ м} \cdot 10^{-4}$. Товщина покриття становила $(15-20) \cdot 10^{-6}$ м. Покриття травлювали тільки з одного боку при одночасному захисті з іншого боку лаком на основі полістиролу. Рівномірне травлення покриття здійснювали в реактиві такого складу [64]: $3 \cdot 10^{-4}$ м³ ортофосфорної кислоти, $1,5 \cdot 10^{-4}$ м³ сірчаної кислоти, $4,5 \cdot 10^{-4}$ м³ гліцерину, $25 \cdot 10^{-2}$ кГ хромового ангідриду та $1 \cdot 10^{-4}$ м³ дистильованої води. Травлення проводили при густині струму $0,2 \cdot 10^{-4}$ А/м² і температурі електроліту 298 К.

Датчиком вимірювання був кварцовий шток, який упирався з одного боку в середину досліджуваного зразка, а з іншого боку у систему реєстрування деформації. Точність отриманих вимірювань при деформації становила $0,3 \cdot 10^{-6}$ м. Розрахунки залишкових напружень проводили за формулами [132] на ЕОМ марки БЭСМ-6 за розробленим алгоритмом і складеною програмою.

2.11 Визначення зносостійкості

Зносостійкість визначали за двома методиками, розробленими в НТУУ “КПІ” [18, 64] та в ПІМ НАНУ [131].

Відповідно до першої методики [64] досліджувані зразки у формі циліндрів діаметром 20 мм і висотою 15 мм здійснювали одночасно обертальні рухи навколо своєї осі та по колу в середовищі з абразивом, за який використовували технічний карбід бору (B_4C) з крупністю частинок $(160-200) \cdot 10^{-6}$ м і мікротвердістю 43000 МПа. Швидкість обертання становила 115 об/хв. Тривалість випробовування досягала 10 годин.

Випробовуванню піддавали одночасно два зразки з нанесеними покриттями і два без покриття, але підданих зміцнюючій термообробці (гартуванню з подальшим низьким відпуском), що дало можливість отримати інформацію про стійкість зразків, виготовлених з однієї марки сталі з покриттям та без нього.

Про зносостійкість робили висновок, оцінюючи зовнішній вигляд і втрату маси зразків після випробовування. Визначення маси зразків проводили на аналітичних вагах марки ВЛА–200г–М з точністю до четвертого знака після коми.

Із втрат маси знаходили показник зносостійкості за формулою [64]:

$$K_M = \frac{\Delta m}{S\tau}, \quad (2.11)$$

де Δm – втрати маси, кг; S – площа поверхні зразка, m^2 ;

τ – тривалість випробовування, с.

Відповідно до другої методики [131] зносостійкість визначали в умовах тертя - ковзання без змащування на установці МТ–68. Дослідження виконували при швидкостях ковзання 2,5-7,5 м/хв за схемою тертя вал – вкладиш при навантаженні 0,5 МПа. Як контртіло використовували сталь 65Г після гартування і відпуску. Характеристики зносу визначали за втратою маси зразків після випробувань протягом певного часу, а також за розмірами лунки, яка утворювалася у зоні тертя на поверхні зразка.

2.12 Визначення жаростійкості

При визначенні жаростійкості покриттів використовували диференціальний термічний аналіз на дериватографі марки Q-1500D. Застосовуваний метод базується на порівнянні термічних властивостей досліджуваного покриття і термічно інертної речовини, за яку використовували оксид алюмінію Al_2O_3 . Реєструючим параметром була різниця їх температур, яка вимірювалася при нагріванні чи охолодженні досліджуваних зразків з постійною швидкістю.

Криві окиснення у процесі нагрівання і температура автоматично фіксувалися на світлочутливому папері і розшифровувалися.

Крім цього, жаростійкість покриттів визначали за методикою [39], використовуючи виготовлену в НТУУ “КПІ” спеціальну установку на базі аналітичних вагів марки АДВ-200 та шахтної печі, яка застосовується при проведенні термічного аналізу, і терморегулятора марки ЕПД-120.

Безпосередньо перед окисненням зразки з покриттями знежирювали в етиловому спирті, висушували на повітрі та розміщували в алундовому тигелі, попередньо прожареному до постійної маси при 1273 К протягом 24 годин. Тиглі із зразками кріпили до чашки аналітичних терезів за допомогою платинової дротини і зважували з точністю до четвертого знака після коми. Потім попередньо розігріту до температури ізотермічної витримки електропіч накочували на тигель із зразком і періодично визначали зміну маси зразка з тією самою точністю. Залежно від інтенсивності окиснення зразків контрольні заміри маси проводили через кожні (2-5)·60 с. Реєструючи зміну маси зразків при різних температурах ізотермічної витримки розраховували показник жаростійкості за формулою (2.12).

2.13 Визначення корозійної стійкості

Дослідження корозійної стійкості сталей 45 з покриттями здійснювали за методикою, описаною у працях [11, 64]. Випробування проводили в умовах природної аерації при кімнатній температурі в таких агресивних середовищах, широко застосовуваних у промисловості [39]: 1 – водопровідна вода; 2–3% розчин морської солі у воді [99].

З метою визначення впливу покриттів, отримуваних у даній роботі, на корозійну стійкість сталі 45, випробування одночасно проводили на її термічно покращених зразках.

Перед початком корозійних випробувань зразки, що мали вигляд дисків діаметром $2 \cdot 10^{-3}$ м і висотою $5 \cdot 10^{-3}$ м, закруглених по поверхні торців фасками, знежирювали в етиловому ефірі протягом 300 с і в метиловому спирті також протягом 300 с, після чого промивали гарячою і холодною дистильованою водою, а потім висушували фільтрувальним папером та зважували на аналітичних вагах АДВ–200 з точністю до четвертого знака після коми.

Під час корозійних випробувань зразки підвішували на скляних гачках у стаканах з попередньо приготованим електролітом. Час корозійних випробувань варіювали від 8·3600 с до 500·3600 с і вибирали таким, щоб спостерігалися відчутні втрати у масі зразків. Зразки періодично зважували. Перед зважуванням продукти корозії з поверхні зразків видаляли шляхом протирання останньої скляною паличкою з гумовим наконечником під сильним струменем води. Після цього зразки висушували, знежирювали, знову висушували під струменем стисненого повітря і зважували з тією самою точністю, що й до випробувань.

Про корозійну стійкість робили висновок, оцінюючи стан поверхні зразків і втрати їх маси.

Виходячи із втрат маси, за формулою (2.11) знаходили показник корозії в досліджуваних середовищах. Необхідно відзначити, що для отримання однієї експериментальної точки випробовували не менше 5 зразків. Відносна похибка вимірювань не перевищувала 5 %.

Зразки сталей з карбідними покриттями після проведення корозійних випробувань на різних етапах дослідження вивчали також методами макроструктурного і мікроструктурного аналізів.

Захисну дію покриттів оцінювали коефіцієнтом гальмування корозії (η):

$$\eta = \frac{K_M^C}{K_M^П} \quad (2.12)$$

та ступенем захисту (Z):

$$Z = \left[\frac{(K_M^C - K_M^П)}{K_M^C} \right] \cdot 100\%, \quad (2.13)$$

де K_M^C – масовий показник швидкості корозії сталі без покриття, $\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$; $K_M^П$ – масовий показник швидкості корозії сталі з покриттям, $\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$.

Для вивчення механізму корозії сталі з дифузійними покриттями у розчині морської солі був використаний метод зняття поляризаційних кривих на потенціостаті марки П5848М в потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгорнення 1 м/с [39]. Потенціали вимірювали відносно коломельного електрода порівняння, а потім перераховували у водневу шкалу потенціалів. Похибки корозійних випробувань становили (5-7)%, поляризаційних – (2-5)%. За даними поляризаційних вимірювань визначали потенціал (E_C) і швидкість корозії сталі без покриття і з покриттям ($i_{n,C}$). Величини струмових показників корозії ($i_{m,C}$), визначені за даними поляризаційних вимірювань, зіставляли зі струмовими показниками корозії, розрахованими із даних масометричних досліджень ($i_{m,C}$) за формулою [39]:

$$m i_C = K_M n F / A \text{ [A/m}^2\text{]}, \quad (2.14)$$

де A – молярна маса металу, кГ/моль; F – константа Фарадея, що дорівнює 26,8, А/г; n – число електронів, які беруть участь у реакції (при розрахунках вважали, що розчинення заліза, яке входить до складу покриття, відбувається у вигляді його двовалентних іонів і $n = 2$).

2.14 Визначення кавітаційної стійкості

Кавітаційна стійкість вуглецевих сталей з карбідним покриттям досліджуваного типу визначали за допомогою магнітострикційного перетворювача, який живиться від ультразвукового генератора марки УЗДН–2Т з частотою 22 кГц і вихідною потужністю 0,43 кВт. Амплітуда коливання зразків становила $0,6 \cdot 10^{-6}$ м. Випробовування проводили у воді й 3% розчині морської солі у воді. Площа кавітованої поверхні дорівнювала $0,01 \text{ м}^2$. Критеріями кавітаційної стійкості зразків з покриттями була втрата їх маси при проведенні випробувань, яку оцінювали через кожні 900 с з точністю $5 \cdot 10^{-7}$ кГ. Загальна тривалість випробовування досягала 20·3600 с.

2.15 Визначення різальних властивостей твёрдосплавного інструменту

Порівняльні випробування багатогранних непереточуваних твёрдосплавних пластин (БНТП) здійснювали у навмисно жорстких умовах різання, враховуючи рекомендації ВНШТС [85]. Різальні властивості БНТП з карбідними покриттями порівнювали з різальними властивостями пластин без покриття шляхом визначення коефіцієнта стійкості K_{cm} . Його розраховували як відношення фактичної стійкості БНТП з покриттям до фактичної стійкості пластин

без покриття. Випробовування проводили при поздовжньому точінні заготовок, виготовлених із сталей різних класів на токарному верстаті Т-63 з безступінчастим регулюванням обертів шпинделя за режимами, наведеними у роботі [30].

Про стійкість БНТП робили висновок за величиною зносу її задньої поверхні стружкою оброблюваного матеріалу. Оскільки відомо [24], що кінетика зносу має лінійний характер, то випробовування БНТП проводили до величини зносу по задній поверхні на сплавах ВК8, що дорівнює $8 \cdot 10^{-4}$ м, а на сплавах Т15К6 – $7 \cdot 10^{-4}$ м. Величину зносу заміряли оптичним тубусом через рівні проміжки часу.

Крім вищеописаних методик, у ході виконання роботи в окремих випадках були використані й інші, які застосовувалися для уточнення отриманих результатів. Посилання на них будуть наведені при отриманні та обговоренні результатів.

РОЗДІЛ 3

КОМПЛЕКСНЕ НАСИЧЕННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ НІОБІЄМ І ХРОМОМ

3.1. Основні реакції карбідоутворення

Будь-який вид хіміко-термічної обробки супроводжується зміною структури поверхневих шарів насичуваного матеріалу, що призводить до зміни їх властивостей [4, 31, 32, 35, 87, 89, 101]. Відомо [64, 65, 121, 127], що у процесі формування карбідних покриттів спостерігається масообмін між поверхнею оброблюваного матеріалу і активної газової фази, яка утворюється в реакційному просторі при протіканні певних хімічних реакцій. У працях [65, 121] показано, що ці реакції можуть протікати одночасно або послідовно, причому не тільки в об'ємі активної газової фази, але й на межі поділу з оброблюваним матеріалом, а також всередині останнього. Саме ці реакції суттєво впливають на проходження процесу формування покриттів.

За вихідні реагенти у даному дослідженні використовували порошки ніобію і хрому, графіт і чотирихлористий вуглець, нагрів та ізотермічна витримка яких у замкненому реакційному просторі супроводжуються протіканням великої кількості хімічних реакцій [64, 89, 129]. Визначити основні хімічні реакції, знайти спосіб впливу на окремі стадії масоперенесення і його спрямованість можна за допомогою термодинамічного аналізу. При цьому, найбільш достовірну інформацію про процеси, які проходять у реакційному просторі, можна отримати при термодинамічному розрахунку окремих реакцій [45].

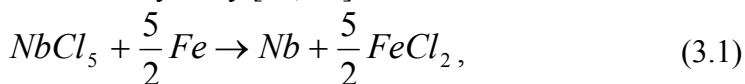
За прийнятих умов проведення процесу насичення нагрівання реакційної камери із вмістом (зразки, порошки ніобію і хрому) до температури ізотермічної витримки (1173-1373 K) супроводжується тільки збагаченням повер-

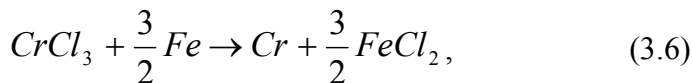
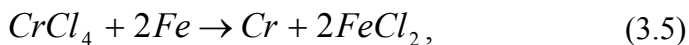
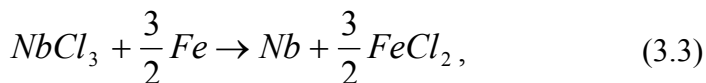
хні оброблюваної сталі вуглецем. Однак після досягнення температури ізотермічної витримки, коли у реакційну камеру одночасно вводять порошки ніобію і хрому, а також чотирихлористий вуглець, починають протікати хімічні реакції хлоридо- і карбідоутворення.

При цьому на першому етапі у реакційному просторі виникає активна газова фаза, яка становиться, перш за все, з хлоридів ніобію та хрому різної валентності [11, 64]. У працях [11, 17, 64, 121] і у нашому дослідженні [76] показано, що цими хлоридами можуть бути: CrCl_4 , CrCl_3 , CrCl_2 , NbCl_5 , NbCl_4 , NbCl_3 , NbCl_2 . Вони виникають при взаємодії порошоків ніобію і хрому з хлором, який з'являється в реакційному просторі внаслідок дисоціації CCl_4 або COCl_2 [57, 88].

При цьому, відповідно до даних праці [64], у замкненому реакційному просторі одночасно протікають хімічні реакції утворення всіх вищеперелічених хлоридів різної валентності. Це пов'язано з тим, що хлориди ніобію і хрому нижчої валентності менш стабільні, ніж хлориди цих металів вищої валентності, а їх взаємодія з хлором супроводжується появою додаткових кількостей останніх. Одночасно з цим у реакційному просторі протікають реакції взаємодії хлоридів вищої валентності з порошками металів, у результаті чого з'являються додаткові порції карбідів нижчої валентності [65, 121]. Між хлоридами ніобію і хрому різної валентності, що утворюються, у кінцевому підсумку, встановлюється рівновага [64].

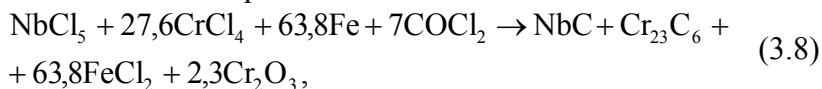
Перебуваючи у контакті з оброблюваною сталлю, хлориди ніобію і хрому хемосорбуються насичуваною поверхнею і виділяють на ній активні атоми цих елементів за реакціями обміну типу [11, 65]:

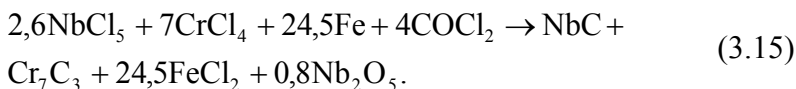
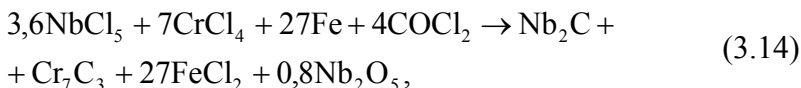
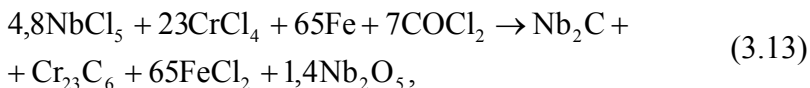
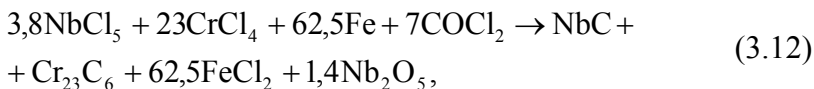
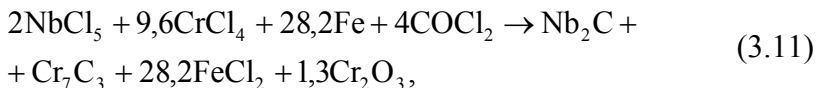
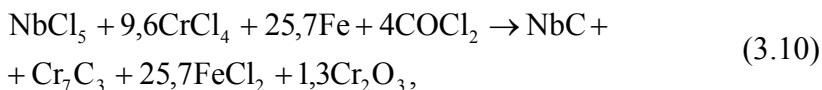
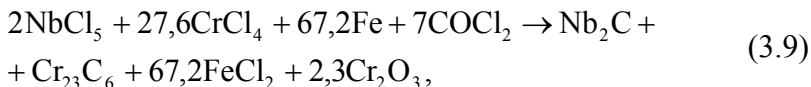




Далі активні атоми ніобію і хрому адсорбуються на поверхні оброблюваного матеріалу і дифундують у глиб його, утворюючи спочатку тверді розчини, а потім і хімічні сполуки (карбіди) [11, 17, 64]. Останні утворюються в поверхневій зоні за рахунок зустрічної дифузії вищевказаних карбідоутворюючих елементів з вуглецем матриці.

Розраховані реакції карбідоутворення, які протікають при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом. При проведенні розрахунків більше 200 хімічних реакцій карбідоутворення враховували можливість наявності у реакційному просторі, крім заліза – основного компонента сталі, хлоридів ніобію і хрому різної валентності, також вуглецю, його оксидів (CO, CO₂), фосгену (COCl₂), а в продуктах реакцій – карбідів ніобію (NbC, Nb₂C), карбідів хрому (Cr₂₃C₆, Cr₇C₃), оксидів вуглецю, оксидів заліза (FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃), ніобію (NbO₂, Nb₂O₅), хрому (CrO₃, CrO₂, Cr₂O₃), хлоридів заліза (FeCl₃, FeCl₂). Проведені розрахунки, а також порівняльний аналіз літературних даних [59, 78] показали, що найбільш термодинамічно імовірними реакціями карбідоутворення при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом є такі:





Як показали результати розрахунку решти реакцій, всі вони можуть мати місце, хоч термодинамічна можливість їх протікання виявляється значно нижчою [121]. Результати розрахунку реакцій 3.8-3.15 наведені на рис. 3.1 і у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Зміна вільної енергії утворення карбідних фаз за реакціями обмінного типу залежно від температури

Номер реакції	ΔG , кДж / моль при T, K			
	298	500	1000	1500
3.9	-11087,63	-11591,41	-12838,40	-14085,40
3.11	-4913,53	-5153,28	-5746,74	-6340,19
3.13	-10195,74	-10656,39	-11796,62	-12936,84
3.15	-4426,85	-4642,12	-5174,98	-5707,83

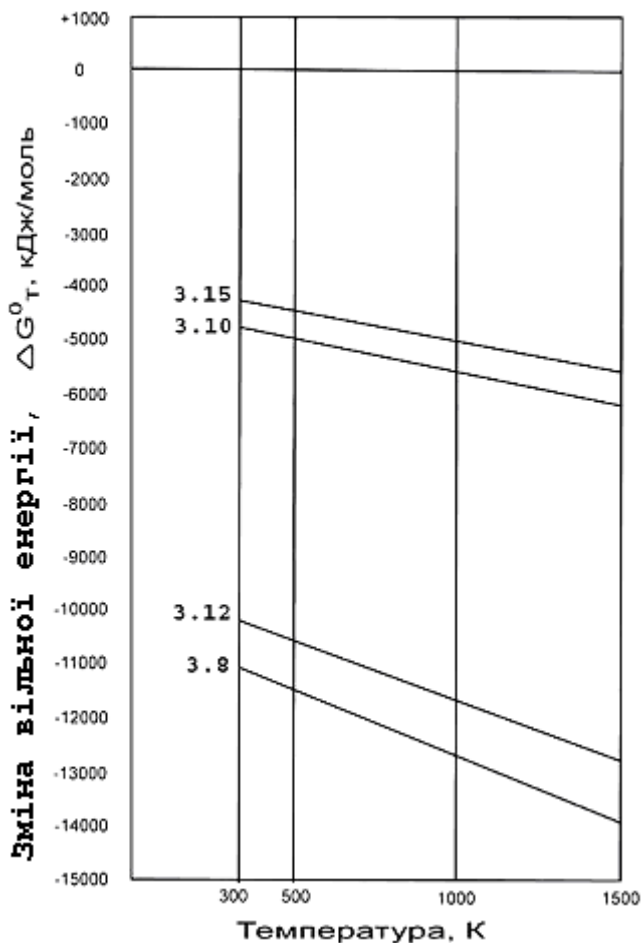


Рисунок 3.1 – Залежність вільної енергії утворення карбідів ніобію та хрому від температури (реакції 3.8, 3.10, 3.12, 3.15).

Аналіз наведених даних свідчить [76], що при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом можливе утворення дифузійного шару, який становиться з двох зон, відповідно на основі карбідів ніобію і хрому. При цьому термодинамічна імовірність утворення в дифузійному шарі

карбідів NbC і Nb₂C практично рівнозначна, а імовірність утворення карбіду хрому Cr₂₃C₆ виявляється значно вищою, ніж карбіду Cr₇C₃. У складі кінцевих продуктів реакцій карбідоутворення одночасно наявні, крім карбідів ніобію і хрому, хлорид заліза FeCl₂ і оксиди Cr₂O₃ і Nb₂O₅.

Слід відзначити, що наведені результати повністю узгоджуються з літературними даними [11, 17, 120] і незначно відрізняються від висновку роботи [61], в якому автори зазначають, що при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом у дифузійному шарі утворюються карбіди цих елементів тільки вищої валентності. Надлишкова кількість порошків ніобію і хрому у складі металізатора знижує імовірність протікання реакцій карбідоутворення і, перш за все, карбідів типу Nb₂C і Cr₂₃C₆.

Аналіз проведених розрахунків можливих реакцій карбідоутворення при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом, частина яких наведена на рис. 3.1 і в таблиці 3.1, дозволяє зробити такі висновки[76]:

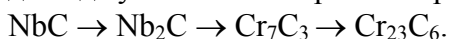
1 Найбільш термодинамічно імовірними реакціями карбідоутворення є ті, які протікають за наявності в реакційному просторі фосгену (COCl₂).

2 Термодинамічна імовірність утворення карбідних фаз типу NbC, Nb₂C, Cr₇C₃ і Cr₂₃C₆ збільшується в міру підвищення температури процесу.

3 При протіканні реакцій карбідоутворення, незалежно від ступеня валентності хлориду, що бере участь, термодинамічна імовірність утворення карбіду Cr₂₃C₆ вища, ніж карбіду Cr₇C₃.

4 Термодинамічні імовірності утворення карбідів NbC і Nb₂C близькі між собою.

5 Термодинамічна імовірність утворення карбідних фаз досліджуваних типів зростає в ряду:



6 У продуктах реакцій карбідоутворення обмінного типу наявні оксиди типу Nb_2O_5 і Cr_2O_3 . Враховуючи, що вони можуть виникати безпосередньо у дифузійному шарі і погіршувати його експлуатаційні характеристики, необхідно знижувати вміст кисню у реакційному просторі. Це може бути досягнуто попереднім вакуумуванням реакційної камери.

7 Враховуючи, що термодинамічна імовірність протікання реакції карбідоутворення досліджуваного типу підвищується зі збільшенням температури процесу, порошки ніобію та хрому слід розміщувати в реакційній камері в зоні з меншою температурою, а оброблювані матеріали – у більш нагрітій зоні, температура якої буде достатньою для інтенсивного проходження дифузійних процесів.

Вивчена термодинамічна імовірність протікання реакцій карбідоутворення на поверхні заліза. Однак отримані висновки, імовірно, можна використовувати й при вивченні процесів карбідоутворення на поверхні сталей. Слід відзначити, що рушійною силою процесу нанесення покриттів із застосуванням способу ϵ , перш за все, відмінність в активності дифундуючого елемента безпосередньо у порошковій суміші та на оброблюваній поверхні сталей. Оскільки парціальний тиск хлоридів, що виникають, над поверхнею оброблюваної сталі завжди менше, ніж над поверхнею вихідного порошку, то утворюється градієнт парціального тиску газу (хлоридів) у реакційному просторі. Саме тому при контакті з оброблюваною поверхнею остання буде змінювати свій склад таким чином, щоб знизити парціальний тиск хлоридів, які утворюються в активній газовій фазі замкненого реакційного простору [29, 64].

Наведені результати досліджень і зроблені висновки можуть служити основою для створення нового способу комплексного насичення сталей ніобієм і хромом. Остаточні висновки можна зробити, вивчивши рівноважний склад

реакційного середовища, яке утворюється у реакційному просторі при використанні прийнятих вихідних реагентів.

Це пов'язано з тим, що оцінка ходу процесу комплексного насичення за декількома найбільш імовірними у термодинамічному відношенні реакціями не завжди призводить до позитивних результатів [62].

3.2 Рівноважний склад реакційного середовища

Знання раціонального співвідношення порошків ніобію та хрому, кількості вуглецю і CCl_4 , а також температури нагрівання металізатора й оброблюваних матеріалів дозволяє обґрунтувати вибір технологічних параметрів процесу комплексного насичення сталей ніобієм та хромом.

Незважаючи на велику кількість праць з багатокомпонентного насичення, докладний аналіз яких наведений у монографіях [43, 75, 96], дослідження щодо отримання покриттів при одночасній дифузії ніобію та хрому у сталі перебувають на початковій стадії [121, 124].

Як відомо [121, 124], склад активної газової фази, яка утворюється у реакційному просторі при використанні як вихідних реагентів порошків металів, чотирихлористого вуглецю і вуглецевмісних речовин, багато у чому визначає фазовий і структурний склад покриттів, а отже, і їх властивості. Саме тому для обґрунтованого вибору технологічних параметрів комплексного насичення сталей ніобієм та хромом нами на основі термодинамічних розрахунків за методикою [111, 125] був вивчений рівноважний склад реакційного середовища, яке утворюється у реакційному просторі за прийнятих умов ведення процесу.

Враховуючи вимоги (§5 розділу 2), нами були проведені необхідні розрахунки із визначення рівноважного складу реакційного середовища при різному співвідношенні компонентів (Nb-Cl-C, Nb-Cr-Cl-C, Nb-Cr-Cl-C-O-N-

Fe), частина яких наведена у таблиці 3.2. З аналізу отриманих результатів випливає, що склад реакційного середовища як газової, так і конденсованої фаз суттєво залежить від складу системи і співвідношення в ній вихідних реагентів. Так, введення до складу системи лише ніобію, хлору і вуглецю супроводжується утворенням у газовій фазі хлоридів ніобію різної валентності та в конденсованій фазі – карбідів ніобію та чистого ніобію (системи 1, 2).

Автори праці [124] відзначають, що при температурах ніобіювання 1000-1400 К у порядку зростання парціального тиску хлориди ніобію можна розміщувати у такий ряд: NbCl_4 , NbCl_3 , NbCl_2 . При цьому встановлено, що максимальні значення парціального тиску цих хлоридів спостерігаються при температурах 1000, 1200 і 1400 К відповідно.

Відсутність у системах 1, 2 вищого хлориду NbCl_5 пояснюється його перетворенням при високих температурах у хлорид нижчої валентності за реакцією: $\text{NbCl}_5 + \text{NbCl}_3 \rightarrow 2\text{NbCl}_4$. У свою чергу, хлорид ніобію NbCl_4 перетворюється у хлорид NbCl_3 за реакцією: $\text{NbCl}_4 + \text{NbCl}_2 \rightarrow 2\text{NbCl}_3$ [76].

У праці [125] відзначається, що перехід ніобію у карбідну фазу можливий лише в інтервалі температур 900-1200 К. Однак, на думку авторів праці [124], із зростанням вмісту ніобію у системі область існування карбіду NbC розширюється на весь досліджуваний температурний інтервал, тобто до 1500 К.

Слід відзначити, що встановлені експериментально фазові склади дифузійного шару після ніобіювання сталей [11] повністю збігаються з розрахунковим складом конденсованої фази (системи 1, 2), що свідчить про коректність вибраної нами методики розрахунку.

Таблиця 3.2 - Рівноважний склад реакційних середовищ* при температурах 1200-1400 °K і тиску у системі 10^{-2} Па [76]

Номер системи	Склад системи, моль	Склад середовища	
		газова фаза	конденсована фаза
1	Nb-Cl-C=5,0-2,0-1,0	NbCl ₃ , NbCl ₂	NbC, Nb ₂ C, Nb
2	Nb-Cl-C=8,0-8,0-2,0	NbCl ₄ , NbCl ₃ , NbCl ₂	NbC, Nb
3	Nb-Cr-Cl-C=2,5-2,5-2,0-1,0	NbCl ₃ , NbCl ₂ , CrCl ₃ , CrCl ₂ , CrCl	NbC, Nb ₂ C, Cr
4	Nb-Cr-Cl-C=4,5-0,5-2,0-1,0	NbCl ₃ , NbCl ₂ , CrCl ₃ , CrCl ₂ , CrCl	NbC, Nb ₂ C, Nb, Cr
5	Nb-Cr-Cl-C-O-N-Fe= = 5,0-0,05-4,0-4,0-1,5-4,5-5,0	NbOCl ₃ , NbCl ₄ , NbCl ₃ , NbCl ₂ , CrCl ₃ , CrCl ₂ , FeCl ₂ , CO, N ₂	NbC, NbO ₂ , Fe
6	Nb-Cr-Cl-C-O-N-Fe= = 4,9-0,1-4,0-4,0-0,5-1,5-5,0	NbOCl ₃ , NbCl ₂ , CrCl ₃ , CrCl ₂ , FeCl ₂ , CO, N ₂	NbC, NbO ₂ , Fe
7	Nb-Cr-Cl-C-O-N-Fe= = 2,0-2,0-4,0-4,0-0,5-1,5-5,0	NbOCl ₃ , NbCl ₂ , CrCl ₃ , CrCl ₂ , FeCl ₂ , CO ₂ , CO, N ₂	NbC, Cr ₂ N, Cr ₂ O ₃

*Головні компоненти враховували при парціальному тиску не менше $1 \cdot 10^{-6}$ МПа.

Додаткове введення у систему навіть невеликих кількостей хрому (системи 3, 4) супроводжується появою в газовій фазі, поряд з хлоридами ніобію, хлоридів хрому CrCl₃, CrCl₂, CrCl, парціальний тиск яких досягає високих значень. Як показують розрахунки, при співвідношенні в системі кількостей ніобію та хрому, що дорівнює 10:1, па-

рціальний тиск хлориду CrCl_3 досягає значення $5 \cdot 10^{-3}$ МПа, що узгоджується з результатами праці [125].

Слід відзначити, що максимальні значення рівноважного парціального тиску у системі Nb-Cr-Cl-C=2,5-2,5-2,0-1,0 (моль) для хлоридів NbCl_2 спостерігаються при 1200 К, NbCl_3 – при 1000 К, NbCl_4 – при 1000 К, CrCl – при 1500 К, CrCl_2 – при 1200 К, CrCl_3 – при 1000 К (рис. 3.2). Максимальний молярний вміст фази NbC, який досягає 0,9 молей, спостерігається при температурі 1050 К і зберігається достатньо високим у всьому досліджуваному інтервалі температур. Положення “критичних” точок (перегинів) для хлоридів ніобію практично не змінюється в міру збільшення вмісту хрому у системі аж до 90%.

Серед конденсованих фаз у системі 3, крім карбідів NbC, Nb_2C , наявний хром, а у системі 4, крім названих речовин, присутній додатково ніобій. Карбіди хрому типу Cr_{23}C_6 і Cr_7C_3 , виникнення яких теоретично можливе, особливо в системах з високим вмістом хрому, кількісно поступаються карбідам ніобію. Очевидно, їх кількість менша, ніж 10^5 молей, і вони не можуть бути враховані при проведенні розрахунків за прийнятою методикою.

Це дозволяє зробити припущення про те, що при комплексному насиченні сталей ніобієм та хромом переважуючою карбідною фазою у дифузійному шарі, що утворюється, буде карбід ніобію, можливо, легований хромом.

У системах, які містять залізо і компоненти повітря (кисень і азот), крім хлоридів ніобію та хрому різної валентності, фіксується наявність у газовій фазі оксихлориду ніобію NbOCl_3 , хлориду заліза FeCl_2 , оксидів вуглецю CO і CO_2 , молекулярного азоту N_2 (таблиця 3.2). У той самий час у складі конденсованої фази з’являються оксид NbO_2 , оксид хрому Cr_2O_3 , а також нітрид хрому Cr_2N . При цьому найстабільнішою фазою є оксид NbO_2 , кількість якого без-

перервно збільшується в міру підвищення температури про-

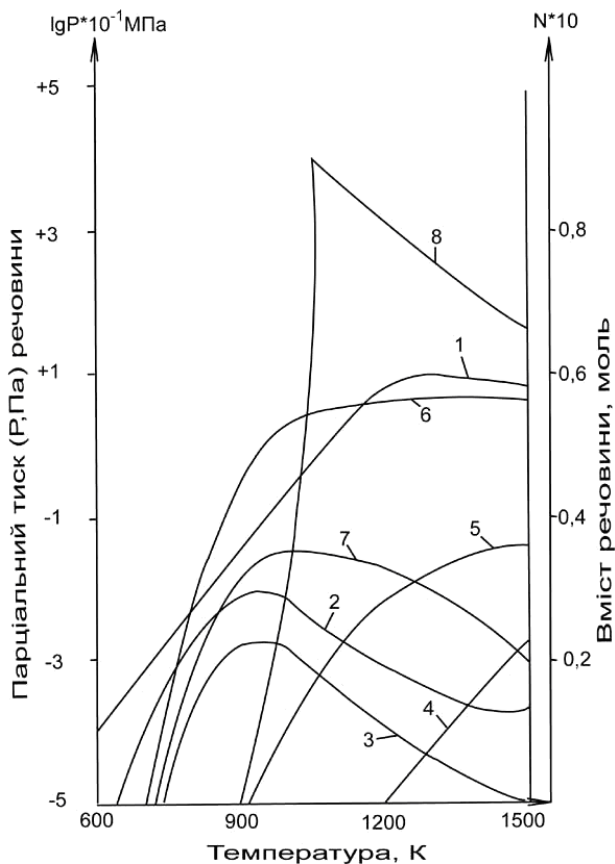


Рисунок 3.2 – Рівноважний склад системи:

$\text{Nb-Cr-Cl-C} = 2,5-2,5-2,0-1,0$ (у молях): парціальний тиск:
 NbCl_2 – 1, NbCl_3 – 2, NbCl_4 – 3, Cr – 4, CrCl – 5, CrCl_2 – 6,
 CrCl_3 – 7, молярний вміст фази NbC – 8 [76]

цесу. Очевидно, це пов'язано з тим, що утворення оксихлориду NbOCl_3 , який має максимальний парціальний тиск серед газоподібних сполук у досліджуваних системах, і ок-

сиду NbO_2 взаємозв'язані. У початкові моменти процесу при взаємодії поверхні цього оксиду з хлоридами ніобію в присутності хлору утворюється оксихлорид NbOCl_3 , наприклад за реакцією $\text{NbO}_2 + \text{NbCl}_2 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NbOCl}_3$, а далі він дисоціює з виділенням NbO_2 , кількість якого і зростає у конденсованій фазі.

Слід відзначити, що наявність у складі конденсованих фаз систем 5-7 оксидів ніобію та хрому, а також нітриду хрому є небажаним. Це пов'язано з тим, що вони розміщуються між кристалітами карбідних фаз у дифузійному шарі, знижуючи його експлуатаційні характеристики [124]. Саме тому при створенні способу нанесення карбідних покриттів слід передбачити можливість видалення з реакційного простору надлишків кисню та азоту, що може бути досягнуто за рахунок вакуумування реакційної камери. Встановлено [76], що навіть незначне вакуумування камери (до 13,3 Па) практично повністю усуває вміст кисню та азоту у покриттях.

Наявність FeCl_2 у газовій фазі систем 5–7 свідчить про протікання у реакційному просторі реакцій обміну між хлоридами і матрицею оброблюваного матеріалу. Саме це попереджує можливість появи у дифузійному шарі крихких інтерметалідів.

Аналіз отриманих даних за хімізмом, термодинамікою карбідоутворення, що проходять, та за визначенням рівноважного складу реакційного середовища у широкому інтервалі температур дозволяє обґрунтовано підійти до розроблення нового способу і встановлення раціональної витрати вихідних реагентів при комплексному насиченні сталей ніобієм та хромом з урахуванням таких рекомендацій [76]:

1 Співвідношення порошків ніобію та хрому в металізаторі повинно бути близьким до 1:1. Це обумовлено тим, що, якщо вміст хрому у складі металізатора перевищить вміст ніобію всього лише на 10% за масою, то відбудеться

зниження парціального тиску хлоридів ніобію та карбїду NbC. Цей карбїд на самому початку процесу насичення буде утворювати на поверхні сталей суцільний шар, перешкоджаючи дифузійному проникненню вглиб хрому. У результаті цього дифузійний шар, що отримують, буде мати невелику товщину.

2 Металізатор слід розміщувати у реакційній зоні з температурою 900-1500 К. Саме при цих температурах металізатора спостерігається найбільш прийнятні парціальні тиски відповідних хлоридів і карбїдних фаз, які утворюються у реакційному просторі.

3 Температура процесів комплексного насичення сталей ніобієм та хромом повинна становити 1173-1373 К. Зниження температури процесу супроводжується зменшенням швидкості дифузійних процесів, що небажано, а перевищення її понад 1373 К для сталей є неприйнятним з технологічної точки зору.

4 Тиск у реакційному просторі повинен бути зниженим. Необхідність зниження тиску у реакційній камері пов'язана з доцільністю усунення у ній надмірних кількостей кисню та азоту.

3.3 Розроблення способу комплексного насичення сталей ніобієм та хромом

Усунувши недоліки відомих способів нанесення карбїдних покриттів за рахунок зміни конструкції реакційної камери (рис. 2.1) і вивчивши фізико-хімічні умови формування дифузійних шарів і склад реакційного середовища, виявилось можливим створити новий спосіб комплексного насичення сталей ніобієм і хромом.

Саме розроблення нового вискоефективного способу нанесення карбїдних покриттів було одним з основних завдань цього дослідження. Воно містило у собі експери-

ментальне визначення таких технологічних параметрів, виходячи з розрахунку на 1 м^2 оброблюваної поверхні [76]:

1 Встановлення раціонального кількісного співвідношення порошків ніобію та хрому у складі металізатора і загальної витрати його.

2 Встановлення раціональної витрати активатора – чотирихлористого вуглецю та температури введення його у реакційний простір.

Як і у відомих способах нанесення карбідних покриттів [64], до складу вихідних реагентів, крім порошків карбідотворюючих елементів і CCl_4 , входила тверда вуглецевмісна речовина, за яку використовували графітове днище реакційної камери площею $0,06 \text{ м}^2$. Саме така площа внутрішньої поверхні днища, яке періодично обновлювали шляхом зачищення кордовою щіткою, була близька до площі сумарної поверхні кусків деревного вугілля, які використовувалися авторами праць [17, 64, 121] при вивченні процесів комплексного насичення сталей, прийнята як раціональна.

Підбір раціональних кількостей порошків металізатора і чотирихлористого вуглецю здійснювали, проводячи процес насичення при 1323 К впродовж $4\cdot 3600 \text{ с}$. При цьому вплив кількісного співвідношення вихідних реагентів оцінювали за зміною загальної товщини отримуваних покриттів, фазового складу і товщини фаз, що утворюються, а також параметрів їх кристалічних ґраток і мікротвердості. Крім цього, візуально оцінювали якість покриттів, що отримували, визначаючи наявність на їх поверхні сколювань, виразок, несучільностей.

Дослідження при підборі раціональних складів проводили використовуючи зразки сталей 45 і У8А.

Раціональний склад металізатора визначали за допомогою спеціального контейнера, який мав вигляд циліндра з вісьмома ємностями, кожна з яких мала об'єм $0,02 \text{ м}^3$

(рис. 3.3). В ємності завантажували реакційну суміш, яка складалася з 50 % за масою металізатора (з різним кількісним співвідношенням порошків ніобію та хрому), 48% за масою інертної речовини Al_2O_3 і 2,0% за масою активатора NH_4Cl [122]. Сумарна маса сталєвих зразків, що завантажували у кожну з ємностей, становила 0,02 кг, а маса реакційної суміші – 0,2 кг, що допустимо при проведенні хіміко-термічної обробки. Зверху ємності закривали листовим азбестом і герметизували за допомогою розробленого нами [133] складу, який містить (20-50)% за масою оксиду алюмінію і (50-80)% за масою карбїду кремнію.

Далі контейнер завантажували у заздалегідь нагріту до 1323 К електропіч і витримували впродовж 4-3600 с, додаючи до цього часу 3600 с на прогрів. Після завершення процесу контейнер з вмістом охолоджували на повітрі, розпаковували і піддавали отримані зразки дослідженням методами мікроструктурного, дюрOMETричного і пошиарового рентгеноструктурного аналізів.

На нашу думку, одночасне насичення сталей у реакційних сумішах різного складу практично за рівних температурно-часових умов процесу дозволило отримати об'єктивні дані із питань, що вивчали.

На рис. 3.4а і 3.5а наведені залежності загальної товщини покриттів і товщини фаз, що утворюються на сталях 45 і У8А, від вмісту порошку хрому в металізаторі. Встановлено, що зміна відсоткового співвідношення порошків ніобію та хрому в металізаторі впливає на фазовий склад покриттів, що отримують.

Так, при вмісті хрому в металізаторі менше 10% за масою дифузійний шар становиться лише з фази типу NbC, а при вмісті хрому більше 10% в дифузійному шарі виникає фаза Cr_7C_3 , яка розміщується між карбїдом NbC і матрицею. Крім цих фаз, при вмісті хрому в металізаторі (30-

70)% за масою на зовнішній межі покриття фіксується фаза Cr_{23}C_6 .

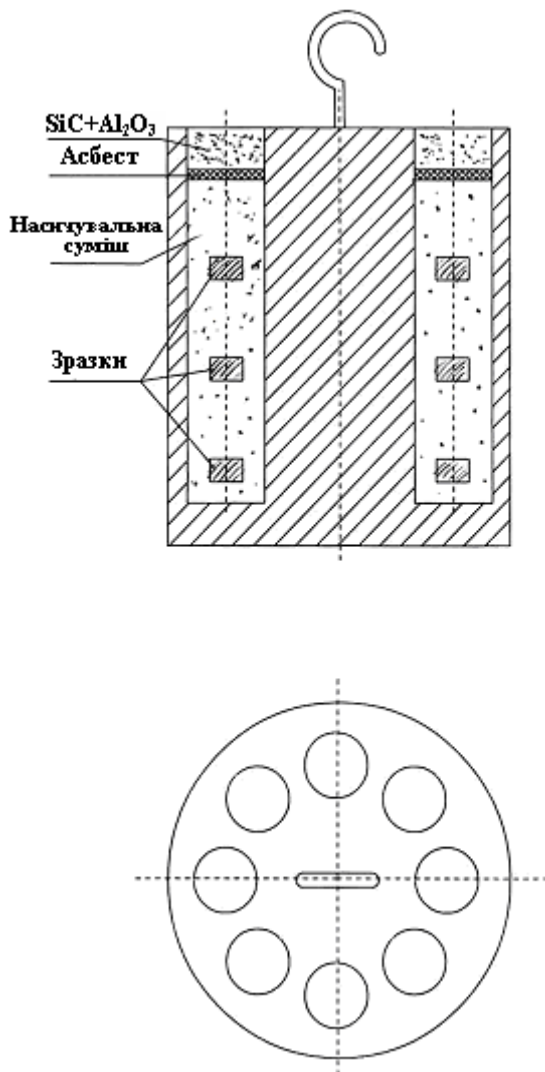


Рисунок 3.3 – Пристрій для підбору складу металізатора

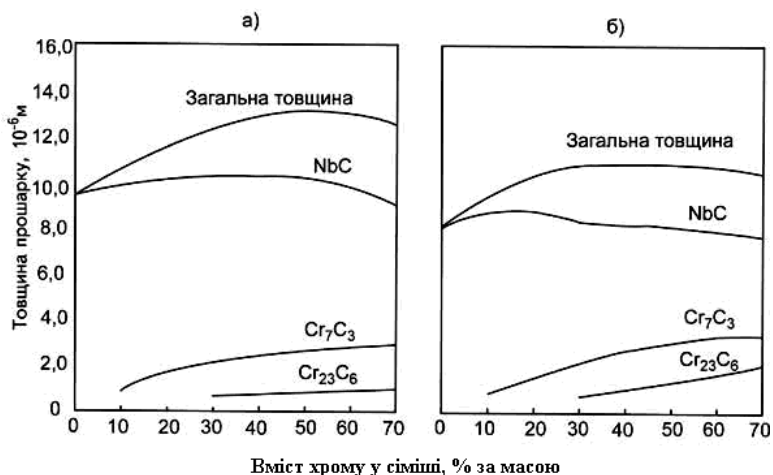


Рисунок 3.4 – Залежність загальної товщини покриття та фаз, що утворюються, від вмісту хрому у суміші на сталі 45 ($T = 1323$ К, $\tau = 4 \cdot 3600$ с)

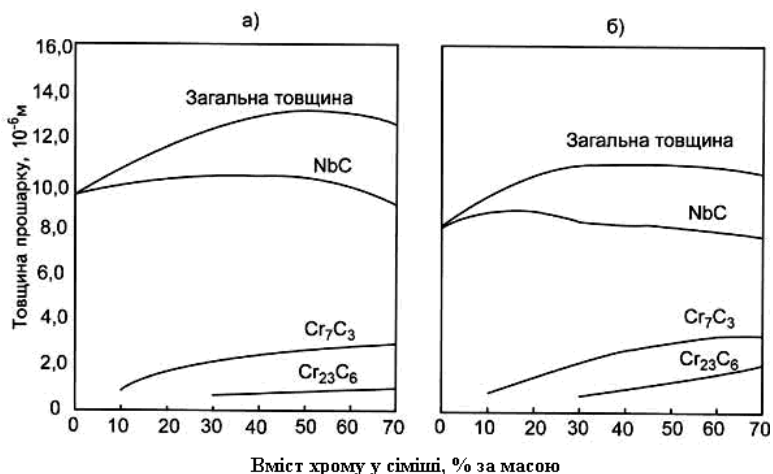


Рисунок 3.5 – Залежність загальної товщини покриття та фаз, що утворюються, від вмісту хрому у суміші на сталі У8А ($T = 1323$ К, $\tau = 4 \cdot 3600$ с)

При цьому загальна товщина покриттів при вмісті хрому в металізаторі до 40 % за масою зростає, а далі практично не змінюється. Товщина фази Cr_7C_3 в міру підвищення вмісту хрому в металізаторі збільшується на сталі 45 від 0,8 до $3,0 \cdot 10^{-6}$, а на сталі У8А – від 1,2 до $4,0 \cdot 10^{-6}$ м. Залежність товщини фази Cr_{23}C_6 прямолінійна й інтервал її змін від 0,5 до $1,0 \cdot 10^{-6}$ м при зміні вмісту хрому в металізаторі від 30 до 70 % за масою відповідно.

Фаза NbC незначно збільшує свою товщину при вмісті хрому в металізаторі до 20% за масою, далі в інтервалі від 20 до 50% за масою вона практично не змінюється, а при подальшому збільшенні хрому в складі металізатора незначно знижується.

Слід відзначити, що встановлені залежності на сталях 45 і У8А ідентичні. Більші значення загальної товщини покриття та товщини фаз NbC і Cr_7C_3 на сталі У8А, ніж на сталі 45 пов'язані з більш високим вмістом в ній вуглецю, який бере участь у формуванні покриттів. Як і слід було чекати [58, 60], безпосередньо під дифузійним шаром на сталі У8А і особливо на сталі 45 формується товста зневугльецьована зона, це свідчить про те, що за прийнятої методики насичення карбідні покриття зростають за рахунок зустрічної дифузії карбідоутворюючих елементів (ніобію та хрому) і вуглецю, розчиненого у матриці [64].

Встановлено, що склад металізатора впливає на зміну періоду кристалічної ґратки фази NbC (рис. 3.6а). Це пов'язано, очевидно, зі зміною вмісту вуглецю, ніобію, заліза і, можливо, хрому в ній.

Виходячи з вищевикладеного, можна вважати встановленим, що для комплексного насичення сталей ніобієм і хромом слід застосовувати металізатор, який містить у % за масою: порошок хрому 20-50, порошок ніобію 50-80.

Саме при використанні металізатора такого складу на поверхні вуглецевих сталей утворюється фаза NbC максимальної товщини і мікротвердості (рис. 3.7).

Для підтвердження зробленого висновку були проведені дослідження впливу складу металізатора на ті самі характеристики покриттів, які отримані у розробленій нами реакційній камері з графітовим днищем площею $0,06 \text{ м}^2$ при витраті активатора – чотирихлористого вуглецю в кількості $7 \text{ л/м}^2 \cdot 10^{-3}$ [17].

Встановлено (рис. 3.4 б і рис. 3.5 б), що характер зміни загальної товщини покриття і фаз, що утворюються, залежно від вмісту хрому у складі металізатора за прийнятих умов ведення процесу практично не відрізняються від таких самих характеристик покриттів, отриманих при використанні твердофазного методу. Не відрізняється і фазовий склад покриттів, отриманих при рівному співвідношенні порошків ніобію та хрому в металізаторі, а також кількість хрому, при яких в дифузійному шарі, крім фази NbC, з'являються фази Cr_7C_3 і Cr_{23}C_6 .

Однак слід відзначити, що при застосуванні газового методу товщина шару, що отримують, на основі фази Cr_{23}C_6 виявляється при вмісті хрому в металізаторі 70 % за масою на $(0,25-0,5)10^{-6}$ м більше, ніж у покритті, яке отримане твердофазним методом. Наявність у реакційній камері графітового днища повністю виключає появу під карбідним шаром знеуглецьованої зони.

Звертає увагу на себе також характер зміни залежності періоду кристалічної ґратки фази NbC від вмісту хрому у складі металізатора (рис. 3.6 б), який відрізняється від даних, наведених на рис. 3.6 а. Очевидно, відмінності, що спостерігаються, пов'язані з різним вмістом елементів, перш за все вуглецю, у фазі NbC, яка отримується прийнятими методами.

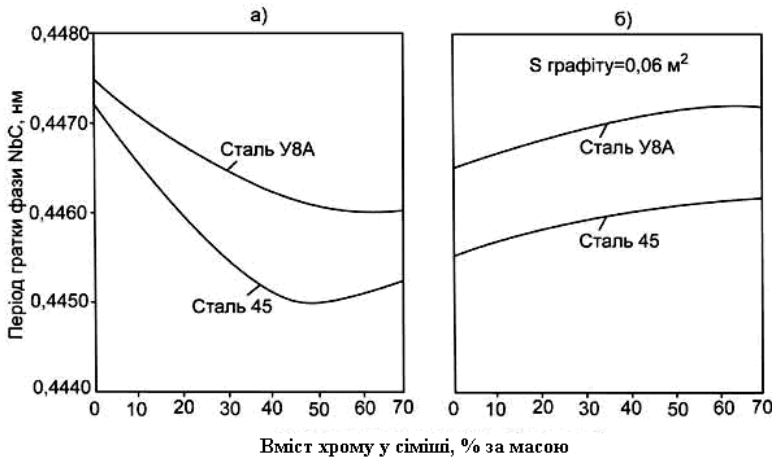


Рисунок 3.6 – Залежність періоду ґратки фази NbC від вмісту хрому у реакційній суміші: а – без участі графіту, б – з участю графіту ($T = 1323 \text{ K}$, $\tau = 4 \cdot 3600 \text{ c}$)

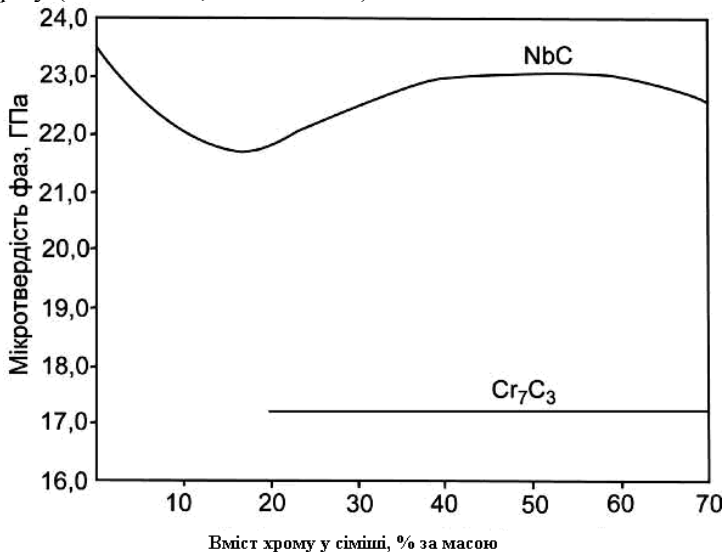


Рисунок 3.7 – Залежність мікротвердості фаз NbC і Cr₇C₃ на сталі У8А від вмісту хрому в реакційній суміші ($T = 1323 \text{ K}$, $\tau = 4 \cdot 3600 \text{ c}$)

Практично повна відтворюваність результатів дозволяє зробити остаточний висновок про склад вищезапропонованого металізатора як раціонального.

Дуже важливим моментом при розробленні способу комплексного насичення сталей ніобієм і хромом є визначення раціональної витрати активатора, за який використовували чотирихлористий вуглець, а також необхідної температури його введення в реакційний простір. Нами встановлено (рис. 3.8), що кількість активатора, що вводиться, повинна становити $(5,0-8,0) \cdot 10^{-3}$ л/м² залежно від марки оброблюваної сталі, а раціональною температурою його введення є температура ізотермічної витримки (рис. 3.9), що узгоджується з літературними даними [64].

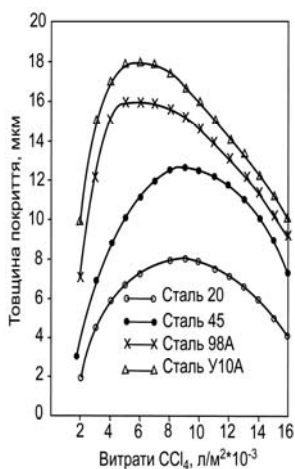


Рисунок 3.8 – Залежність товщини карбідного покриття, отриманого при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом, від витрати CCl_4 ($T = 1323$ К, $\tau = 4 \cdot 3600$ с)

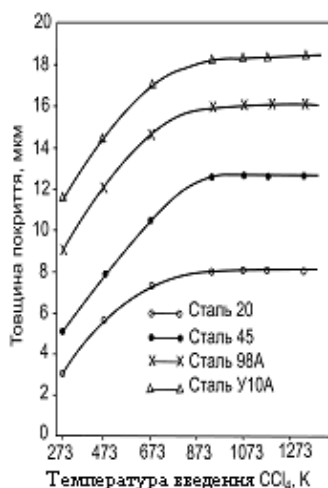


Рисунок 3.9 – Залежність товщини карбідного покриття, отриманого при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом, від температури введення CCl_4 ($T = 1323$ К, $\tau = 4 \cdot 3600$ с)

При введенні у реакційний простір CCl_4 в кількостях, менших за раціональні, утворюється відносно невелика кількість хлоридів ніобію та хрому, у результаті чого товщина карбідних покриттів, що отримуємо, виявляється, особливо на низьковуглецевих сталях, невеликою – $(2,0-3,0) \cdot 10^{-6}$ м. При витраті активатора більше раціонального через появу у реакційному просторі надлишку вільного хлору спостерігаються роз'їдання поверхні сталей і взаємодія карбідних фаз, що утворилися в дифузійному шарі, з ним, внаслідок чого товщина покриття зменшується.

Низькотемпературне введення чотирьохлористого вуглецю в реакційний простір, яке рекомендується у працях [11, 17], слід визнати недоцільним. Це пов'язано з особливостями розміщення металізатора відповідно до розроблюваного нами способу (у верхній частині реакційної камери, яка не нагрівається). За відсутності у реакційній зоні карбідоутворюючих елементів, застосовуваних нами, при нагріванні до температур ізотермічної витримки CCl_4 у присутності графітового днища повністю розкладається з виділенням вільного хлору. Це призведе до інтенсивного роз'їдання насичуваної поверхні сталі, що не припустимо.

Слід відзначити, що мікротвердість фази NbC в міру збільшення витрати активатора зростає до певної межі, а далі практично не змінюється (рис. 3.10).

Виходячи з вищевикладеного, витрата активатора, як раціональна нами була прийнята в об'ємі $(5-8) \cdot 10^{-3}$ л/м², а температура введення – температура ізотермічної витримки.

Слід відзначити, що при раціональній витраті чотирьохлористого вуглецю вихідний тиск у реакційній камері (10^{-1} мм рт. ст.) при напуску спочатку підвищується до 50-60 мм рт. ст., а потім, внаслідок протікання хімічних реакцій, зменшується і залишається в період ведення процесу на рівні 5,0-6,0 мм рт. ст.

Враховуючи відносно високу вартість вихідних порошків (ніобію та хрому), становить безсумнівний інтерес визначення раціональної витрати металізатора, виходячи з розрахунку на 1 м^2 оброблюваної поверхні. З цією метою проводили процес комплексного насичення сталей 45 і У8А при витраті чотирьохлористого вуглецю, що дорівнює $7 \text{ л/м}^2 \cdot 10^{-3}$, з введенням його в реакційний простір при 1323 К і витраті металізатора від $10 \text{ кг} \cdot 10^{-3}$ до $80 \text{ кг} \cdot 10^{-3}$. Співвідношення компонентів у металізаторі становило 1:1.

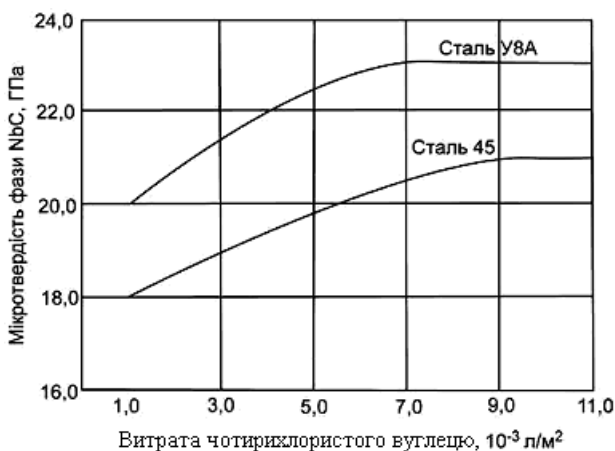


Рисунок 3.10 – Залежність мікротвердості фази NbC від витрати CCl_4 ($T = 1323 \text{ К}$, $\tau = 4 \cdot 3600 \text{ с}$)

На основі аналізу отриманих даних (рис. 3.11) встановлено, що за прийнятих умов ведення процесу раціональною витратою металізатора є $(30-60) \text{ кг} \cdot 10^{-3}$. Застосування меншої кількості металізатора супроводжується утворенням у реакційній камері відносно невеликої кількості хлоридів ніобію та хрому, що призводить до утворення карбідного покриття малої товщини.

Збільшення витрати металізатора вище $30 \text{ кг} \cdot 10^{-3}$ нераціонально, тому що, навіть у разі його неповної витрати

повторне використання його ускладнене через часткову карбідизацію та забруднення продуктами хімічних реакцій, які протікають у реакційному просторі.

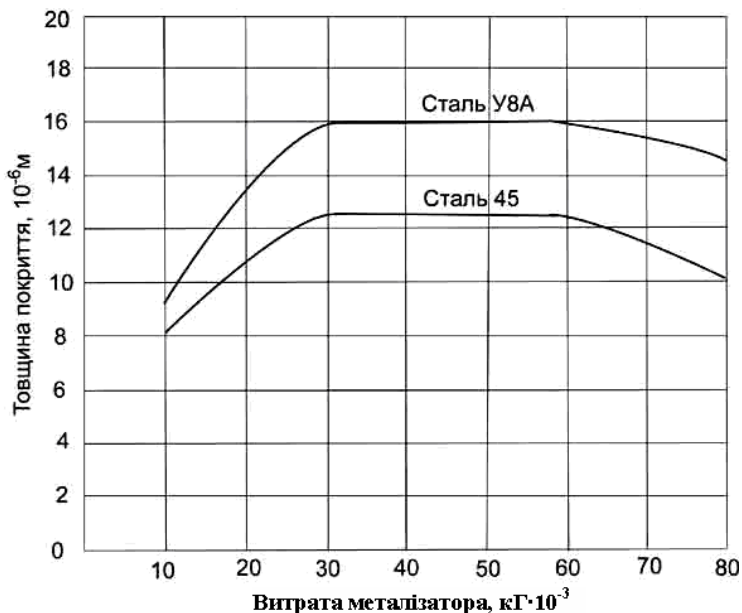


Рисунок 3.11 – Залежність товщини карбідного покриття на сталі 45 і У8А від витрати металізатора ($T = 1323 \text{ K}$, $\tau = 4 \cdot 3600 \text{ c}$)

Під час проведення подальших досліджень нами був використаний металізатор масою $30 \text{ кг} \cdot 10^{-3}$.

Таким чином, на основі даних, отриманих методами мікроструктурного, пошарового рентгеноструктурного і дюрOMETричного аналізів, нами були визначені раціональні склади вихідних реагентів і режими ведення процесу комплексного насичення сталей ніобієм і хромом, наведені у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 - Рациональний склад вихідних реагентів і технологічні параметри процесу комплексного насичення сталей ніобієм і хромом*

Маса металізатора, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot 10^{-3}$	Співвідношення кількостей порошоків ніобію та хрому, % мас.	Кількість чотирхлористого вуглецю, $\text{л}/\text{м}^2 10^{-3}$	Температура введення активатора, К	Тиск у період введення процесу, мм рт. ст.
30-60	Хром – 20-50 Ніобій – 50-80	5-8	1173-1373	5,0-6,0

* Вміст вуглецю оцінювався наявністю у реакційній камері графітового днища площею $0,06 \text{ м}^2$

На рис. 3.12 – 3.14 наведені мікроструктури сталі У8А з карбідними покриттями, отриманими при комплексному насиченні ніобієм і хромом при температурі 1323 К впродовж 4-3600 с. Їх аналіз підтверджує, що визначені залежності товщини дифузійного шару від витрати CCl_4 і температури його введення, а також від загальної витрати металізатора корелюють із встановленими технологічними параметрами процесу (таблиця 3.3).

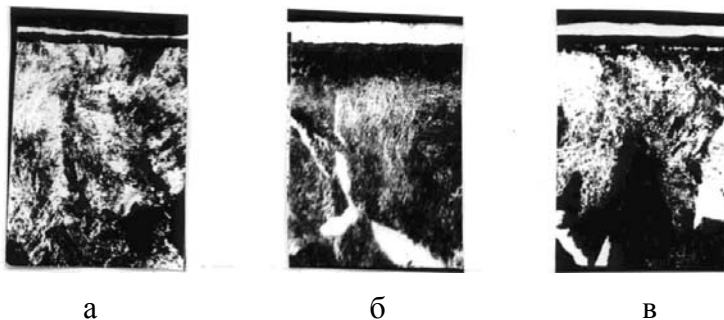


Рисунок 3.12 - Залежність товщини покриття на сталі У8А від витрати CCl_4 , $\text{л} \cdot 10^{-3}$: а – 2, б – 7, в – 12 ($T = 1323 \text{ К}$, $\tau = 4 \cdot 3600 \text{ с}$) $\times 300$

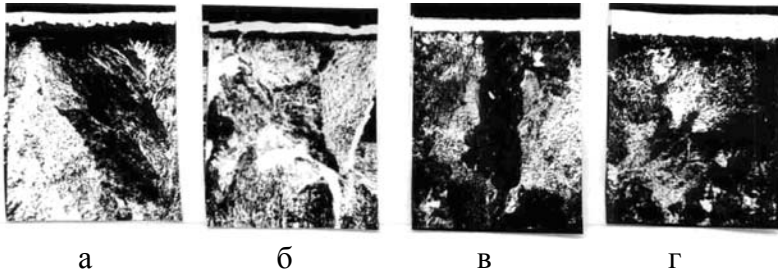


Рисунок 3.13 – Залежність товщини покриття на сталі У8А від температури введення CCl_4 , К: а – 673, б – 773, в – 873, г – 1323 ($T = 1323 \text{ K}$, $\tau = 4 \cdot 3600 \text{ c}$) $\times 300$

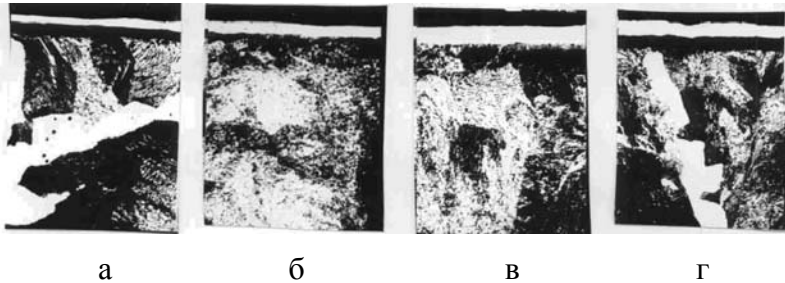


Рисунок 3.14 – Залежність товщини покриття на сталі У8А від загальної витрати металізатора, $\text{kG} \cdot 10^{-3}$: а – 10, б – 20, в – 40, г – 80 ($T = 1323 \text{ K}$, $\tau = 4 \cdot 3600 \text{ c}$) $\times 300$

На основі проведеного дослідження нами був розроблений спосіб комплексного насичення сталей ніобієм і хромом, в якому новим є те, що перед введенням порошків ніобію та хрому в реакційну камеру їх змішують у такому співвідношенні, % мас.:

хром – 20-50,
ніобій – 50-80.

3.4. Фазовий, хімічний і структурний склад покриттів

Створення якісних покриттів з високим комплексом експлуатаційних властивостей, а також технології їх нанесення вимагають встановлення взаємозв'язку між фазовим, хімічним складом і структурою отримуваних дифузійних шарів [12].

З цією метою всі зразки досліджуваних сталей після комплексного насичення ніобієм і хромом в інтервалі температур 1223-1373 К при тривалості процесу (2-6)·3600 с були піддані пошаровому рентгеноструктурному аналізу, що дозволило визначити фазовий склад покриттів, отриманих за прийнятих умов ведення процесу.

Встановлено (таблиця 3.4), що залежно від вмісту вуглецю у сталі, на поверхні зразків утворюється шарувата структура, яка становиться або з двох карбідних фаз (Cr_{23}C_6 і NbC), або з трьох карбідних фаз (Cr_{23}C_6 , NbC і Cr_7C_3). Дифрактограми, зняті з поверхні всіх зразків з покриттями досліджуваного типу, фіксують наявність дифракційних максимумів від карбіду NbC і карбіду Cr_{23}C_6 . Крім цих максимумів, на зразках, знятих з поверхні високовуглецевих сталей з покриттями, фіксуються відносно слабкі піки, що належать карбіду Cr_7C_3 . Після стравлення з поверхні всього лише $2 \cdot 10^{-6}$ м покриття дифракційні максимуми, що належать фазі Cr_{23}C_6 , зникають. Це свідчить про те, що ця фаза формується лише у поверхневій зоні покриття, і товщина її не перевищує $2 \cdot 10^{-6}$ м. У міру подальшого стравлення товщини покриття до $(10-15) \cdot 10^{-6}$ м на дифрактограмах з'являються піки, що належать фазам NbC і Cr_7C_3 , а також α -твердому розчину (матриці оброблюваної сталі).

Характерна ділянка дифрактограми, знятої з поверхні покриття на сталі У8А, наведена на рис. 3.15.

Таблиця 3.4 - Залежність фазового складу покриттів від температурно-часових умов процесу комплексного насичення вуглецевих сталей ніобієм та хромом (позначка “+” вказує на наявність, а позначка “-” – на відсутність фази)

Марка сталі	Карбідні фази	Температура процесу, К											
		1223			1273			1323			1373		
		Тривалість процесу, х 3600 с											
		2	4	6	2	4	6	2	4	6	2	4	6
10864	Cr ₂₃ C ₆	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	NbC	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Cr ₇ C ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	Cr ₂₃ C ₆	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	NbC	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Cr ₇ C ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
45	Cr ₂₃ C ₆	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	NbC	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Cr ₇ C ₃	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
У8А, У10А	Cr ₂₃ C ₆	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	NbC	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Cr ₇ C ₃	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Період кубічної кристалічної ґратки фази Cr₂₃C₆ практично не залежить від температурно-часових умов процесу насичення і вмісту вуглецю в оброблюваній сталі. Він становить завжди 1,0661 нм, що свідчить про сталість складу цієї фази.

У той самий час період кубічної кристалічної ґратки карбиду NbC у міру стравлювання покриття має тенденцію до збільшення свого розміру від a=0,4469 нм до

$a=0,4479$ нм. Слід відзначити, що період кристалічної ґратки фази NbC в основному залежить від вмісту вуглецю в оброблюваній сталі і залежить від температурно-часових умов ведення процесу у незначній мірі.

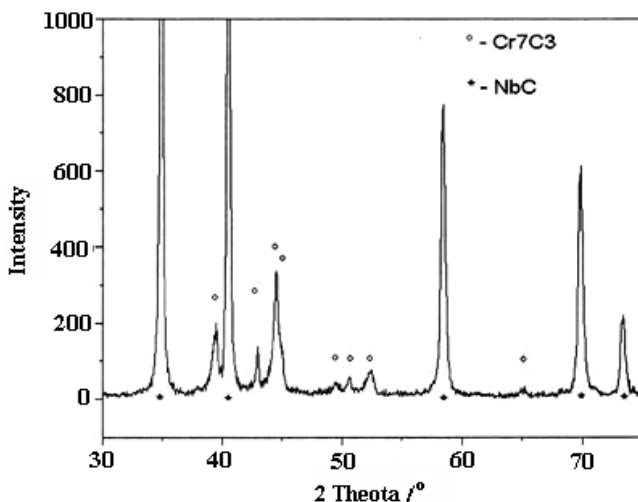


Рисунок 3.15 – Фрагмент дифрактограми сталі У8А: покриття Nb-Cr, глибина – 10 мкм

Параметри ромбічної кристалічної ґратки карбіду хрому Cr₇C₃, навпаки, мають тенденцію до зменшення від значень $a=0,7016$ нм, $b=1,2141$ нм, $c=0,4503$ нм на поверхні фази до значень $a=0,6962$ нм, $b=1,2072$ нм, $c=0,4496$ нм на межі поділу цієї фази з матрицею оброблюваного матеріалу. Параметри цієї ґратки суттєво залежать тільки від вмісту вуглецю в оброблюваній сталі.

Період ґратки α -твердого розчину в міру просування вглиб матриці змінюється незначно і знаходиться в межах від $a=0,28676$ нм до $a=0,28685$ нм.

Усі відхилення абсолютних значень параметрів кристалічних ґраток, встановлених нами, від літературних даних із цих величин [103, 106], очевидно, пов'язані з можливим легуванням фаз Cr₂₃C₆, Cr₇C₃ ніобієм і залізом, фази

NbC – хромом і залізом, α -твердого розчину – ніобієм і хромом у процесі комплексного насичення.

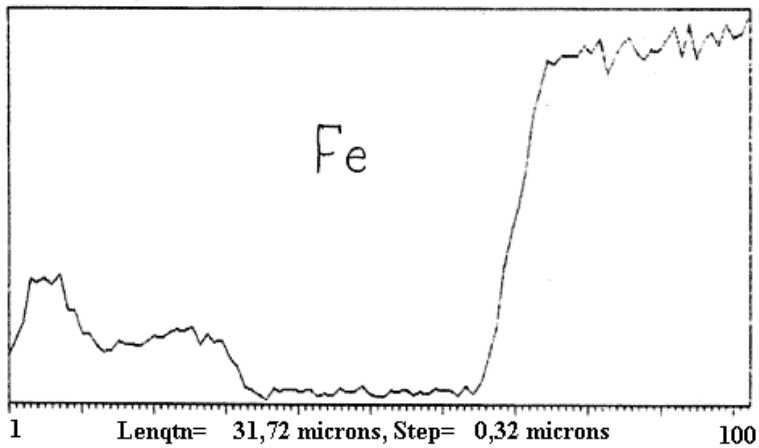
Так, наприклад, зменшення параметрів кристалічної ґратки фази Cr_7C_3 у міру наближення до межі поділу з матрицею оброблюваної сталі, очевидно, враховуючи сталість її складу через практичну відсутність області гомогенності, можна пояснити заміщенням у цьому карбіді атомів хрому з радіусом 0,125 нм атомами заліза з радіусом 0,117 нм [103]. У той самий час збільшення періоду кристалічної ґратки фази NbC, імовірно всього, обумовлене її збагаченням атомами вуглецю майже до отримання стехіометричного складу на межі поділу NbC-Cr₇C₃ [103].

Для підтвердження цих припущень нами був вивчений хімічний склад покриттів за допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу.

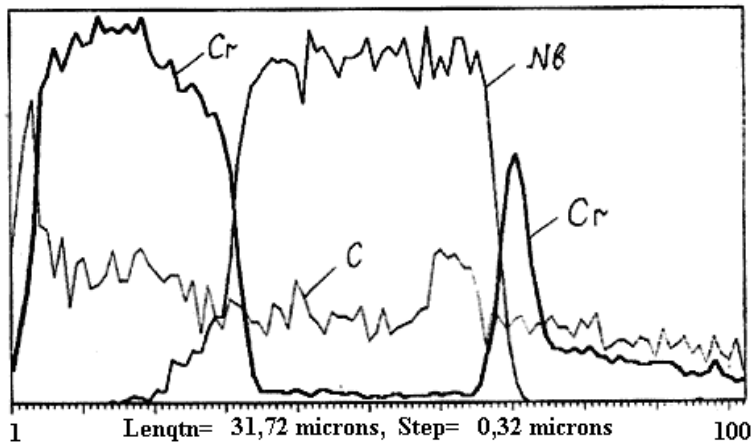
Дослідження проводили на зразках сталей 45, У8А і У10А з покриттями, отриманими при температурі 1323 К впродовж 4·3600 с. Загальна товщина покриттів становила $13 \cdot 10^{-6}$ м, $18 \cdot 10^{-6}$ м і $22 \cdot 10^{-6}$ м відповідно. При цьому товщина фази Cr_{23}C_6 дорівнювала $0,8 \cdot 10^{-6}$ м, фази NbC – $(8,5-17,5) \cdot 10^{-6}$ м і фази Cr_7C_3 – $3,5 \cdot 10^{-6}$ м. Вимірювання проводили у шести точках по перерізу дифузійного шару на поперечних шліфах зразків сталей з покриттями.

Слід відзначити, що методом мікроспектрального аналізу повністю підтверджуються дані пошарового рентгеноструктурного аналізу про те, що отримувані дифузійні шари досліджуваного типу на сталях 45, У8А і У10А мають шарувату структуру і складаються з трьох карбідних фаз: Cr_{23}C_6 , NbC, Cr_7C_3 .

Отримані дані про вміст ніобію, хрому, заліза і вуглецю у різних точках покриттів досліджуваного типу на сталях 45, У8А і У12А наведені у таблиці 3.5. Табличні дані про розподіл елементів за товщиною покриттів доповнюють концентраційні криві цих елементів, отримані внаслідок переміщення мікрозонда в напрямку від поверхні дифузійного шару (точка 1) до відстані $15 \cdot 10^{-6}$ м від поверхні поділу покриття-матриця (точка 6) і наведені на рис. 3.16.



a)



б)

Рисунок 3.16 – Концентраційні криві (а) – заліза, (б) – вуглецю, ніобію та хрому в покритті Nb-Cr на сталі 60

Таблиця 3.5 - Вміст елементів у різних зонах покриття, отриманого при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом при 1323 К впродовж 4·3600 с* [76]

Марка сталі	Номер точки вимірювання	Вміст елементів, % атомних			
		ніобій	Хром	залізо	вуглець
45	1	0,41	51,40	27,58	20,61
	2	49,62	0,56	0,77	49,05
	3	49,24	0,51	0,79	49,46
	4	0,12	33,85	35,81	30,22
	5	0,00	4,24	83,26	12,50
	6	0,00	0,15	96,44	3,41
У8А	1	0,38	51,20	27,25	21,17
	2	49,19	0,55	0,81	49,45
	3	49,73	0,53	0,84	48,90
	4	0,10	41,31	28,41	30,18
	5	0,00	4,21	82,39	13,40
	6	0,00	0,17	97,01	2,82
У10А	1	0,32	51,60	23,87	24,21
	2	49,53	0,54	0,75	49,18
	3	49,47	0,52	0,77	49,24
	4	0,08	38,20	31,47	30,25
	5	0,00	4,18	77,26	18,56
	6	0,00	0,13	95,72	4,15

*Перша точка відповідала вимірюванню по центру фази Cr₂₃C₆, друга – на відстані 3·10⁻⁶ м від межі поділу фаз Cr₂₃C₆-NbC, третя – на відстані 3·10⁻⁶ м від межі поділу фаз NbC-Cr₇C₃, четверта – по центру фази Cr₇C₃, п'ята – на відстані 2·10⁻⁶ м від межі поділу покриття-матриця, шоста – на відстані 15·10⁻⁶ м від межі поділу покриття-матриця

Встановлено[76], що у внутрішній зоні покриття утворюється карбідна фаза типу $Cr_{23}C_6$ товщиною не більше $2 \cdot 10^{-6}$ м, в якій розчиняється 0,32-0,41% ат ніобію і 23,87-27,58% ат заліза. Крім цього, в цій фазі міститься 51,20-51,60% ат хрому, а також вуглецю – у кількості 20,61-24,21% ат. При цьому чим вища кількість вуглецю у насичуваній сталі, тим більше цього елемента і тим менше заліза розчиняється у карбідній фазі $Cr_{23}C_6$. Вміст ніобію у цій фазі обернено пропорційний концентрації вуглецю в оброблюваній сталі і змінюється у межах 0,41-0,32% ат, що узгоджується з літературними даними [103].

Найбільшою за товщиною у покритті, що утворюється, є фаза NbC, в якій при максимальному вмісті основного металу – ніобію в кількості 49,73% ат додатково наявні хром у кількості 0,51-0,56 % ат, залізо у кількості 0,75-0,84% ат, а також вуглець у кількості 48,90-49,46% ат. Звертає на себе увагу той факт, що отримувані хімічні склади фази NbC дуже близькі між собою і незначно залежать від вмісту вуглецю в оброблюваній сталі.

Другою за товщиною у покритті досліджуваного типу є фаза Cr_7C_3 , яка розміщується між фазою NbC і перехідною зоною. У цій фазі, крім хрому, міститься 0,08-0,12% ат ніобію, а також 30,18-30,25% ат вуглецю і 27,41-35,81% ат заліза. Вміст вуглецю у цій фазі відповідає літературним даним [102]. Встановлено, що в міру підвищення концентрації вуглецю в оброблюваній сталі кількість ніобію у фазі Cr_7C_3 незначно зменшується.

За прийнятих умов процесу комплексного насичення ніобій практично не розчиняється у перехідній зоні і матриці оброблюваної сталі (точки 5, 6), однак спостерігається підвищений вміст хрому в цих точках, особливо у точці 5 на відстані $2 \cdot 10^{-6}$ м від межі поділу покриття-матриця, де концентрація цього елемента досягає більше 4,0% ат. Підвищення концентрації хрому поблизу цієї межі поділу,

очевидно, повинно сприяти покращанню зчеплення покриття, яке отримуємо, з поверхнею оброблюваної сталі.

Отже, відповідно до даних пошарового рентгеноструктурного і рентгеноспектрального аналізів, за прийнятих умов комплексного насичення вуглецевих сталей ніобієм і хромом у дифузійному шарі можливе утворення таких фаз: Cr_{23}C_6 , NbC , Cr_7C_3 , перехідної зони і α -твердого розчину, перш за все, хрому в залізі.

Відсутність у покритті фази Nb_2C добре узгоджується з результатами праці [17], в якій показано, що поява цього карбїду у дифузійному шарі неможлива через те, що ентальпія його утворення виявляється значно вищою від ентальпії утворення карбїду NbC і становить 45,4 ккал/моль і $(33,6 \pm 0,6)$ ккал/моль відповідно [103].

Встановлено [76], що фаза Cr_7C_3 не утворюється при комплексному насиченні ніобієм і хромом сталі 10864 і виникає лише при обробці сталі 20 в області температур вище 1273 К (див. таблицю 3.4).

Відповідно до розробленої моделі утворення багатоконпонентних карбїдних покриттів [121, 128] при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом одночасно вглиб оброблюваної поверхні дифундують обидва елементи. При цьому швидкість дифузії хрому значно перевершує швидкість дифузії атомів ніобію в аустеніті [11]. Однак ніобій як більш сильний карбїдоутворювач, ніж хром, у першу чергу буде утворювати критичні зародки карбїдної фази NbC при зустрічній дифузії атомів вуглецю з матриці оброблюваної сталі, які будуть рости по поверхні і по висоті. Ставши тривимірними, зародки карбїдної фази NbC зникаються, утворюючи суцільний шар з характерними кристалітами [64, 103].

До того часу, поки боковий ріст зародків фази NbC не завершиться, вглиб оброблюваної поверхні встигає продифундувати значна кількість хрому, концентрація якого на

відстані навіть $50 \cdot 10^{-6}$ м від межі поділу “покриття-матриця” досягає 1,0-1,5% ат.

Однак кількість вуглецю, що витрачається на ріст шару на основі NbC, за межею поділу з цією фазою в матриці на утворення карбіду хрому типу Cr₇C₃ виявляється недостатньою. При обробці сталей з концентрацією вуглецю $\geq 0,45\%$ за масою зона на основі цього карбіду утворюється на всьому температурно-часовому інтервалі комплексного насичення.

Якщо виникнення і взаємне розміщення у дифузійному шарі фаз NbC і Cr₇C₃ не викликає сумніву і узгоджується з літературними даними [64, 103], то утворення на зовнішньому боці покриття фази Cr₂₃C₆ вимагає свого пояснення, тим більше, що факт її існування за наявності у шарі вищого карбіду хрому спростовується у праці [121]. На нашу думку, висновки, зроблені у цій праці, не враховують ряду факторів за реальних умов проходження процесу, а саме: зміни активності газової фази, стабільності хлоридів, що отримують, підводу і активності вуглецю.

Карбід типу Cr₂₃C₆ утворюється на завершальній стадії процесу, коли активність насичення суттєво знижується. Ймовірність його появи на зовнішньому боці покриття підвищується з декількох причин. По-перше, термодинамічна імовірність утворення карбідів зростає в ряду NbC → Cr₇C₃ → Cr₂₃C₆. По-друге, для формування карбіду Cr₂₃C₆ потрібна значно менша кількість вуглецю (всього лише 5,68% за масою), ніж для фаз Cr₇C₃ (9,01% за масою) і NbC (11,45% за масою) [103]. По-третє, пружність парів хрому у досліджуваному інтервалі температур, особливо при зниженому тиску в реакційній камері, у багато разів вище пружності парів ніобію [118]. По-четверте, знижується поставка вуглецю в активну газову фазу через забруднення його постачальника – графітового днища камери

продуктами хімічних реакцій, які мають місце в реакційному просторі.

На думку авторів праць [65,83], поряд з цим, оскільки в період інтенсивного росту фази NbC спостерігається значне відведення ніобію з газової фази у покриття, то це призводить до того, що концентрація хрому в ній суттєво зростає. При цьому стає більш імовірним утворення у конденсованому стані карбіду $Cr_{23}C_6$, який і виникає на поверхні оброблюваних сталей.

Слід відзначити, що підвищити додатково науглецьовуючу здатність активної газової фази можливо, наприклад, за рахунок додаткового введення у реакційний простір твердих вуглецевмісних речовин [11, 17]. Однак це призводить до виділення на насичувальній поверхні сажового вуглецю і утруднення проходження дифузійних процесів, тобто недоцільно.

Характерні мікроструктури вуглецевих сталей з покриттями досліджуваного типу наведені на рис. 3.17 – 3.24.

Аналіз даних, отриманих за допомогою мікроструктурного аналізу, відповідає результатам пошарового рентгеноструктурного аналізу покриттів. Однак фаза $Cr_{23}C_6$, тонкий шар якої повинен розміщуватися у внутрішній зоні покриття, іноді відсутня (див. рис. 3.17, 3.18 а, 3.19 а).

Очевидно, це пов'язано з тим, що фаза $Cr_{23}C_6$, яка погано зв'язана з фазою NbC через низьку взаємну розчинність цих карбідів [103], сколюється у процесі виготовлення мікрошліфів, незважаючи на застосування спеціальних стискальних струбцин. Крім того, враховуючи великі відмінності в коефіцієнтах термічного розширення фази $Cr_{23}C_6$ ($10,1 \cdot 10^6$ град⁻¹) і фази NbC ($6,88 \cdot 10^6$ град⁻¹), можна чекати сколювання карбіду хрому у процесі охолодження сталей з покриттями від температури ізотермічної витримки до кімнатної.

Саме сколювання цієї фази з поверхні покриттів, імовірно, і не дозволило авторам праць [28, 120] встановити її наявність у дифузійному шарі, що утворюється при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом.

Слід відзначити, що наявність фази Cr_{23}C_6 на поверхні покриттів, безсумнівно, буде супроводжуватися підвищенням їх жаростійкості, корозійної та кавітаційної стійкості. Однак, враховуючи основний напрямок цієї роботи – підвищення твердості, міцності, зносостійкості і зниження крихкості покриттів на основі карбіду ніобію, при визначенні їх властивостей і характеристик фаза Cr_{23}C_6 видалялася при поліруванні до повного усунення (на глибині $0,5-1,8 \cdot 10^{-6}$ м). Це є допустимою операцією, оскільки після нанесення покриттів сталеві вироби, як правило, піддаються зміцнювальній термообробці і подальшій механічній доводці до необхідних розмірів.

Отримані покриття металографічно при травленні 3% розчином HNO_3 в етиловому спирті виявляються у вигляді світлої смуги, що не травиться, яка йде паралельно фронту дифузії і має достатньо чітку межу поділу з оброблюваною сталлю (рис. 3.17 – 3.24). Мікротвердість покриттів значно вища від цієї характеристики вихідної сталі.

Існують достатньо чіткі межі поділу і між фазами, що утворюються безпосередньо у покритті, особливо між фазами NbC і Cr_7C_3 (рис. 3.21 б, в).

Безпосередньо під карбідним покриттям існує тонка перехідна зона, яка має вигляд прошарку, що дуже травиться, розміщеного паралельно фронту дифузії. Перехідна зона має мікротвердість, яка поступається цій характеристиці покриття, але значно вища за матрицю оброблюваної сталі. Точно виміряти мікротвердість перехідної зони не вдається через її малу товщину. Нижче перехідної зони розміщується α -твердий розчин, перш за все хрому в залізі.

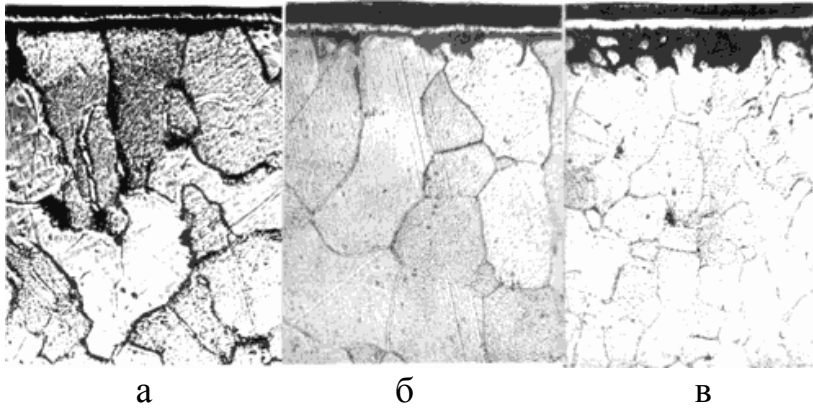


Рисунок 3.17 – Мікроструктури сталі 10864 з покриттям після комплексного насичення ніобієм і хромом при 1323 К впродовж 2·3600 с (а), 4·3600 с (б) і 6·3600 с (в). х300

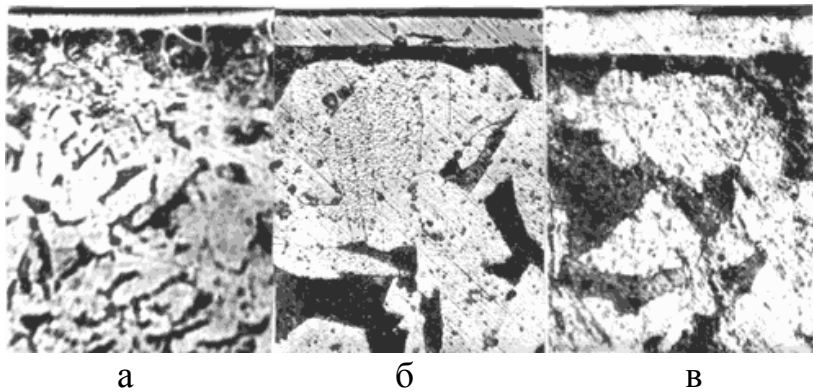


Рисунок 3.18 – Мікроструктури сталі 20 з покриттям після комплексного насичення ніобієм і хромом: а – 1223 К, 4·3600 с; б – 1273 К, 4·3600 с; в – 1323 К, 6·3600 с. х30

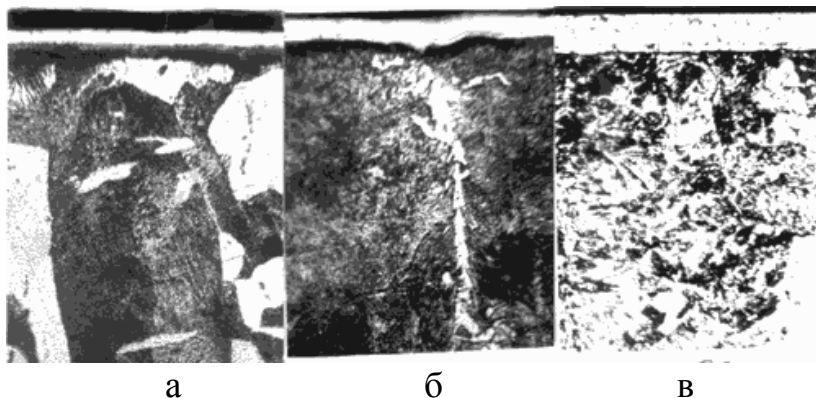


Рисунок 3.19 – Мікроструктури сталі 45 з покриттям після комплексного насичення ніобієм і хромом при 1273 К впродовж 2·3600 с (а), 4·3600 с (б) і 6·3600 с (в). х300

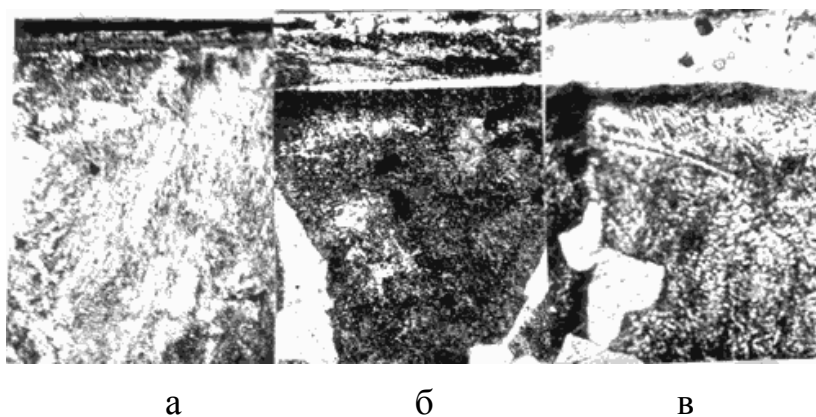


Рисунок 3.20 – Мікроструктури сталі 45 з покриттям після комплексного насичення ніобієм і хромом при 1323 К впродовж 2·3600 с (а), 4·3600 с (б) і 6·3600 с (в) (травлення реактивом Муракамі). х300

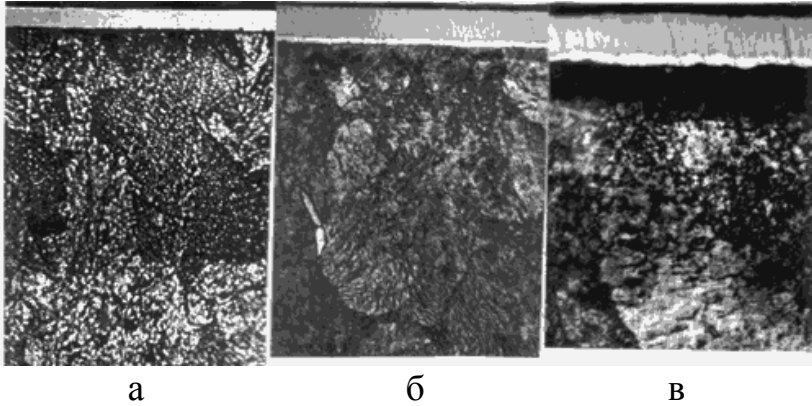


Рисунок 3.21 – Мікроструктури сталі У8А з покриттям після комплексного насичення ніобієм і хромом при 1273 К впродовж 2·3600 с (а), 4·3600 с (б) і 6·3600 с (в). х300

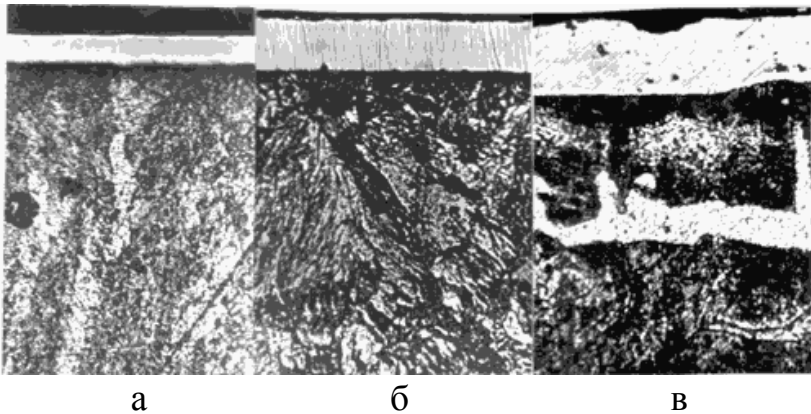


Рисунок 3.22 – Мікроструктури сталі У8А з покриттям після комплексного насичення ніобієм і хромом при 1323 К впродовж 2·3600 с (а), 4·3600 с (б) і 6·3600 с (в). х300

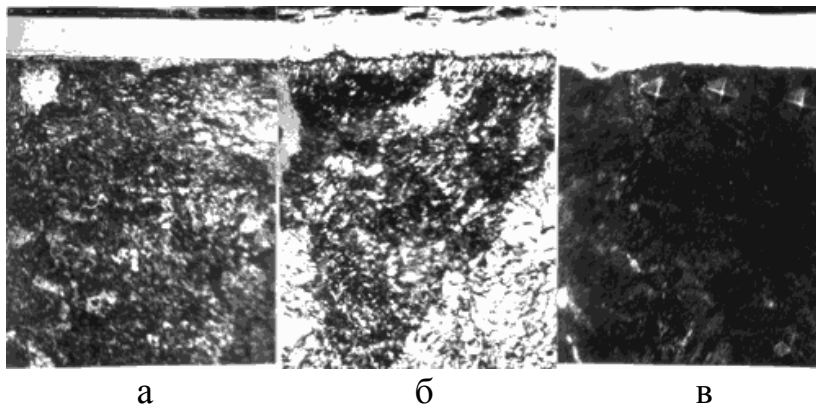


Рисунок 3.23 – Мікроструктури сталі У10А з покриттям після комплексного насичення ніобієм і хромом: а – 1273 К, 4·3600 с; б – 1273 К, 6·3600 с; в – 1323 К, 4·3600 с. х300

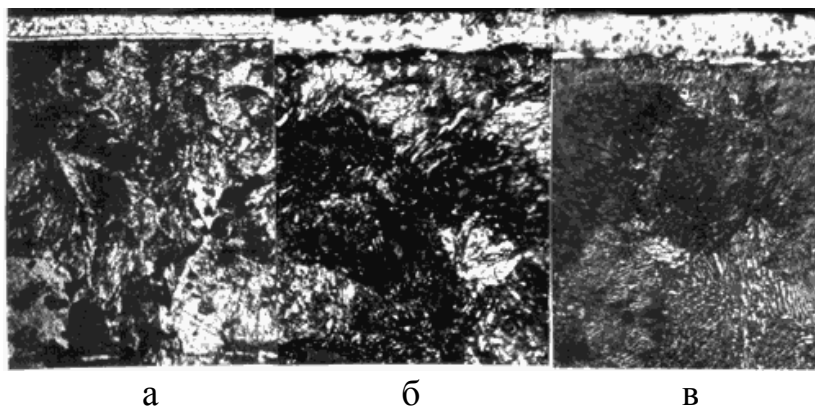


Рисунок 3.24 – Мікроструктури сталі У10А з покриттям після комплексного насичення ніобієм і хромом при 1323 К впродовж 1·3600 с (а), 3·3600 с (б) і 5·3600 с (в). х300

Звертає на себе увагу відсутність лінії поділу, що виникає при фазовій перекристалізації $\gamma \rightarrow \alpha$ у процесі дифузії ніобію та хрому при насиченні сталі 10864. Це свідчить про те, що концентрація ніобію та хрому в цій області не перевищує 1,0 і 12,0% за масою, відповідно [17, 22]. Металографічно у зоні α -твердого розчину на сталі 10864 виявляється утворення великих пор і пустот (рис. 3.17 а). Це може бути наслідком ефекту Кіркендала [54], який виражається в переважній дифузії атомів заліза, порівнянно з атомами ніобію та хрому, через поверхню поділу твердого розчину з карбідним покриттям у напрямку зовнішньої границі останньої.

Дуже високу щільність мають покриття, що утворюються при комплексному насиченні сталей У8А, У10А і У12А при 1273-1323 К (рис. 3.21). Однак підвищення температури процесу вище 1323 К хоча і не змінює складу покриттів, але значно підвищує їх пористість (рис. 3.24).

На жаль, отримати відомості про зернисту структуру покриттів, що утворюються, методом мікроструктурного аналізу не вдається. Це пов'язано з тим, що при травленні реактивом Мураками структура основної зони на базі NbC зразу ж забарвлюється у темно-коричневий колір.

Слід відзначити, що наявність під карбідним покриттям перехідної зони з високим вмістом вуглецю і відсутністю зневуглецьованих поверхневих шарів сталі може свідчити про те, що утворення карбідного шару на сталях 10864 і 20 відбувається в основному за рахунок нарощування з газової фази. Відсутність зневуглецьованих зон при формуванні покриттів на середньо- та високовуглецевих сталях свідчить про високу навуглецьовуючу здатність активної газової фази, яка утворюється в реакційній камері при використанні розробленого нами способу комплексного насичення ніобієм і хромом.

У праці [40], використавши метод довгохвильової рентгенівської спектроскопії, нами були отримані та вивчені

ультрам'які CrL_{α} -, FeL_{α} - і $\text{NbM}_{4,5}$ – спектри емісії від різних товщин (у 5 різних точках косого зрізу) ніобійхромового покриття на сталі У10А.

Аналіз отриманих результатів [40] дозволив встановити можливий характер взаємодії в фазових складових ніобійхромового покриття на її вплив на зчеплення дифузійного шару з матрицею сталі. Було показано, що карбідні фази типу Cr_{23}C_6 , NbC , Cr_7C_3 , які утворюються у дифузійному шарі при комплексному насиченні сталі ніобієм та хромом, незважаючи на взаємне легування, зчеплені між собою, насамперед, завдяки ковалентним зв'язкам типу С-С. У свою чергу, весь дифузійний шар міцно зчеплений з матрицею оброблюваної сталі за рахунок виникнення безпосередньо під карбідним покриттям перехідної зони, яка містить хром, залізо і вуглець у вигляді дрібнодисперсних карбідних часток, а також хрому і вуглецю у твердому розчині в α -Fe. Ніобій, який має малу розчинність у фазі Cr_7C_3 та практично відсутній у перехідній зоні і матриці сталі, не впливає на міцність зчеплення покриття з матрицею сталі.

3.5 Кінетика росту покриттів

Кінетика росту і якість отримуваних покриттів багато у чому визначають економічну доцільність і перспективність використання розробленого нами способу комплексного насичення сталей ніобієм і хромом у промисловості.

Використовуючи дані пошарового рентгеноструктурного, мікроструктурного, дюрOMETричного і мікрорентгеноспектрального аналізів, нами була встановлена залежність товщини покриттів, що отримують на поверхні вуглецевих сталей від температури і тривалості процесу за прийнятих умов насичення. Результати проведених досліджень наведені на рис. 3.25, 3.26.

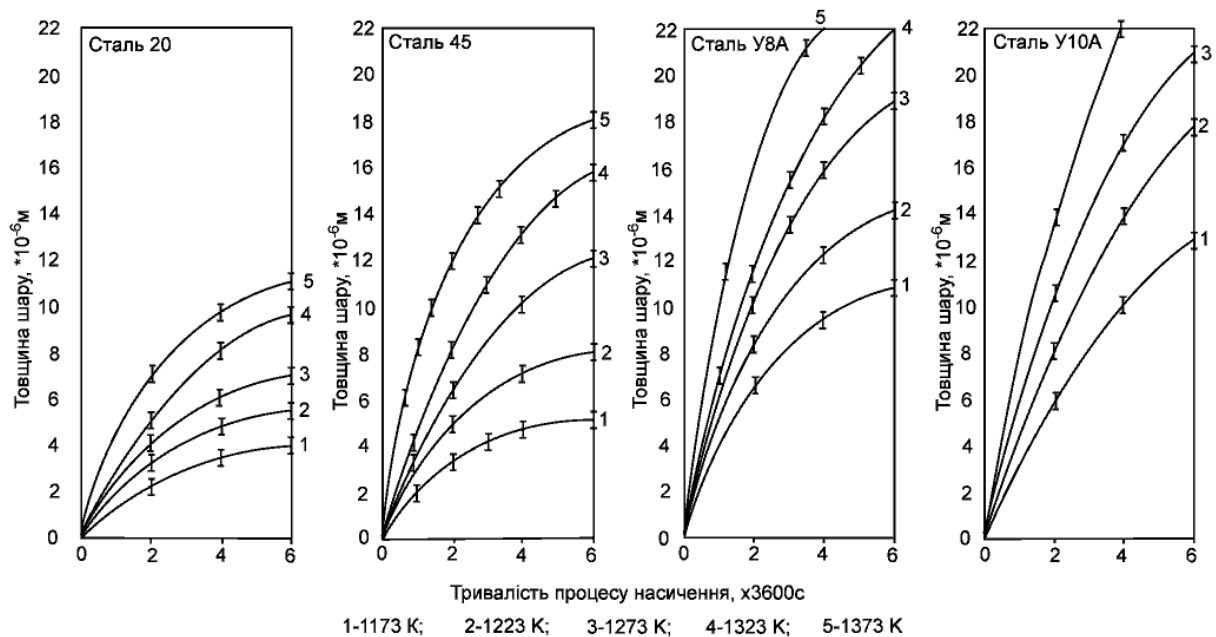


Рисунок 3.25 – Кінетика росту дифузійного шару при комплексному насиченні вуглецевих сталей 20, 45, У8А, У10А ніобієм і хромом

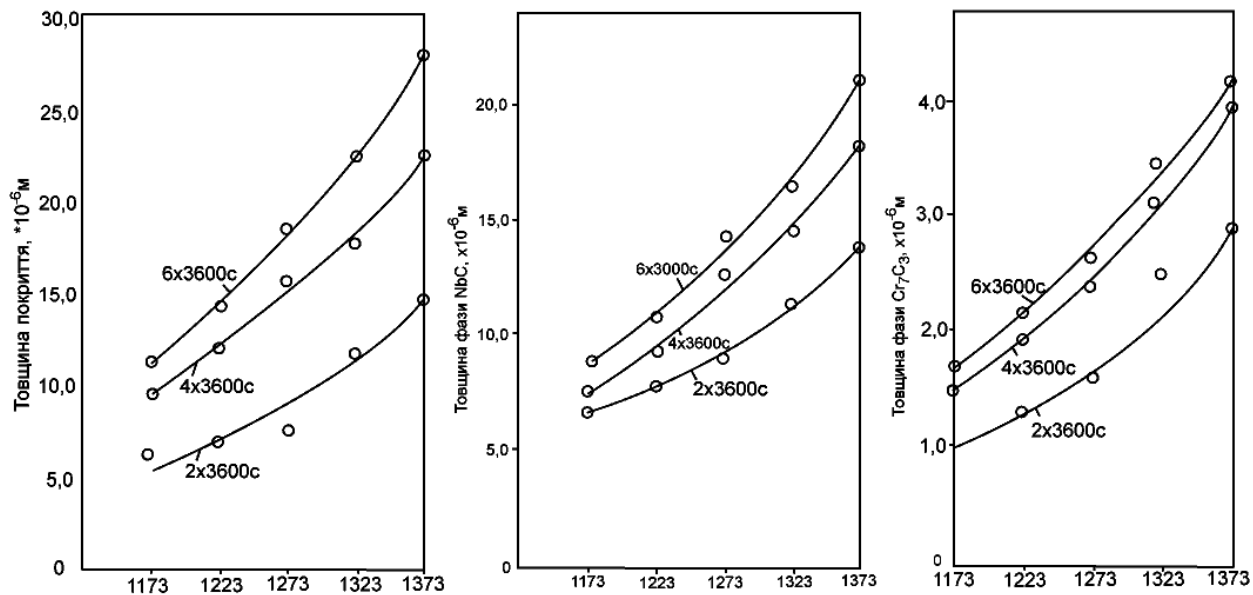


Рисунок 3.26 – Залежність загальної товщини покриття (а), фази NbC (б) і фази Cr₇C₃ (в) від температури комплексного насичення сталі У8А ніобієм і хромом

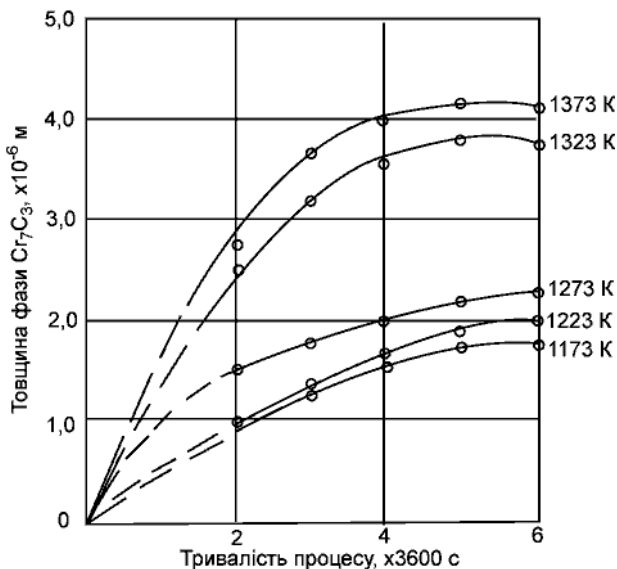


Рисунок 3.27 – Залежність товщини фази Cr_7C_3 від температурно-часових умов комплексного насичення сталей 45, У8А і У10А ніобієм і хромом

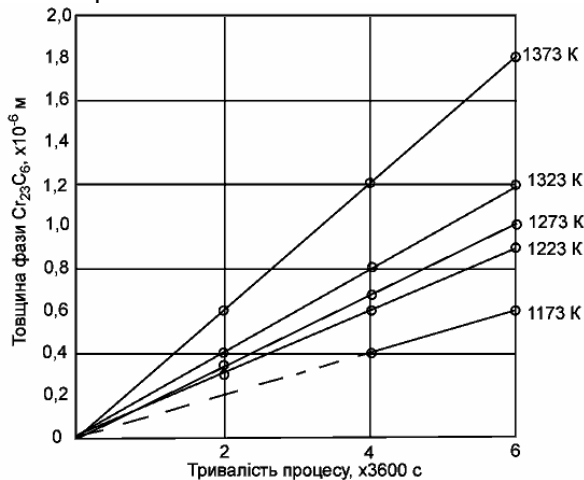


Рисунок 3.28 – Залежність товщини фази Cr_{23}C_6 від температурно-часових умов комплексного насичення сталей 45, У8А і У10А ніобієм і хромом

Аналіз отриманих даних свідчить [76], що залежність загальної товщини покриття (h), отриманого при комплексному насиченні сталей 20, 45, У8А і У10А ніобієм і хромом, від тривалості процесу (τ) при всіх температурах насичення близька до параболічної і може бути описана рівнянням $h^2 = 2p\tau$, де p – величина, пропорційна коефіцієнту дифузії (рис. 3.25). Встановлено, що характер зміни загальної товщини карбідного покриття від температури процесу підпорядковується експоненціальному закону (рис. 3.26). Це дає підставу стверджувати, що проведений нами процес комплексного насичення сталей ніобієм і хромом лімітується дифузійною рухливістю елементів [64].

Точно такі ж залежності спостерігаються при вивченні товщин внутрішньої зони покриття на основі карбиду Cr_7C_3 (рис. 3.27) і зони покриття на основі карбиду NbC .

Встановлено [76], що швидкість зростання загальної товщини карбідного покриття, яке отримують при комплексному насиченні вуглецевих сталей ніобієм і хромом за прийнятих умов ведення залежить, перш за все, від температури процесу і вмісту вуглецю в оброблюваній сталі. Чим вища температура процесу насичення, тим, за інших рівних умов, отримується більша товщина карбідного покриття досліджуваного типу. Це обумовлено інтенсифікацією дифузійних процесів у міру підвищення температури, а також збільшенням активності газової фази у реакційній камері за рахунок прискорення реакцій утворення хлоридів ніобію та хрому і підвищенням пружності їх парів, зростанням швидкості доставки хлоридів, що утворилися, до поверхні оброблюваних сталей і протікання реакцій обміну, а також збільшенням ступеня використання реакційної суміші. Особливо помітний вплив температури процесу на швидкість росту покриття виявляється при їх нанесенні на сталі з вмістом вуглецю більше 0,2 % за масою.

Збільшення швидкості росту карбідного покриття в міру підвищення вмісту вуглецю в оброблюваній сталі за

інших рівних умов можна зв'язати з рядом факторів і, перш за все, з підвищенням ролі матриці оброблюваної сталі в міру зростання в ній концентрації вуглецю – основного джерела для утворення карбідних фаз, а також зі зміною дифузійної рухомості вуглецю у міру збільшення його концентрації у сталі [64]. При зменшенні цього компонента у сталі виникнення мікрооб'ємів, збагачених вуглецем, а отже, і зародків карбідних фаз ускладнене [64, 121].

Швидкість росту дифузійного шару при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом змінюється з плином часу процесу насичення (рис. 3.25). При цьому залежність товщини карбідних покриттів, що утворюються, від тривалості процесу характеризується найбільшою інтенсивністю у перші (1-2)·3600 с насичення при поступовому зниженні зі збільшенням тривалості процесу до 6·3600 с. Саме у перші (1-2)·3600 с утворення зародків карбідних фаз та їх подальший ріст здійснюються за рахунок вуглецю, розчиненого в матриці оброблюваної сталі. Однак потім швидкість росту товщини покриття слабшає, перш за все, через ускладнення доступу вуглецю до межі поділу “карбідне покриття – газова фаза” за рахунок зони на основі NbC, що вже утворилася.

Досить суттєве зниження інтенсивності швидкості росту товщини покриттів спостерігається при комплексному насиченні ніобієм і хромом сталі 10864. Товщина покриттів на цій сталі, що отримуються у досліджуваному температурно-часовому інтервалі, змінюється у межах від 0,5 до $3,5 \cdot 10^{-6}$ м. Незважаючи на здійснюване у процесі нагрівання до температур ізотермічної витримки відповідно до застосовуваної технології процес неізотермічної цементації і збагачення вуглецем поверхні сталі 10864 до 0,7-0,8% мас., його кількості все-таки не вистачає для формування карбідної фази типу Cr₇C₃ за рахунок зустрічної дифузії хрому і вуглецю матриці. Саме при комплексному насиченні ніобі-

ем і хромом сталі 10864 спостерігаються найбільші відхилення залежності “товщина покриття – тривалість процесу” від параболічної, яка наближається до лінійної при збільшенні тривалості процесу понад $(1-2) \cdot 3600$ с.

Залежність товщини фази $Cr_{23}C_6$ від тривалості процесу при всіх температурах комплексного насичення сталей ніобієм і хромом змінюється за лінійним законом (рис. 3.28). На нашу думку, фаза $Cr_{23}C_6$, формується за рахунок прямого осадження з газової фази, і її товщина пропорційна тривалості охолодження сталевих зразків після процесу насичення з температур ізотермічної витримки до кімнатної. Доказом цього може служити той факт, що при прискореному охолодженні реакційної камери з вмістом після завершення процесу насичення у спеціальному водоохолоджуваному стакані застосовуваної установки марки “УГФО-2” фаза $Cr_{23}C_6$ на поверхні покриття не утворюється.

Слід відзначити, що необхідною умовою росту дифузійного шару є підведення вуглецю з матриці оброблюваної сталі до межі її поділу з карбідною фазою. При цьому формування карбідного покриття відбувається на зовнішній поверхні оброблюваної сталі тільки в перші періоди процесу насичення, а далі переміщується на зовнішній бік дифузійного шару (карбідної фази).

Швидкість росту карбідного покриття більшою мірою буде залежати від дифузії вуглецю з матриці оброблюваної сталі і меншою мірою – від поставки вуглецю з активної газової фази. При цьому межа поділу “карбідне покриття – оброблювана сталь” може збігатися з положенням поверхні вихідної сталі до насичення або просуватися вглиб її.

У першому випадку активного взаємного проникнення компонентів карбідних фаз і насичуючих сталей не відбувається. У другому випадку, навпаки, спостерігається активне проникнення металічних компонентів оброблюваної

сталі у карбідне покриття з легуванням його і можливим відведенням надлишкових кількостей у газову фазу [121].

Відомо, що швидкість росту карбідів на основі перехідних металів IV – VI груп періодичної системи визначається дифузійною рухомістю елементів, які беруть участь у формуванні покриттів [121]. Цей показник залежить, перш за все, від температури процесу, дефектності структури карбідних фаз, що утворюються, типу дифундуючого елемента, наявності градієнта концентрації за вуглецем, який визначається шириною області гомогенності відповідних карбідів і товщиною покриття, а також фізико-хімічними умовами на межі поділу “карбідне покриття – активне газове середовище”. Слід відзначити, що область гомогенності за вуглецем у карбідах знижується у міру переходу від карбідів металів IV групи до карбідів металів V групи періодичної системи, а у карбідів металів VI групи практично відсутня [108, 110]. При цьому параметри дифузії металічних компонентів у карбідних фазах практично не залежать від дефектності вуглецевої підґратки. Це зумовлене механізмом дифузії елементів у карбідних фазах, коли метал дифундує по вакантних місцях своєї підґратки, а вуглець – своєї [103, 104]. У праці [103] показано, що значення енергії активації самодифузії металів вище від значень енергії активації самодифузії вуглецю. При цьому коефіцієнти самодифузії вуглецю на два-три порядки вище значень цієї самої величини для металів [103]. У праці [121] показано, що підвищення дефектності вуглецевої підґратки супроводжується збільшенням енергії активації і передекспоненціального множника коефіцієнта дифузії вуглецю.

Найбільш повільною, а отже, і контролюючою стадією при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом для зовнішнього шару покриття на основі карбіду NbC буде дифузія вуглецю через карбідний шар до межі поділу “покриття – газове середовище”, а для внутрішньої зони на основі карбіду Cr₇C₃ – дифузія хрому через шар карбіду

ніобію. Враховуючи, що параметри дифузії хрому значно нижчі, ніж відповідні характеристики вуглецю, слід чекати, що товщина внутрішньої зони покриття на основі карбіду Cr_7C_3 буде мати незначну товщину, що й підтверджується експериментально (рис. 3.27).

Слід відзначити, що можлива наявність у карбідних фазах, крім відповідних перехідних металів і вуглецю, домішок заміщення (наприклад, заліза) може призвести до зміни параметрів дифузії основних компонентів покриття, що спричиняє прискорення росту шарів на основі одних карбідних фаз і зменшення швидкості росту інших [11].

На думку автора праці [11], такі відхилення у кінетиці росту покриттів можуть спостерігатися у разі реакційної дифузії і пов'язані з тим, що на зростання покриття впливає ряд факторів, які порівняні зі швидкістю дифузії, наприклад, протікання хімічних реакцій.

Це дозволяє припустити, що на поверхні сталі 10864, можливо і на сталі 20, при температурі витримки $\leq 2 \cdot 3600$ с зростання дифузійного шару здійснюється в основному за рахунок нарощування з газової фази при суттєвому зменшенні дифузії вуглецю матриці назустріч атомам ніобію та хрому, що надходять з активної газової фази.

Слід відзначити, що швидкість зростання покриттів при комплексному насиченні досліджуваних сталей ніобієм і хромом виявляється дещо вищою, ніж при нанесенні покриттів на основі карбідів ніобію [11, 17, 64, 69, 90]. Очевидно, це пов'язано з тим, що хром, швидкість дифузії якого значно перевищує швидкість дифузії ніобію в аустеніті [11], першим проникає вглиб оброблюваної сталі, розпушує її кристалічну ґратку і полегшує подальшу дифузію атомів ніобію.

Отримувані товщини карбідних покриттів, які одержують при комплексному насиченні вуглецевих сталей ніобієм і хромом, мають все-таки відносно малу величину, що не перевищує $30 \cdot 10^{-6}$ м. Відповідно до даних праці [64]

це пов'язано з низькою дифузійною рухомістю компонентів покриття, а також визначено наявністю в карбідних фазах достатньо міцного і сильного міжатомного зв'язку.

Дещо іншу точку зору пропонують автори праці [42], які вказують, що головною умовою утворення покриттів є можливість розчинення перехідних металів в аустеніті матриці. Автори показали, що карбідні покриття легше за все формуються тими елементами, які, розчинюючись у залізі, звужують область існування γ -Fe. До таких елементів відносять титан, ванадій, хром [42]. Ніобій, так як і цирконій, навпаки, розширює область існування γ -Fe і важко утворює дифузійні шари на залізі і сталях. Саме тому дифузійні карбідні покриття за участі фази NbC, на думку авторів праці [42] мають незначну товщину.

Як було вказано вище, між матрицею оброблюваної сталі і карбідним покриттям розміщується перехідна зона. Встановлено, що підвищення концентрації вуглецю у досліджуваних сталях супроводжується збільшенням товщини цієї зони. Однак вивчити кінетику росту перехідної зони при нанесенні покриття досліджуваного типу неможливо через її невелику товщину, що порівнянна з похибкою експерименту.

Таким чином, аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок про те, що у формуванні карбідного покриття при комплексному насиченні вуглецевих сталей ніобієм і хромом бере участь вуглець, що входить до складу сталі і газової фази. При цьому, взаємодія ніобію та хрому з вуглецем матриці проходить в основному у перші (1-2)·3600 с насичення до того часу, поки на поверхні оброблюваної сталі не утвориться суцільний шар на основі карбиду NbC. Подальше зростання покриття можливе як через дифузію вуглецю з матриці через шар NbC, що утворився, так і шляхом прямого осадження з газової фази. При цьому ступінь реалізації цих механізмів залежить від вмісту вуглецю в оброблюваній сталі.

3.6 Рациональні режими комплексного насичення вуглецевих сталей ніобієм і хромом

Встановлення раціональних товщин покриттів, тобто температурно-часових умов комплексного насичення сталей ніобієм і хромом, багато у чому визначає їх експлуатаційні властивості [11, 17]. Підбір конкретних режимів процесу визначається основними вимогами, які ставляться до карбідних покриттів [64, 65]: необхідна товщина, суцільність і міцність зчеплення з поверхнею оброблюваної сталі.

Встановлено [65], що максимальні експлуатаційні характеристики мають покриття на основі карбідів ніобію товщиною $(10-12) \cdot 10^{-6}$ м. У працях [64, 65] показано, що коли товщина карбідних покриттів становить менше $5 \cdot 10^{-6}$ м, то вони мають велику кількість несущільностей, які мають вигляд тріщин, нормально орієнтованих до поверхні оброблюваної сталі. Найбільш часто ці тріщини виникають при проведенні процесу насичення при відносно низьких температурах (1173-1223 К) і, на думку автора праці [64] їх поява пов'язана з флуктуаційним механізмом утворення хімічних сполук (карбідів). Відповідно до цього механізму отримане при низьких температурах насичення карбідне покриття буде складатися з окремих блоків, що дотикаються один до одного. Це зумовлено тим, що центри утворення зародків карбідних фаз при низьких температурах процесу розміщуються дуже нерівномірно вздовж насичуваної поверхні [120].

Покриття на основі карбідів ніобію товщиною більше $15 \cdot 10^{-6}$ м часто сколюються у процесі експлуатації або при проведенні, у разі необхідності, зміцнюючої термічної обробки. Сколювання покриттів пов'язане з суттєвою різницею коефіцієнтів термічного розширення отримуваних дифузійних шарів на основі карбідів і матриці оброблюваної

сталі [64], а також виникненням великих внутрішніх напружень на межі їх поділу [65].

Враховуючи, що при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом між фазою NbC і матрицею розміщується прошарок на базі карбіду Cr₇C₃, а також спостерігається збагачення перехідної зони хромом, постає можливість розширити діапазон раціональних товщин покриттів до (10,0-18,0)·10⁻⁶ м. Це пов'язано з тим, що виникнення фази Cr₇C₃ і легування перехідної зони хромом підвищує міцність зчеплення дифузійного шару з матрицею оброблюваної сталі, що підтверджується експериментально.

Для отримання покриттів вказаної товщини нами були рекомендовані раціональні режими комплексного насичення вуглецевих сталей ніобієм і хромом, наведені у таблиці 3.6.

Слід відзначити, що вказані раціональні товщини карбідних покриттів при комплексному насиченні вуглецевих сталей можна отримати за більш короткий час при температурі 1373 К. Однак отримані при цих температурах покриття характеризуються дуже високою пористістю і крихкістю, що небажано.

Таблиця 3.6 - Раціональні режими комплексного насичення вуглецевих сталей ніобієм і хромом.

Марка сталі	Режим насичення		Товщина отриманих покриттів, 10 ⁻⁶ м
	Температура, К	Тривалість, с	
20	1323	3·3600	9,5
45	1273	6·3600	12,0
	1323	4·3600	13,0
У8А	1273	4·3600	16,0
	1323	4·3600	18,0
У10А	1273	4·3600	17,5

РОЗДІЛ 4

ВЛАСТИВОСТІ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ ПРИ КОМПЛЕКСНОМУ НАСИЧЕННІ ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ НІОБІЄМ І ХРОМОМ

4.1 Мікротвердість

Висока мікротвердість є однією з відмітних рис досліджених нами типів карбідних покриттів [1, 2, 23, 28, 65, 164].

Твердість описується закономірностями пружної та пластичної деформації, що виникає у матеріалі під навантаженням (наприклад, алмазної пірамідки). Разом ці типи деформації залежать від сил хімічного зв'язку в карбідних фазах, симетрії їх кристалічної ґратки, дефектності структури, легкості переміщення дислокацій та інших факторів [12, 32, 103, 106, 147, 148].

Незважаючи на те, що мікротвердість є однією з легко вимірюваних величин, діапазон значень для одних і тих самих карбідних фаз дуже великий. Наприклад, за літературними даними [11, 17, 114, 122], мікротвердість фази NbC змінюється від 19,0 до 28,0 ГПа. На нашу думку, розкид, що спостерігається, визначається різницею хімічного складу досліджуваних об'єктів, наявністю в них домішок, різницею в пористості, а також рядом факторів при проведенні вимірювань: наклепом вимірюваної поверхні при виготовленні шліфів та наявністю вологи на ній, вібрацією при навантаженні і таке інше [64].

Відомо [65], що абсолютні значення мікротвердості карбідних фаз значною мірою залежать від величини застосовуваного навантаження на індентор. Тому проведенню дюрOMETричного аналізу передувало визначення оптимального навантаження при вимірюванні мікротвердості

фаз, що утворюються. Нами встановлено, що якщо навантаження на індентор невелике (0,1-0,2) Н і вимірювання не супроводжуються появою тріщин, то отримувані значення мікротвердості значно перевершують за величиною мікротвердість при більш високих навантаженнях. При визначенні мікротвердості карбідних фаз досліджуваних нами типів було застосоване навантаження 0,8 Н, при якому 50 % відбитків супроводжувалися появою тріщин, а решта 50 % – ні.

На основі досліджень, проведених нами [15], була встановлена залежність мікротвердості карбідів ніобію від вмісту вуглецю в оброблюваній сталі (рис. 4.1), а також від температури процесу насичення (рис. 4.2).

Аналіз даних, наведених на рис. 4.1, свідчить, що залежність мікротвердості фази NbC від вмісту вуглецю у сталі має куполоподібний характер з максимумом, який відповідає $\approx 0,8$ % за масою. Це пов'язане з тим, що у міру підвищення концентрації вуглецю в сталі до 0,8 % за масою збільшується його вміст у карбіді NbC у межах області гомогенності при одночасному зниженні у ньому концентрації заліза [11, 17, 64].

Подальше збільшення концентрації вуглецю в оброблюваній сталі призводить до підвищення концентрації заліза в карбіді NbC, що супроводжується зниженням абсолютних значень мікротвердості цієї фази.

Саме перерозподілом у карбіді NbC відсоткового співвідношення ніобію, вуглецю та заліза можна пояснити вплив температури процесу насичення на його мікротвердість (рис. 4.2). Відомо [12], що при температурі процесу насичення вище 1323 К у карбіді NbC різко підвищується вміст заліза і знижується концентрація вуглецю, що й призводить до зменшення мікротвердості цієї фази на всіх досліджуваних нами сталях. Слід відмітити, що результати нашого дослідження суперечать даним праці [11], в якій

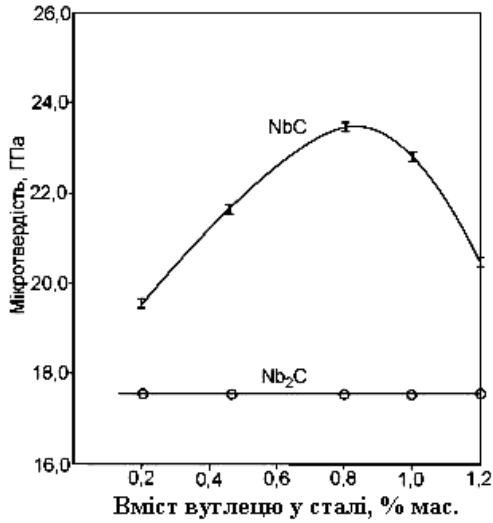


Рисунок 4.1 – Залежність мікротвердості карбідів ніобію від вмісту вуглецю у сталі ($T = 1323 \text{ K}$, $\tau = 4 \cdot 3600 \text{ c}$)

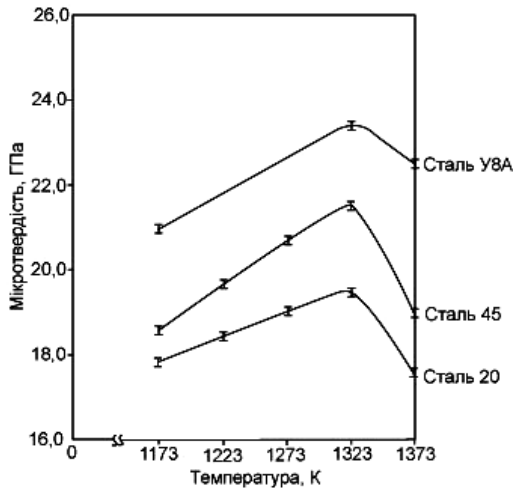


Рисунок 4.2 – Залежність мікротвердості фази NbC від температури процесу насичення ($\tau = 4 \cdot 3600 \text{ c}$)

автор стверджує, що максимальне значення мікротвердості фази NbC збігається з нижньою концентраційною межею фази. Крім того, максимум мікротвердості карбідів NbC_{1-x}, що спостерігається при $C/Nb \approx 0,82$, на думку автора праці [11], повинен бути зміщений вліво до співвідношення $C/Nb \approx 0,45$. Встановлено [103], що для монокарбиду ніобію, склад якого змінюється від NbC_{1,0} до NbC_{0,8}, твердість зростає у міру відхилення від стехіометрії, а потім знову зменшується.

Нами [15] показано, що мікротвердість фази Nb₂C не залежить від вмісту вуглецю в оброблюваній сталі, є постійною величиною і становить 17,5 ГПа.

Як відзначено раніше, за прийнятих умов ведення процесу комплексного насичення ніобієм і хромом на поверхні вуглецевих сталей утворюється дифузійний шар, який складається з трьох легованих хромом фаз Cr₂₃C₆, NbC і Cr₇C₃. Отримати достовірні дані про вплив вмісту вуглецю в оброблюваній сталі на мікротвердість фази Cr₂₃C₆ не вдалося через її підвищену схильність до сколювання навіть при навантаженні 0,1 Н.

Встановлено, що мікротвердість фази Cr₇C₃ практично не залежить від вмісту вуглецю в оброблюваній сталі, є величиною постійною і становить 17,2 ГПа. Це пов'язано з тим, що карбід Cr₇C₃ не має області гомогенності за вуглецем і, як було встановлено нами, розчинює в собі незначну кількість ніобію.

Залежність мікротвердості фази (Nb, Cr)C від вмісту вуглецю в сталі має, як і фази NbC, також куполоподібний характер з максимумом 0,8-1,0% за масою (рис. 4.3). Однак абсолютні значення мікротвердості фази (Nb, Cr)C виявляються нижчими від цієї характеристики фази NbC. Це пов'язано з тим, що легування карбиду ніобію NbC хромом

супроводжується зменшенням концентрації вуглецю у ньому і підтверджує висновок автора праці [121] про те, що легування більш твердого карбіду будь-якою кількістю менш твердого супроводжується зниженням його мікротвердості.

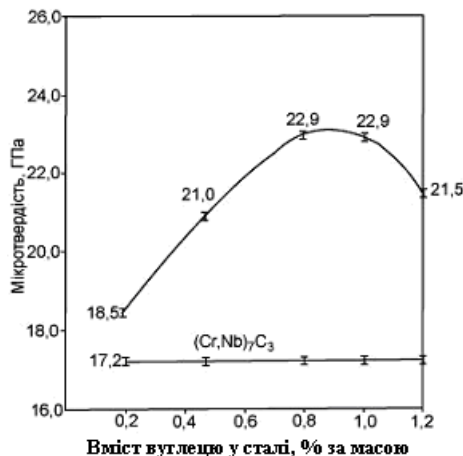


Рисунок 4.3 – Залежність мікротвердості фаз (Nb, Cr)C і (Cr, Nb)₇C₃ від вмісту вуглецю у сталі (T = 1323 K, τ = 4-3600 с)

Одночасно зі зниженням концентрації вуглецю спостерігається збільшення вмісту заліза і хрому у фазі (Nb, Cr)C, що й зумовлює меншу, порівняно з фазою NbC, мікротвердість.

Незважаючи на велику кількість висунутих гіпотез [35,42,97,102,103], єдиної думки про природу твердості карбідних фаз до цього часу немає. Виходячи з критичного аналізу існуючих теорій про природу твердості карбідів, нам видається можливим пояснити її наявністю у карбідних фазах, які утворюються при ніобіюванні і ніобійхромуванні, сильних спрямованих зв'язків типу Me–C, які за величиною значно перевершують зв'язки типу Me–Me [103,104].

Зміни у мікротвердості пов'язані, перш за все, з різним ступенем використання сил міжатомного зв'язку в карбідних фазах, що утворюються [1, 65, 103], а також залежать від енергії ґратки, теплоти утворення і енергії атомізації [103]. При цьому чим більша енергія міжатомної взаємодії, тим вища твердість [1, 2].

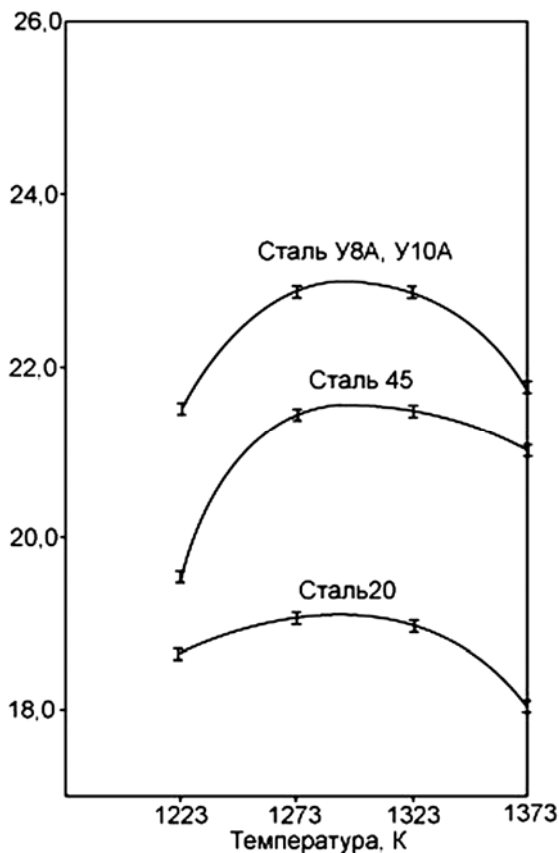


Рисунок 4.4 – Залежність мікротвердості фази (Nb, Cr)C від температури процесу насичення вуглецевих сталей ($\tau = 4 \cdot 3600$ с)

Як відомо [65, 104], основні типи зв'язку в карбіді NbC такі: Nb–C, Nb–Nb, C–C. Розчинення у карбіді ніобію заліза супроводжується появою у ньому додаткових більш слабких зв'язків типу Nb–Fe, Fe–Fe, Fe–C. Саме тому підвищення вмісту заліза при одночасному зниженні концентрації вуглецю супроводжується зменшенням мікротвердості фази NbC, за рахунок того, що зв'язки Nb-Fe слабші, ніж зв'язки Nb-C [1, 2, 103]. У той самий час зменшення вмісту вуглецю у фазі NbC призводить до збільшення сил міжатомної взаємодії типу Nb-Nb порівняно з силами взаємодії типу Nb-C [144, 146].

Зміни мікротвердості, які спостерігаються при легуванні карбиду NbC хромом, зумовлені зниженням ступеня використання сил міжатомних зв'язків у фазі. З появою додаткових зв'язків типу Nb–Cr, Cr–Cr, Fe–Cr, Cr–C при легуванні карбиду ніобію хромом, які за силами взаємодії поступаються зв'язкам типу Nb–Nb, Nb–C, C–C, мікротвердість знижується.

Встановлену нами залежність мікротвердості легового хромом карбиду ніобію від температури процесу насичення вуглецевих сталей (рис.4.4) також можна пояснити зміною хімічного складу і, отже, сил зв'язку в цій фазі.

4.2. Мікрокрихкість

Мікрокрихкість є однією з найважливіших характеристик карбідних покриттів. Саме висока мікрокрихкість карбідних фаз значною мірою стримує впровадження процесів карбідизації для підвищення працездатності сталевих деталей у виробництві.

Літературні дані про мікрокрихкість карбідних фаз, які входять до складу дифузійних покриттів, мають, як правило, якісний характер [17,65,109]. Вони вказують лише на схильність дифузійних шарів до сколювання в процесі ви-

готовлення шліфів або проведення вимірювань, особливо, якщо товщина покриттів перевищує припустиму.

При цьому літературні дані за абсолютними значеннями мікрокрихкості карбідних фаз, у тому числі і карбіду NbC, суттєво відрізняються [17,65,121]. Однак всі автори єдині у думці: значення мікрокрихкості визначені високою мікротвердістю карбідних фаз, тобто чим вища їх мікротвердість, тим більші значення мікрокрихкості.

На думку авторів [103, 106] величини мікрокрихкості карбідних фаз, які мають значний рівень малодеформуючого спрямованого ковалентного зв'язку, обумовлені мікротвердістю через високі значення напружень Пайєрлса-Набарро [103]. Саме через ці напруження дислокації у карбідних фазах при кімнатній температурі практично не переміщуються (“заморожені”). Для здійснення переміщення дислокацій необхідно прикласти дуже високі концентрації напружень, які значно перевищують межу міцності карбідних фаз на розрив [1, 2]. У зв'язку з цим розтріскування карбідних фаз відбувається за механізмом крихкого руйнування, який описується статичною теорією міцності, що описана у праці [63]. При цьому величину напруження зсуву, яка необхідна для початку переміщення дислокації, можна подати у такому вигляді [103]:

$$\tau_n = (7-10) \cdot 10^{-8} \text{ кг/мм}^2.$$

Хоч механізм крихкого руйнування визнаний і використовується більшістю дослідників, у працях [102, 103, 114] при вивченні властивостей карбідних фаз виявлена наявність у них слідів мікротекучості. Виникнення цих слідів пов'язане з переміщенням дислокацій на невеликі відстані у тих мікрооб'ємах, в яких була досягнута максимальна концентрація напружень. Про це свідчить, перш за все, отримання відбитків при замірі мікротвердості карбідних фаз, навколо яких практично відсутні тріщини.

Слід відзначити, що щільність дислокацій у карбідних фазах невелика і знижується в міру збільшення стабільності sp^3 -конфігурацій [104]. Саме у цьому напрямку зменшується схильність карбідів до пластичної деформації.

Відомо [105, 114], що у карбідів тугоплавких металів IV, V, VI груп показник мікрокрихкості поступово зменшується від карбіду титану до карбіду вольфраму, оскільки у цьому самому напрямку зростає акцепторна здатність атомів металів, збільшується можливість порушення sp^3 -конфігурацій атомів вуглецю при підвищенні частки нелокалізованих електронів. При цьому мікрокрихкість визначається міцністю спрямованих зв'язків у кристалічній ґратці карбідів, тобто суттєво залежить від статистичної маси атомів, які мають стабільні електрони, а також часткою нелокалізованих електронів, які "розпушують" ґратку [104]. Зменшення статистичної маси нелокалізованих електронів призводить до підсилення їх локалізації, що супроводжується зростанням спрямованості зв'язків у кристалічній ґратці карбідів і її окрихченню [104].

На рис. 4.5 наведена залежність показника мікрокрихкості γ фази NbC і фази (Nb, Cr)C від вмісту вуглецю в оброблюваній сталі. Встановлено, що показники мікрокрихкості γ для фази NbC змінюються у межах $0,25 \cdot 10^{-3}$ до $0,45 \cdot 10^{-3}$ умовних одиниць, а для фази (Nb, Cr)C – у межах від $0,22 \cdot 10^{-3}$ до $0,27 \cdot 10^{-3}$ умовних одиниць. При цьому отримані значення показника мікрокрихкості γ для фази NbC узгоджуються з результатами праці [17], а значення γ для фази (Nb, Cr)C отримані нами вперше.

В обох випадках показники мікрокрихкості корелюють із значеннями мікротвердості. Карбід ніобію, легований хромом, за інших рівних умов має менші значення як мікротвердості, так і мікрокрихкості. Це узгоджується з висновком авторів праць [65, 121], в яких відзначається, що показник мікрокрихкості легованих карбідних фаз завжди

менший за показник мікрокрихкості нелегованих однойменних карбідних фаз.

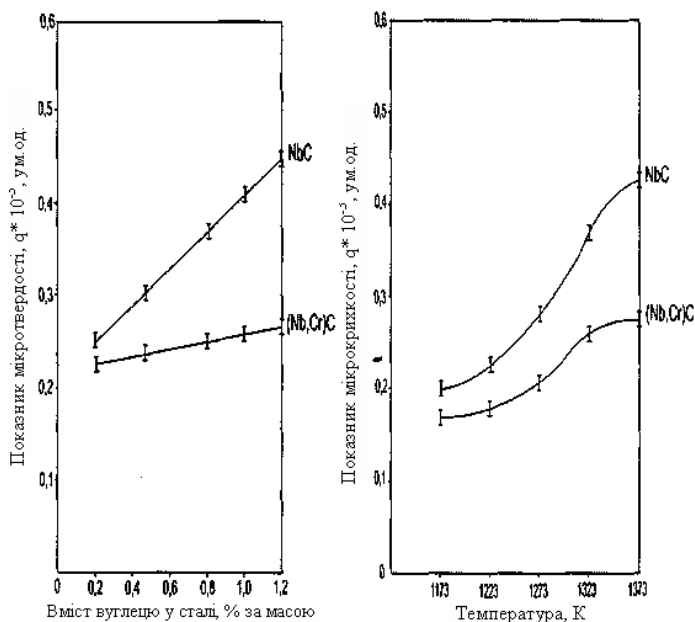


Рисунок 4.5 – Залежність мікрокрихкості фаз NbC і (Nb, Cr)C від вмісту вуглецю у сталі ($T = 1323$ K, $\tau = 4.3600$ с)

Слід відзначити, що показники мікрокрихкості фаз NbC і (Nb, Cr)C практично не змінюються за товщиною покриття. Це може бути підтвердженням того, що хімічний склад карбідних фаз NbC і (Nb, Cr)C не змінюється за їх перерізом, а залежить тільки від вмісту вуглецю в оброблюваній сталі і температурно-часових умов ведення процесу насичення, тобто від кількісного співвідношення елементів у покритті.

На рис. 4.6 наведені залежності показника мікрокрихкості γ фаз NbC і (Nb, Cr)C від температури нанесення покриттів. Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок про те, що показник мікрокрихкості γ для дослі-

джуваних фаз збільшується із зростанням температури процесу.

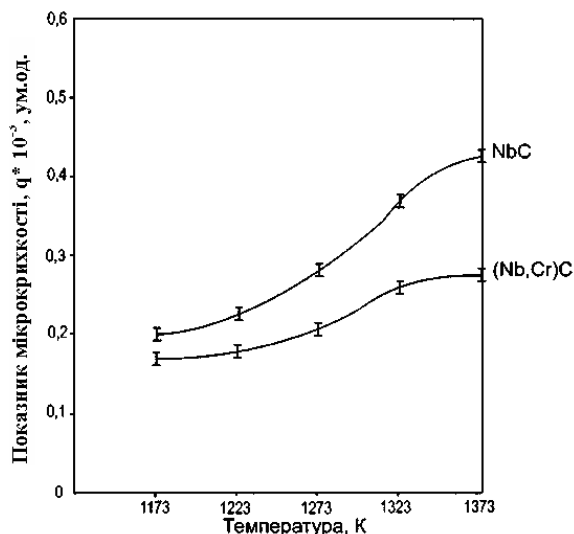


Рисунок 4.6 – Залежність мікрокрихкості фаз NbC і (Nb, Cr)C від температури процесу насичення сталі У8А ($\tau = 4 \cdot 3600$ с)

Цю залежність можна пояснити впливом декількох факторів і, перш за все, збільшенням розмірів кристалітів карбідних фаз у міру підвищення температури процесу насичення, значним огрублюванням зернистої структури при температурах процесу вище 1273 К.

Слід відзначити, що якщо покриття на основі NbC мають чітко виражену стовпчасту будову, то легування цієї фази хромом знижує стовпчастість і подрібнює зернисту структуру покриття [121].

Крім того, на мікрокрихкість карбідних фаз NbC і (Nb, Cr)C можуть впливати: зміна хімічного складу, мікротвердість, мікропористість, різниця у розподілі внутрішніх напружень по перерізу дифузійного шару, викривлення кристалічної ґратки при легуванні, різниця питомих об'ємів

шарів і коефіцієнтів термічного розширення, поява можливих сегрегацій домішок на межах зерен і т.ін. [65, 121].

На нашу думку, висока мікрокрихкість фаз NbC і (Nb, Cr)C пов'язана з появою у покритті макронапружень, які виникають при охолодженні оброблюваних сталей після завершення процесу карбідизації. Вони виникають у результаті взаємодії покриття і стрижня сталей, які мають різні питомі об'єми і коефіцієнти термічного розширення [102,105]. Саме цим можна значною мірою пояснити встановлений характер зниження мікрокрихкості у ряду NbC → (Nb, Cr)C.

Відомо, що карбід NbC має великий питомий об'єм [105], і коефіцієнт його термічного розширення [105] дуже відрізняється від тієї ж характеристики сталі [65]. Це призводить до виникнення у покритті і, перш за все, на межі поділу покриття – матриця (сталь) високих напружень і збільшення мікрокрихкості. Легування карбіду NbC хромом призводить до зменшення питомого об'єму цієї фази і зниження її коефіцієнта термічного розширення, що неминуче буде супроводжуватися зниженням мікрокрихкості покриття.

Крім того, утворення при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом шаруватої структури, коли між матрицею сталі і фазою (Nb, Cr)C розміщується прошарок фази (Cr, Nb)₇C₃ і збільшується вміст хрому в перехідній зоні, буде сприяти більш плавному зниженню напружень по перерізу дифузійного шару і зменшенню мікрокрихкості покриття.

На думку автора праці [121], мікрокрихкість карбідних покриттів пов'язана зі змінами морфологічної і аксіальної кристалографічної текстури дифузійного шару. Автор показав [121], що характер текстури (напрямок росту кристалів карбідної фази), а також гострота текстури залежать від типу покриття, що утворюється, хімічного складу оброблюваної сталі, а також від температурно-часових умов на-

сичення. При цьому встановлено, що для карбіду NbC характерні тільки один напрямок переважного росту [100], і висока гострота текстури. Автор відзначає, що текстурний фактор аксіальної текстури зменшується при легуванні оброблюваної сталі і відповідно карбідної фази, що утворюється, хромом. Це, нарешті, може призвести до зниження мікротвердості і мікрокрихкості покриття.

4.3 Зносостійкість

Зносостійкість є однією з найважливіших характеристик дифузійних шарів [3, 23, 51, 65, 95, 96]. Вона залежить перш за все від конкретних умов експлуатації деталей. Відомо [23], що інтенсивність зносу робочих поверхонь при контакті з абразивними частинками дуже велика, а частка деталей, які піддаються абразивному зношуванню становить більше 50 % і значно перевищує аналогічні показники при інших видах зношування. Літературні дані про зносостійкість сталей після комплексного насичення ніобієм і хромом відсутні.

Тим самим для розроблення зносостійких покриттів і практичних рекомендацій щодо їх застосування потрібно мати достовірну інформацію про стійкість дифузійних шарів залежно від ряду факторів (видів тертя, матеріалу з'єднаної деталі, питомих навантажень, швидкостей ковзання та ін.).

Враховуючи це, нами визначена зносостійкість вихідних сталей 20, 45 і У8А (дві останні гартували і відпускали при 473 К), а також після їх ніобіювання і комплексного насичення ніобієм і хромом.

Результати проведеного дослідження в умовах абразивного зношування показали (рис. 4.7) чітко виражену лінійну залежність зменшення маси зразків з тривалістю випробовування. Це свідчить про рівномірність абразивного зношування за прийнятих умов і коректність застосовуваної методики для визначення зносостійкості покриттів.

Відомо [65, 121], що основними факторами, які впливають на працездатність деталей з карбідними покриттями в умовах абразивного зношування, є мікротвердість і мікротвердість.

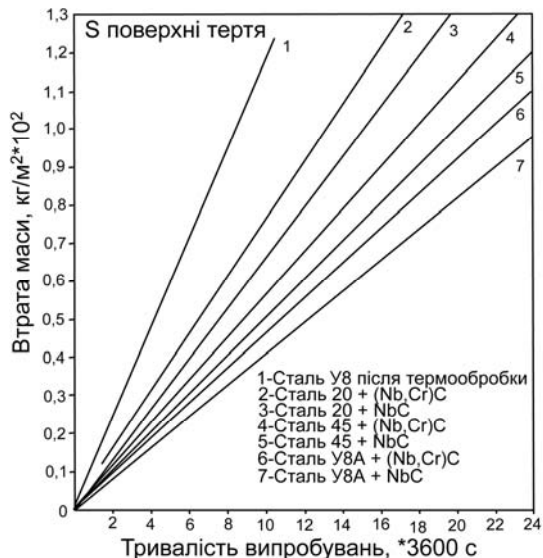


Рисунок 4.7 – Зміна маси зразків з карбідними покриттями залежно від тривалості випробувань при абразивному зносі

Нами встановлено (рис. 4.8), що при абразивному зношуванні покриттів без ударних навантажень вирішальним фактором є мікротвердість. При цьому чим вища мікротвердість поверхневої зони, тим більший показник зносостійкості. Відзначено, що в результаті нанесення карбідних покриттів, які мають високу мікротвердість, явище зносу під час взаємодії з абразивом (V_4C) спостерігається лише у тонких поверхневих шарах.

За даними макроструктурного і мікроструктурного аналізів встановлено, що основним видом зносу, який спостерігається на вуглецевих сталях без карбідних покриттів за прийнятих умов експерименту, є видалення поверхневого шару мікрорізанням частинками абразиву. При цьому

частинки абразиву, проникаючи на глибину більше 0,8 мкм, сприяють появі на випробовуваній поверхні сталей суцільних подряпин.

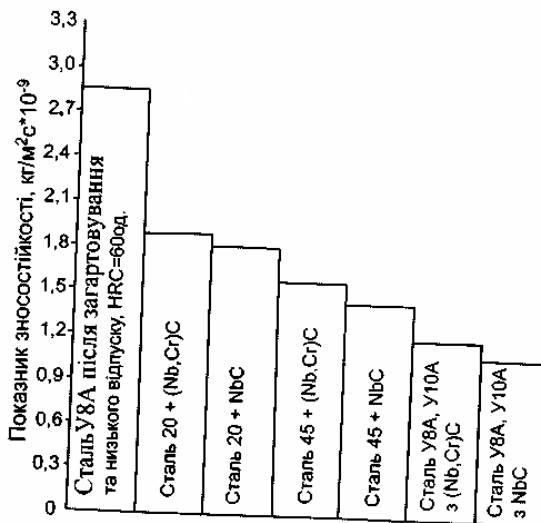


Рисунок 4.8 – Гістограма зносостійкості карбідних фаз, нанесених на поверхню вуглецевих сталей в умовах абразивного зносу

Слід відзначити, що шорсткість випробовуваної поверхні безперервно збільшується в міру збільшення тривалості випробовувань. Сколювання ділянок випробовуваної поверхні вуглецевих сталей навіть при дуже тривалих випробовуваннях (100-3600 с) не спостерігається.

Нанесення карбідних покриттів, які мають високі значення мікротвердості і міцності, а також здатність зберігати вихідну структуру у процесі випробовувань, призводить до того, що абразив утворює на випробовуваній поверхні переривчасті подряпини, глибина яких не перевищує 0,5 мкм.

Основні стадії зносу покриттів, встановлені у працях [64, 65], а саме: проникнення частинок абразиву у випро-

бовувану поверхню, виникнення подряпин, поява мікротріщин, розвиток процесів тріщиноутворення, викришування окремих кристалітів карбідних фаз, сколювання всього дифузійного шару мають місце і у випадку нанесення досліджуваних нами карбідних фаз типу NbC і (Nb, Cr)C.

Слід відзначити, що шорсткість поверхні встановлюється в перші (10-15)-60 с після початку випробовування, а в подальшому з тривалістю процесу практично не змінюється.

Проведенню випробувань на зносостійкість в умовах тертя-ковзання без змащування за методикою [83, 131] передувала оцінка фазового складу, товщини і механічних властивостей дифузійних покриттів, отриманих при хромуванні, ніобіюванні і ніобійхромуванні сталі У8А після насичення при 1323 К впродовж 4-3600 с. Результати дослідження наведені у таблиці 4.1.

Аналіз розрахункових даних показав, що навантаження при утворенні тріщин (P_γ) неоднозначно залежить від фазового складу покриття і його мікротвердості. Наприклад, у близьких за мікротвердістю і фазовим складом покриттях типу NbC і (Nb, Cr)C це навантаження відрізняється в 1,7 раза. Крім цього, значення P_γ покриття на основі (Nb, Cr)C наближається до значення P_γ покриття на основі карбідів хрому.

Слід відзначити, що покриття типу (Nb, Cr)C складаються з рівновісних зерен розміром $(0,2-0,3) \cdot 10^{-6}$ м [121], у той час як покриття на основі NbC і Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ досягають $(2,0-2,5) \cdot 10^{-6}$ м. Можна вважати, що навантаження при утворюванні тріщин (P_γ) визначає здатність матеріалу покриття до пружно-пластичної деформації у зоні контакту матеріалу та алмазного індентора і залежить від мікротвердості і структури. Встановлено, що тріщиностійкість фази (Nb, Cr)C більше, ніж тріщиностійкість фази NbC при незначній відмінності значень мікротвердості.

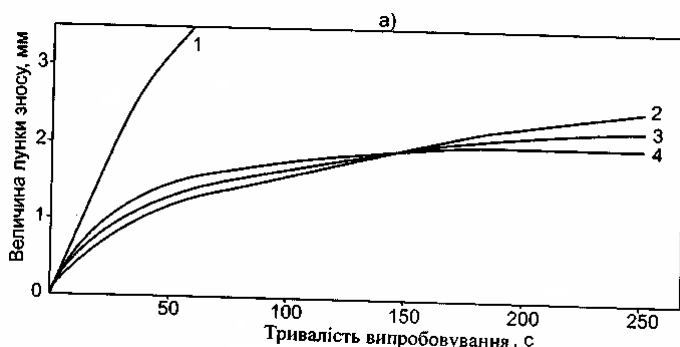
Таблиця 4.1 – Фазовий склад і властивості карбідних покриттів* на сталі У8А (Т=1323К, τ=4·3600с)

Фазовий склад і властивості	Вид обробки				
	ніобіювання	хромування		ніобій-хромування	
Фазовий склад покриття	NbC	Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₇	(Nb, Cr)C	(Cr, Nb) ₇ C ₃
Товщина, мкм	14,0	12,5	8,0	13,5	4,0
Мікротвердість, ГПа	24,0	16,5	17,0	23,0	17,0
Навантаження при утворенні тріщини (P _т), Н	0,3	0,7	0,6	0,5	–
Розмір тріщини (С), 10 ⁻⁶ м	42,0	32,0	30,0	33	–
Мікроміцність (σ _{мп}), ГПа	1,7	6,8	6,7	4,6	–
Показник мікрокрихкості, γ·10 ⁻³ ум. од.	0,28	0,20	–	0,23	–
Навантаження сколювання (σ _{вл}), ГПа	4,2	14,4		15,8	
Знос за масою, мг	13,4	18,4		11,0	
* Знос вихідного зразка без покриття 108,54 мг. Навантаження – 0,5 МПа, швидкість – 5 м/с, тривалість – 1200 с					

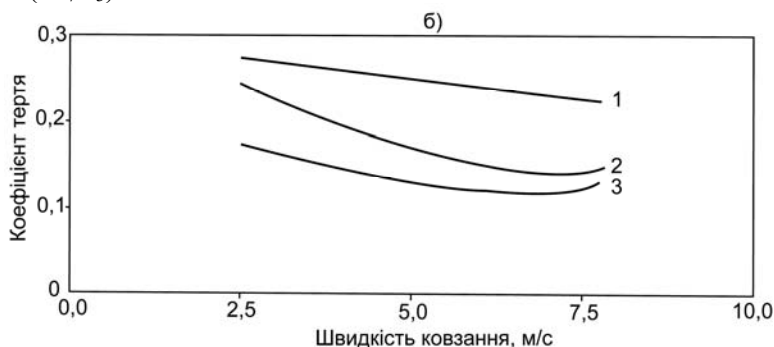
Результати проведеного дослідження показують, що покриття, отримані при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом, значно перевищують покриття на основі NbC за рівнем адгезії з матрицею сталі У8А. Це обумовлено наявністю під шаром фази (Nb, Cr)C прошарку фази (Cr, Nb)₇C₃ і добре розвиненої перехідної зони з високим вмістом хрому.

Аналіз трибологічного дослідження, результати якого наведені на рис.4.9, показують, що нанесення на поверхню сталей карбідних покриттів всіх досліджуваних нами типів підвищує трибологічні властивості. При цьому комплекс

фрикційних показників визначається як механічними властивостями, так і структурою покриттів.



1 – Сталь У8А без покриття; 2 – Сталь У8А з покриттям карбідами хрому ($\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3$); 3 – Сталь У8А з покриттям карбідами ніобію ($\text{NbC} + \text{Nb}_2\text{C}$); 4 – Сталь У8А з покриттям $(\text{Nb}, \text{Cr})\text{C} + (\text{Cr}_7\text{C}_3)$



1 – Сталь У8А з покриттям карбідами хрому ($\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3$); 2 – Сталь У8А з покриттям карбідами ніобію ($\text{NbC} + \text{Nb}_2\text{C}$); 3 – Сталь У8А з покриттям $(\text{Nb}, \text{Cr})\text{C} + (\text{Cr}_7\text{C}_3)$

Рисунок 4.9 – Залежність розміру лунки зносу від тривалості випробування (а) і коефіцієнта тертя від швидкості ковзання (б). (Навантаження 40 Н, швидкість ковзання 5 м/с – а; навантаження 0,5 МПа – б. Коефіцієнт тертя пари сталь У8А – сталь 65Г становить 0,35-0,37)

Встановлено, що в умовах тертя-ковзання без змащування при прийнятій швидкості ковзання (5 м/с) і навантаженні 0,5 МПа мінімальний коефіцієнт тертя і, отже, знос спостерігаються у покритті, отриманому при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом.

Результати проведеного дослідження показали, що за прийнятих умов випробовувань всі карбідні покриття, знос яких оцінювали за розміром контактної лунки, руйнуються по всій товщині впродовж перших 50-100 с. Однак швидкість зносу сталі зі зруйнованим покриттям виявляється значно нижчою від швидкості зносу вихідної сталі без покриття. Можливо це пов'язане з тим, що матеріал покриття, який знаходиться на периферії лунки зносу, бере активну участь у формуванні вторинних структур на поверхні тертя. Крім того, окремі частинки зруйнованих покриттів під час випробовувань виносяться в зону матриці і закріплюються в лунці зносу. Композиція “покриття – матриця сталі з твердими включеннями карбідів”, яка утворюється під час тертя у зоні контакту, добре утримує шари вторинних структур і гальмує розростання лунки зносу.

На основі вищевикладеного можна стверджувати, що зміцнення сталльної поверхні карбідними покриттями досліджуваного типу зробить вагомий внесок у розв'язання проблеми підвищення надійності і довговічності деталей, які працюють в умовах абразивного зношування і тертя ковзання без змащування.

4.4 Мікропористість

Захисні властивості карбідних покриттів суттєво залежать від їх суцільності [64, 65, 121]. У працях [55, 65, 121] встановлено, що саме пори, які виникають у дифузійному шарі на основі карбідів, знижують експлуатаційні характе-

ристики покриттів (жаростійкість, корозійну та кавітаційну стійкість). Пористість також погіршує механічні властивості карбідних фаз, оскільки пори стимулюють крихке руйнування матеріалу при деформації [55].

Літературні дані про пористість захисних покриттів на основі карбідоутворюючих елементів нечисленні [65, 132]. Відзначено [132], що у порядку зменшення пористості карбідні покриття, нанесені на поверхню вуглецевих сталей, можна розмістити у ряд: NbC→VC→TiC→ZrC→Cr₇C₃, тобто карбіди ніобію, роблячи висновок з площі, яку займають пори, належить до найбільш високопористих. Літературні дані про пористість дифузійних шарів на основі карбіду ніобію, легованого хромом, мають уривчастий характер [121], що й спонукало нас провести дане дослідження.

Результати проведеного дослідження наведені у таблиці 4.2. Їх аналіз свідчить, що легування карбіду ніобію хромом сприяє зниженню загальної пористості, кількості пор і впливає на їх розміри.

Отримані результати вимагають свого пояснення.

Таблиця 4.2 – Мікропористість карбідних фаз NbC і (Nb, Cr)C* у покриттях на сталі У8А (T=1323 К, τ=4·3600 с)

Фаза	Пористість, %	Загальна кількість пор на 1 м ² покриття	Кількість пор за розмірами (в 10 ⁻⁶ м) на 1 м ² покриття				
			2-4	5-6	7-8	9-10	11-12
NbC	1,47	2500	1700	350	200	150	100
(Nb, Cr)C	1,09	1850	1400	250	150	50	–
	0,80	1350	1100	150	80	20	–
	0,59	1000	850	100	50	–	–

* Перший рядок – значення мікропористості фази на відстані 3,0·10⁻⁶ м від зовнішньої поверхні покриття
Другий рядок – те саме на відстані 7,0·10⁻⁶ м
Третій рядок – те саме на відстані 12,0·10⁻⁶ м
Загальна товщина покриття дорівнює 17,0·10⁻⁶ м

Відповідно до даних праць [54, 55] поява пор у дифузійній зоні обумовлена формуванням дефектів кристалічної ґратки, перш за все вакансій і дислокацій, у процесі насичення. Саме перерозподіл концентрації надлишкових вакансій і їх стікання у визначених точках, наприклад на межі поділу покриття – матриця, у місцях з підвищеною концентрацією напружень, у місцях розміщення домішкових атомів і т.д., обумовлює появу пор. Останні, перетворюючись у мікротріщини з гострими краями, призводять до розвитку тріщиноутворення. При цьому чим більше зміцнене і схильне до крихкого руйнування покриття, тим небезпечнішими для нього стають дифузійні пори [55].

У праці [132], використовуючи критерій Гріффітса для крихкого руйнування, була встановлена величина напружень, при яких мікротріщини, що утворюються і отримані з пор діаметром $(1,0-4,0) \cdot 10^{-6}$ м, набувають критичного розміру, який дорівнює $19,0-37,0$ кГ/мм², відповідно. При цьому відзначено, що перетворення пор у мікротріщини з подальшим крихким руйнуванням обумовлено пластичною деформацією, пов'язаною з наявністю областей розтягу і стиску в дифузійній зоні у відповідності з ефектом Френкеля і Киркендалла [54]. Однією з причин виникнення напружень може бути те, що дифузійна зона утворюється при взаємодії декількох елементів, які можуть відрізнитися типом кристалічних ґраток, атомними розмірами, пружними модулями і т.д. Відзначено [65, 121], що напруження стискання, які виникають у карбідному покритті, можуть перешкоджати утворенню пор, а напруження розтягу, які з'являються у дифузійній зоні під шаром карбідів, навпаки, сприяти пороутворенню.

На думку автора праці [132] основний вплив на утворення несучільностей у дифузійному шарі робить коефіцієнт збільшення об'єму (критерій Піллінга-Бедворда), який

являє собою відношення питомого об'єму хімічної сполуки (карбіду) до питомого об'єму металу, який утворює цю сполуку. Якщо цей критерій більше 1, то на поверхні металу повинні утворюватися суцільні безпористі дифузійні шари. Критерій Піллінга-Бедворда у разі утворення покриттів на основі карбідів ніобію та хрому становить 1,2 і 1,1 відповідно, тобто для розглянутих нами покриттів умова їх суцільності виконується.

Очевидно, для остаточного висновку про суцільність карбідних покриттів виконання умов критерію Піллінга-Бедворда не є достатнім. Так, у праці [65] показано, що існування несуцільностей характерно для покриттів менше $3 \cdot 10^{-6}$ м і обумовлене особливостями механізму формування і росту карбідних шарів на початковій стадії процесу насичення. Крім того, суцільність у покритті може бути змінена за рахунок присутності в ньому мікропор, виникнення яких пов'язане з реалізацією ефекту Френкеля під час проходженні дифузійних процесів [54], повзучістю в напруженому шарі продуктів реакційної дифузії, які суттєво відрізняються за структурою і властивостями від основного матеріалу, різницею коефіцієнтів термічного розширення карбідних фаз, що утворюються, і оброблюваного матеріалу.

Дослідження топографії поверхні карбідних покриттів, отриманих при ніобіюванні і комплексному насиченні ніобієм і хромом сталі У8А, показали, що пори розміщуються незалежно від типу фаз, які утворюються, як правило, на стику трьох-чотирьох зерен і дуже рідко на стику п'яти і навіть шести зерен. Форма пор може бути округлою, багатогранною, дуже рідко краплеподібною і визначається кількістю зерен, які примикають до них. Найбільш часто трапляються пори розміром $(2-4) \cdot 10^{-6}$ м у двох взаємно перпендикулярних (нормальних) напрямках, тобто які мають рівновісну форму. Саме ці пори значно перевищують

кількість пор великого розміру (таблиця 4.2), 5-10% від загальної кількості пор мають витягнуту форму у вигляді тріщин розміром в одному напрямку приблизно $2 \cdot 10^{-6}$ м, а в іншому - $(0,2-0,3) \cdot 10^{-6}$ м. Пори розміром більше $6 \cdot 10^{-6}$ м мають вигляд багатогранників і виглядають під мікроскопом як ділянки поверхні насичуваного матеріалу без покриття.

Встановлені форми пор дозволяють зробити висновок про їх дифузійне походження: внаслідок росту сусідніх зерен (кристалітів) карбідної фази їх границі доторкаються, у результаті чого гальмується їх подальший ріст і утворюються несучільності (пори).

Одночасна наявність у дифузійному шарі окремих великих пор і значної кількості дрібних пор дозволяє зробити висновок про те, що у процесі формування карбідних покриттів, поряд з появою нових пор, відбувається ріст пор, які утворилися раніше. При цьому можуть проходити два конкуруючих процеси. По-перше, це утворення нових пор і ріст їх як за рахунок стікання вакансій, так і за рахунок коалесценції (збільшення) деякої кількості дрібних пор. По-друге, це “заліковування” пор, що вже утворилися, за рахунок ефекту дифузійного спікання [132].

Нами встановлено, що легування фази NbC хромом знижує її пористість. Це підтверджують літературні дані [121] про те, що пористість багатокomпонентних карбідних покриттів, отриманих за рівних температурно-часових умов на одній і тій самій марці сталі, виявляється значно меншою, ніж однокомпонентних (за винятком покриттів на основі карбідів хрому, які є практично безпористими).

Очевидно, це можна пояснити тим, що при комплексному насиченні на поверхні сталей утворюються не бінарні карбіди, а леговані карбідні фази типу (Nb, Cr)C, властивості і характеристики яких суттєво відрізняються. Відомо [43], що у легованих карбідних фазах надлишкові вакансії

виникають у дифузійній зоні в менших кількостях, мають дифузійну рухомість і асоційовані у комплекси з атомами легуючих елементів. Все це і призводить до зниження пористості легованих карбідних фаз порівняно з нелегованими. Імовірно, з цим пов'язані рекомендації автора праці [132] піддавати дифузійному насиченню карбідоутворюючими елементами не вуглецеві, а леговані сталі, дифузійні шари на яких більш пластичні і менш схильні до формування пор.

До такого самого висновку приходять автор праці [121], в якій вивчена мікропористість фази NbC, отриманої на поверхні інструментальних сталей з різним вмістом хрому. Автор встановив, що легування карбіду NbC хромом за рахунок надходження його з матриці сталі супроводжується утворенням комплексів вакансій з атомами хрому, зниженням їх рухомості і зменшенням за рахунок цього мікропористості. Відзначено [121], що, підбираючи легування матриці або проводячи комплексне насичення сталей двома або більше елементами, можна регулювати ефекти Киркендалла і Френкеля, забезпечуючи відсутність значної деформації у дифузійній зоні і знижуючи тим самим пористість фаз, що утворюються.

Автор праці [121] відзначає, що для дифузійних шарів на основі карбідів ніобію характерна наскрізна пористість, коли пори проходять через усю товщину покриття і зв'язують матеріал оброблюваної сталі із зовнішнім середовищем. Нашими дослідженнями це не підтверджується.

Наскрізна пористість покриттів на основі NbC і при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом спостерігається лише у тому випадку, якщо товщина дифузійного шару не перевищує $3 \cdot 10^{-6}$ м. Подальше збільшення товщини покриття супроводжується появою тільки закритої пористості. Особливо чітко це проявляється, якщо товщина карбідних покриттів досліджуваних типів досягає раціона-

льної, тобто $(12-15) \cdot 10^{-6}$ м. Пори, які розміщуються нормально до оброблюваної поверхні і перетинають усю товщину дифузійного шару на основі NbC і отриманого при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом, нами не виявлені навіть при вивченні покриттів при дуже великих збільшеннях за допомогою електронного мікроскопа.

Відсутність відкритої пористості, очевидно, пов'язана з особливостями формування і росту карбідних фаз досліджуваних типів за прийнятих умов проведення процесу.

Нами встановлено (таблиця 4.2), що пористість фази (Nb, Cr)C не є постійною характеристикою. Вона змінюється у міру просування вглиб покриття. При цьому знижується не тільки загальна пористість від 1,09 до 0,59% і загальна кількість пор від 1850 пор/м² до 1000 пор/м², але й розміри пор. Легування карбіду ніобію NbC хромом не тільки знижує загальну кількість пор всіх розмірів, але й може усунути наявність пор великих розмірів. Це підтверджує висновок автора праці [132] про те, що у процесі ізотермічної витримки у міру росту товщини карбідного покриття в його нижніх шарах встигають пройти процеси заліковування пор за рахунок ефекту дифузійного спікання.

Слід відзначити, що, крім пор, у покриттях на основі NbC і при утворенні фази (Nb, Cr)C, при температурах насичення 1373 К спостерігається виникнення пор на межі поділу дифузійний шар – матриця оброблюваної сталі. Кількість таких пор невелика, а їх поява, очевидно, пов'язана з дифузією заліза матриці у покриття, а також відведенням цього елемента у вигляді FeCl₂ в газову фазу реакційного простору за відомими реакціями обмінного типу [64].

Порівнюючи результати визначення мікропористості фаз NbC і (Nb, Cr)C на сталі 45 [121] і результати даного дослідження, можна стверджувати, що збільшення вмісту вуглецю в оброблюваній сталі за інших рівних умов сприяє зниженню пористості. При цьому в карбідних покриттях

на сталі У8А великі пори з'являються рідше, ніж на сталі 45.

На основі аналізу отриманих результатів можна припустити суттєве збільшення жаростійкості, корозійної і кавітаційної стійкості ніобійхромових покриттів, у порівнянні з покриттями на основі NbC.

4.5 Жаростійкість

Нанесення карбідних покриттів, як правило, не є кінцевою операцією перед використанням сталевих деталей та інструменту. Це пов'язано з тим, що, незважаючи на високі значення твердості, міцності, зносостійкості, карбідні покриття, раціональна товщина яких не перевищує $20 \cdot 10^{-3}$ м, у процесі експлуатації за наявності значних контактних, питомих, ударних і знакозмінних навантажень швидко продавлюються і потім сколюються з поверхні зміцнених виробів, у результаті чого останні виходять з ладу [19, 49, 116].

Для усунення можливості продавлювання карбідного покриття сталеві деталі та інструменти доцільно піддавати зміцнюючій термообробці (гартуванню і низькому відпуску), в результаті якої безпосередньо під дифузійним шаром утворюється твердий і міцний прошарок з мартенситною структурою.

Температура нагріву під гартування досліджуваних вуглецевих сталей перебуває у межах 1033-1123 К. Оскільки з технологічної точки зору найбільш простим є нагрівання сталей під гартування у повітряній атмосфері, практичний інтерес становило визначення проведення цієї операції на сталі з дифузійним шаром, які отримують після комплексного насичення ніобієм і хромом, тобто визначення жаростійкості ніобійхромових покриттів.

Слід відзначити, що жаростійкість покриттів на основі карбідів ніобію докладно вивчена у працях [11, 17, 64]. При цьому всі автори приходять до єдиної думки про те, що покриття на основі карбідів ніобію жаростійкі у повітряній атмосфері тільки до температури 873 К. Подальше підвищення температури призводить до інтенсивного окислення дифузійного шару і сколювання з поверхні оброблюваної сталі через насамперед суттєві відмінності коефіцієнтів термічного розширення матриці і окалини, що утворюється [117].

Дані щодо жаростійкості покриттів, отриманих при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом, відсутні. Нами вивчена кінетика окиснення цих покриттів декількома методами. За допомогою масометричного аналізу при безперервному зважуванні досліджуваних сталевих зразків з покриттями у процесі ізотермічної витримки в інтервалі температур 673-1173 К встановлено, що дифузійні шари, які отримують при комплексному насиченні ніобієм і хромом, практично не окиснюються під час нагрівання до 923 К. Таким чином, їх жаростійкість виявляється на 50 К вищою, ніж покриттів на основі карбідів ніобію і, очевидно, може бути пояснена зниженням пористості. Однак підвищення температури ізотермічної витримки вище 923 К призводить до інтенсивного окиснення покриття, його спікання і сколювання з поверхні сталі (рис. 4.10, 4.11).

Більш повну інформацію про жаростійкість ніобійхромових покриттів дають дані, отримані за допомогою термогравіметричного методу і наведені на рис. 4.12.

Аналіз отриманих результатів, перелічених з урахуванням геометричних розмірів досліджуваних зразків, підтверджує, що окиснення багатокомпонентного карбідного покриття за участі ніобію та хрому починається при температурі 923 К. Саме цій температурі відповідає поява піку на кривій швидкості зміни маси (ДТГ), яка характеризує

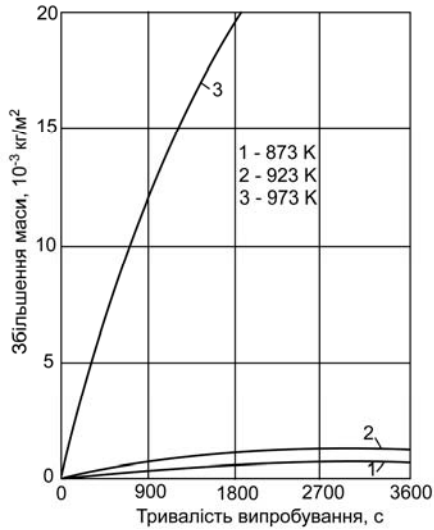


Рисунок 4.10 – Кінетичні криві окиснення покриття, отриманого при комплексному насиченні ніобієм і хромом сталі У8А ($T = 1323 \text{ K}$, $\tau = 4\text{-}3600 \text{ c}$): 1 – 873 K; 2 – 923 K; 3 – 973 K

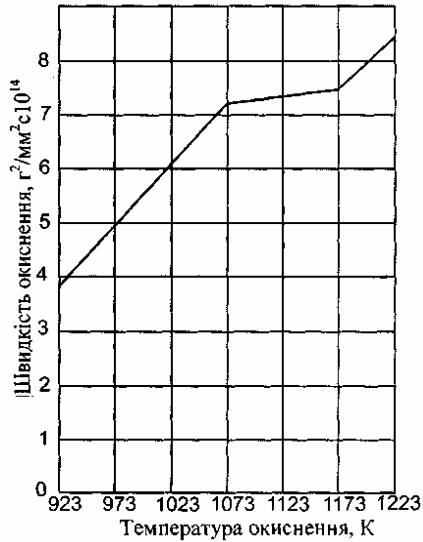


Рисунок 4.11 – Залежність швидкості окиснення покриття, отриманого при комплексному насиченні ніобієм і хромом сталі У8А

диференціальне збільшення маси зразка з плином часу. Максимальної величини швидкість реакції окиснення досягає при температурі 973 К, чому відповідає максимум піку на кривій ДТГ.

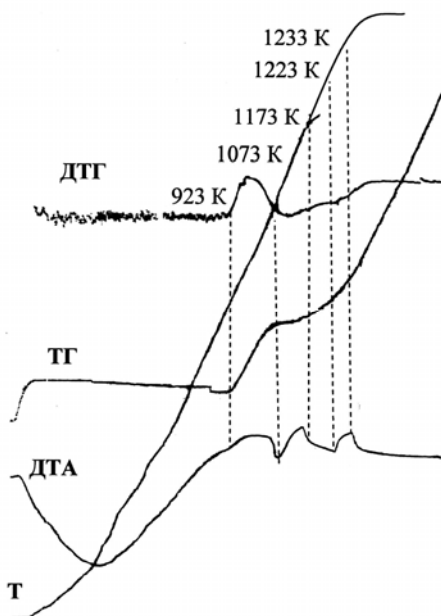


Рисунок 4.12 – Криві зміни маси (ТГ), швидкості зміни маси (ДТГ) та зміни вмісту тепла (ДТА), отримані при окисненні зразків з покриттями на основі карбідів ніобію та хрому впродовж 1 години

На кривій ДТА, яка відображає зміну тепла, з'являється пік, спрямований вниз, це свідчить про те, що реакції окислення покриття, які протікають до температури 1073 К, супроводжуються поглинанням тепла. Саме у цьому температурному інтервалі, очевидно, відбувається окиснення фази $(\text{Nb}, \text{Cr})\text{C}$. При температурі 1073 К окиснення цієї фази закінчується, про що свідчить вихід кривих ДТГ на базову лінію, а на кривій ДТА – досягнення кінцевої те-

мператури, при якій інтегральна зміна тепла досягла максимуму.

При температурах ізотермічної витримки 1073-1173 К зміни маси зразків не спостерігається. У цьому інтервалі температур стійкою до окиснення є фаза $(Cr, Nb)_7C_3$, яка розміщується між фазою $(Nb, Cr)C$ і матрицею оброблюваної сталі. Окиснення карбіду $(Cr, Nb)_7C_3$ починається при температурі вище 1173 К і закінчується при 1233 К. На кривій ДТА саме цій температурі відповідає максимум ізотермічного піку. Як і слід було чекати, окиснення карбіду $(Cr, Nb)_7C_3$ проходить з меншою інтенсивністю, ніж окиснення карбіду $(Nb, Cr)C$. При температурах вище 1233 К спостерігається вже початок інтенсивного окиснення сталі.

Фазовий склад окалини, яка утворюється на поверхні сталей з ніобійхромовим покриттям, залежить від температури окиснення, що видно з аналізу даних, наведених у таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 - Фазовий склад окалини, отриманої при окисненні ніобійхромового покриття на сталі 45 при різних температурах впродовж 3600 с

Температура окиснення, К	Фазовий склад окалини
773	$\alpha - Nb_2O_5$
873	$NbO_2, \alpha - Nb_2O_5$
973	$NbO_2, \alpha - Nb_2O_5, Cr_2O_3, Fe_3O_4$
1073	$NbO_2, \alpha - Nb_2O_5, \beta - Nb_2O_5, Cr_2O_3, Fe_3O_4$
1173	$NbO_2, \alpha - Nb_2O_5, \beta - Nb_2O_5, Cr_2O_3, Fe_3O_4$

Отримані нами результати при визначенні фазового складу окалини узгоджуються з даними праць [11, 17], але відрізняються від даних, наведених у праці [21]. Очевидно,

ця відмінність, пов'язана з фіксацією в окаліні, крім оксидів, металічного ніобію, пояснюється різницею об'єктів дослідження. Так у праці [21] дослідження проводили на масивних зразках, отриманих методом порошкової металургії, а у нашій роботі вивчали жаростійкість покриттів, товщина яких становила всього лише $15 \cdot 10^{-6}$ м.

Слід відзначити, що механізм окиснення карбідних фаз дуже докладно вивчений у роботі [21].

Використовуючи пакет прикладних програм [111], який враховує дифузійний характер процесів окиснення, нами були отримані емпіричні формули для визначення можливої тривалості нагрівання при різних температурах без руйнування покриттів. Отримані результати розрахунків наведені у таблиці 4.4. Наведені формули дозволяють визначити можливу тривалість нагрівання та ізотермічної витримки при заданій температурі з мінімальною втратою маси.

Розрахунки показали, що, якщо температура нагрівання під час гартування сталі У8А становить 1023 К, то виріб з ніобійхромовим покриттям можна витримувати у повітряній атмосфері протягом 720 с при мінімальній втраті маси дифузійного шару. Для сталі 45 температура нагрівання під час гартування становить 1123 К і тривалість ізотермічної витримки зменшується до 120 с.

Якщо габарити деталей та інструменту вимагають більш тривалої витримки при нагріванні під гартування, то для збереження захисного покриття необхідно застосовувати печі із безокиснювальним нагріванням, розплави солей, синтетичних шлаків [65] або спеціальні засипки (прогартований річний пісок, чавунну стружку, відпрацьований технічний карбід бору та ін.).

Таблиця 4.4 – Параметри для визначення тривалості нагрівання ніобійхромових покриттів без окиснення*

Температурний інтервал, К	Основний процес	Енергія активації, Дж / моль·К	Передекспоненціальний коефіцієнт	Формула для визначення раціональної тривалості нагрівання
923-1073	Інтервал окиснення шару (Nb, Cr)C	8909,69	$2,29 \cdot 10^{-12}$	$\tau = \frac{(m/S)^2}{2,29 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(8909,69/RT)}$
1073-1173	Інтервал жаростійкості шару (Cr, Nb) ₇ C ₃	25550,661	$4,486 \cdot 10^{-9}$	$\tau = \frac{(m/S)^2}{4,486 \cdot 10^{-9} \cdot \exp(25550,661/RT)}$
1173-1233	Інтервал окислення шару (Cr, Nb) ₇ C ₃	425694,44	$2,58 \cdot 10^{68}$	$\tau = \frac{(m/S)^2}{2,58 \cdot 10^{68} \cdot \exp(425694,44/RT)}$
				<p>τ – тривалість нагрівання, с; m – маса деталі, кг; S – поверхня деталі, м²; R – стала Больцмана; T – температура, К</p>

Враховуючи, що найбільш простим з технологічної точки зору, який не вимагає спеціального обладнання, способом захисту від окиснення є застосування засипок, нами [133] розроблений новий, захищений Патентом України на винахід № 54844 склад герметизуючого порошку, який містить у % за масою: (20-50)% порошку оксиду алюмінію Al_2O_3 і (50-80)% порошку карбїду кремнію SiC. При цьому крупність застосовуваних порошків повинна знаходитися в межах $(20-40) \cdot 10^{-6}$ м.

Встановлено, що якщо товщина засипки розробленого складу буде не менша $20 \cdot 10^{-3}$ м, то вона надійно захистить від окиснення поверхню сталей і покриттів при нагріванні в інтервалі температур 773-1473 К.

Розроблена нами суміш не змінює свого складу при нагріванні та ізотермічній витримці у зазначеному інтервалі температур, не спікається, не налипає на поверхню деталей та інструменту, не втрачає своєї сипучості, не перешкоджає вийманню деталей під час їх перенесення у гартувальні середовища. Вона може багатократно використовуватися.

Ефективність і доцільність розробленого складу для здійснення безокиснювального нагрівання сталі з покриттям підтверджується даними, отриманими при вивченні зміни маси зразків сталі 45 з ніобійхромовим покриттям у процесі ізотермічної витримки при 1123 К під час використання різних захисних середовищ, наведених у таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 - Зміна маси зразків сталі 45 після ніобійхромування і подальшої ізотермічної витримки при 1123 К протягом 3600 с в різних захисних середовищах

Захисне середовище	Зміна маси, кг/м ² ·10 ⁻³
1 Розплав солей (65 % BaCl ₂ + 35 % NaCl)	-11,325
2 Розплав солей (55% BaCl ₂ + 20 % NaCl + 25 % KCl)	-11,942
3 Розплав* синтетичного шлаку марки АН-ШТ2	-19,504
4 Відпрацьований технічний карбід бору крупністю 160·10 ⁻⁶ м	2,328
5 Дрібна чавунна стружка крупністю (300-400)·10 ⁻⁶ м	2,651
6 Чавунна стружка крупністю (300-400) ·10 ⁻⁶ м + деревне вугілля при співвідношенні 20:5	2,481
7 Порошок карбиду кремнію крупністю (20-40)·10 ⁻⁶ м	0,631
8 50 % порошку карбиду кремнію крупністю (20-40)·10 ⁻⁶ м + 50% порошку оксиду алюмінію крупністю (20-40)·10 ⁻⁶ м	0,524
* Хімічний склад шлаку АН–ШТ2, мас. %: 16,5-18,5 Na ₂ O; 11,5-13,5 K ₂ O; 3,8-4,4 Li ₂ O; 1,5-2,5 ZrO; 0,8-3,0 Fe ₂ заг; 0,5 (Fe ₂ O + Cr ₂ O ₃); решта В ₂ O ₃ [64]	

4. 6 Розподіл залишкових напружень

Формування карбідних фаз супроводжується виникненням у дифузійному шарі внутрішніх (залишкових) напружень [64], знак і величина яких впливають на міцність зчеплення покриттів з поверхнею оброблюваного матеріалу. Крім того, стискальні напруження, які виникають у ка-

рбідних фазах, можуть збільшувати міцність покриттів, перешкоджати зародженню мікротріщин, уповільнювати процес їх росту, як і виникнення та зростання дефектів, що з'являються в процесі формування покриттів [64, 132]. Саме стискальні напруження можуть сприяти зниженню мікропористості карбідних покриттів, що приведе до підвищення їх жаростійкості, корозійної та кавітаційної стійкості [132].

Розподіл залишкових напружень у дифузійних шарах на основі карбідів перехідних металів достатньо докладно вивчений у працях [65, 132]. Літературні дані про розподіл внутрішніх напружень у дифузійних легованих карбідних покриттях практично відсутні, що й спонукало нас провести дане дослідження.

Використовуючи методику [65], нами були отримані епюри, які відображають зміну залишкових напружень по товщині дифузійних шарів після ніобіювання та ніобійхромування сталі 45, а також після термічної обробки цієї сталі з нанесеним покриттям. Отримані дані подані на рис. 4.13.

Встановлено, що внаслідок ніобіювання та ніобійхромування сталі 45 у дифузійних шарах виникають тільки стискальні напруження, які поширюються по всій товщині. При цьому максимальні напруження стискання у покриттях досліджуваних типів, які досягають після ніобійхромування 3750 МПа, розміщуються безпосередньо поблизу зовнішньої поверхні дифузійного шару і в міру просування вглиб безперервно знижуються.

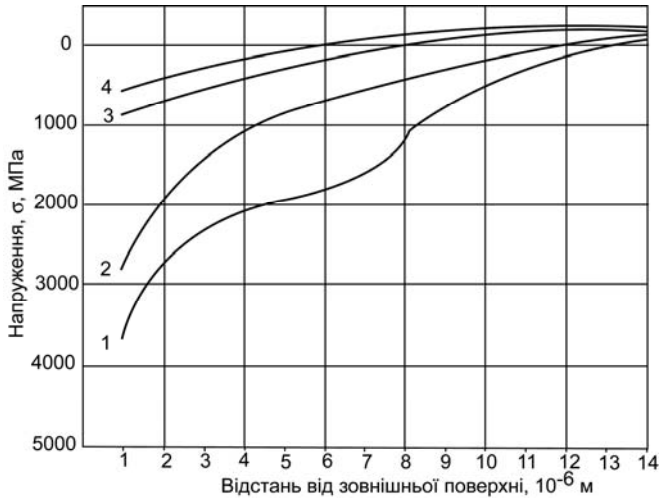


Рисунок 4.13 – Розподіл залишкових напружень по товщині дифузійного шару на сталі 45: 1 – після ніобійхромування; 2 – після ніобіювання; 3 – після ніобійхромування і гартування при температурі 1123 К; 4 – після ніобійхромування, гартування при температурі 1123 К і відпусканні при температурі 473 К

Однак якщо інтенсивність зниження залишкових напружень по товщині дифузійного шару на основі карбідів ніобію рівномірна у міру просування його вглиб, то після ніобійхромування на епюрі розподілу залишкових напружень на відстані від $4 \cdot 10^{-6}$ м до $6 \cdot 10^{-6}$ м фіксується горизонтальна площадка з майже однаковим рівнем напружень, величина яких близька до 2000 МПа. Крім того, залишкові напруження в дифузійному шарі після ніобійхромування навіть на відстані від поверхні більше $(8-10) \cdot 10^{-6}$ м зберігаються достатньо високими. Очевидно, це пов'язано з появою у дифузійному шарі, отриманому при комплексному насиченні сталі ніобієм і хромом, фази $(Cr, Nb)_7C_3$, яка розміщена між перехідною зоною і фазою $(Nb, Cr)C$.

Слід відзначити, що стискальні напруження у покритті врівноважуються розтягуючими напруженнями в матриці

оброблюваної сталі, незначними за величиною, але які глибоко проникають у матрицю.

Формування залишкових напружень у карбідних покриттях досліджуваних типів пов'язане з проходженням декількох процесів [132]. По-перше, утворення карбідних фаз [NbC, Nb₂C – під час ніобіювання, Cr₂₃C₆, (Nb, Cr)C, (Cr, Nb)₇C₃ – під час ніобійхромування] супроводжується збільшенням об'єму поверхневого шару внаслідок різних питомих об'ємів оброблюваної сталі та вищеназваних фаз проникнення. При цьому питомі об'єми карбідних фаз [103], що утворюються, значно перевищують питомий об'єм оброблюваної сталі [65]. Так, питомий об'єм дорівнює [65,103]: для фази NbC – $1,323 \cdot 10^{-4}$ м³/кГ, для фази Cr₇C₃ – $1,435 \cdot 10^{-4}$ м³/кГ, а для сталі – $1,269 \cdot 10^{-4}$ м³/кГ. Встановлено [132], що утворення лише фази NbC супроводжується збільшенням об'єму поверхневого шару на 7% і призводить до виникнення залишкових напружень стискання вже при температурах насичення.

По-друге, основний вклад у формування залишкових напружень вносить процес охолодження сталі з покриттями від температури насичення до кімнатної внаслідок суттєвих розходжень коефіцієнтів термічного розширення карбідних фаз і матриці [65, 103]. Наприклад, в інтервалі температур 270-970 К коефіцієнт термічного розширення для сталі 45 становить $13,6 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹, для фази NbC – $7,25 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹ і для фази Cr₇C₃ – $9,5 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹.

Це призводить до значного, порівняно з дифузійним шаром на основі карбідів, стискання матриці у процесі охолодження від температури процесу, що супроводжується виникненням додаткових стискальних напружень.

Саме тому епюри залишкових напружень мають різкий мінімум поблизу поверхні в області початку фаз NbC або (Nb, Cr)C, який відповідає значним напруженням стискання, що виникають у цих фазах.

Слід відзначити, що різке зростання залишкових напружень на поверхні покриттів досліджуваних типів може бути обумовлено значними викривленнями кристалічної ґратки карбідних фаз, а також змінами їх модуля пружності і коефіцієнта Пуассона [1, 2]. Крім того, характер зміни залишкових напружень у дифузійному шарі залежить від співвідношення атомних розмірів компонентів, які взаємодіють, при формуванні карбідних фаз і кількісного співвідношення в ньому фаз NbC і Cr₇C₃ [65].

Відмінності, що спостерігаються в епюрах за розподілом залишкових напружень по товщині дифузійних шарів після ніобіювання і ніобійхромування сталі 45, пов'язані з тим, що при комплексному насиченні виникають взаємолеговані карбідні фази типу (Nb, Cr)C і (Cr, Nb)₇C₃. Їх параметри кристалічних ґраток, питомі об'єми і коефіцієнти термічного розширення відмінні від тих самих характеристик фаз NbC і Cr₇C₃, що й призводить до зміни величини залишкових напружень і характеру їх розподілу. Загальною закономірністю, яка спостерігається при легуванні карбїду ніобію хромом, є поширення області дії стискальних напружень на значно більші відстані від зовнішньої поверхні дифузійного шару порівняно з нелегованим карбїдом ніобію. Так, у покриттях, отриманих при комплексному насиченні, високий рівень напружень стиску поширюється на глибину до $10 \cdot 10^{-6}$ м від поверхні і становить на глибині $8 \cdot 10^{-6}$ м 1100 МПа, у той самий час як у покритті на основі NbC їх величина зменшується до 400 МПа.

Слід відзначити, що значно знизити внутрішні напруження у дифузійному шарі, отриманому при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом, можливо за рахунок проведення додаткової термічної обробки (гартування, гартування з подальшим відпусканням). При цьому поява у структурі загартованої сталі мартенситу фази з великим питомим об'ємом або після гартування і низького відпуску

відпущеного мартенситу призводить не тільки до зниження абсолютних значень напружень стиснення, але й до виникнення на відстані $8 \cdot 10^{-6}$ м від зовнішньої поверхні дифузійного шару розтягуючих напружень (рис. 4.13).

4.7 Корозійна стійкість

Дифузійні шари на основі карбідів перехідних металів, нанесені на поверхню сталевих виробів, суттєво підвищують їх корозійну стійкість у воді та водних розчинах солі, соди, лугів і кислот [11, 65, 163]. Встановлено [65], що за корозійною стійкістю у більшості досліджуваних агресивних середовищ покриття на основі карбиду ніобію NbC перевершують покриття на основі карбідів титану і цирконію, але поступаються покриттям на основі карбідів ванадію та хрому. У працях [65, 107] показано, що корозійна стійкість сталей і карбідних покриттів, нанесених на їх поверхню, залежить від природи і складу агресивного середовища, хімічної стійкості фаз, що утворюються, і характеру їх взаємодії з електролітом, а також від пористості отримуваних дифузійних шарів. Саме сумарний вплив цих факторів і обумовлює різну корозійну стійкість карбідних покриттів.

У даній праці було вивчено вплив комплексного насичення сталі 45 ніобієм і хромом на корозійну стійкість отриманого дифузійного шару у водопровідній воді та у 3% розчині морської солі у воді.

Літературні дані про корозійну стійкість ніобійхромових покриттів мають уривчастий характер [121], але дозволяють зробити висновок про те, що утворення багатошарових покриттів призводить до зниження загальної пористості дифузійного шару і, як наслідок, до підвищення його корозійної стійкості.

Результати отриманих нами корозійних випробувань наведені у таблиці 4.6, аналіз яких свідчить, що нанесення карбідного покриття досліджуваного типу суттєво підвищує корозійну стійкість сталі 45 як у воді, так і в розчині морської солі. При цьому корозійна стійкість покриттів, отриманих при комплексному насиченні сталі ніобієм і хромом, у досліджуваних середовищах перевищує цю характеристику покриттів на основі NbC.

Можна відзначити, що результати корозійних випробувань сталі 45 після термічного зміцнення та з покриттям на основі карбиду ніобію у застосовуваних електролітах задовільно узгоджуються з літературними даними [11, 17], що підкреслює коректність вибраної нами методики дослідження.

Основні стадії корозії сталі та механізм її проходження у різних агресивних середовищах докладно описані у працях [39, 64, 65, 160].

Встановлено [39, 64], що однією з головних причин корозії сталі і покриттів у воді та водному розчині морської солі є нестача кисню в електроліті, за відсутності якого відбувається розчинення заліза сталі і заліза, яке входить до складу карбідних фаз, що утворилися, за рівнянням $Fe + 2HON \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H$.

Через відносно високу розчинність дигідроксиду $Fe(OH)_2$ кількість заліза, що переходить в електроліт, достатньо висока. Процес переходу заліза в електроліт відбувається до того часу, поки дигідроксид заліза не окисниться до триоксиду заліза $Fe(OH)_3$, що має меншу розчинність в електроліті. Після виникнення триоксиду заліза процес корозії, на думку автора праці [137], може повністю припинитися.

Таблиця 4.6 – Результати корозійних випробувань сталі 45 після покращання і нанесення карбідних покриттів при температурі 1273 К протягом 43600 с*

Попередня обробка зразків	Корозійне середовище					
	Водопровідна вода			3% розчин морської солі у воді *		
	Масовий показник швидкості корозії K_m , $\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$, $\times 10^{-7}$	Коефіцієнт гальмування швидкості корозії γ , відносних одиниць	Ступінь захисту Z , %	Масовий показник швидкості корозії K_m , $\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$, $\times 10^{-7}$	Коефіцієнт гальмування швидкості корозії γ , відносних одиниць	Ступінь захисту Z , %
Покращання	0,0428	–	–	0,1022	–	–
Нанесення покриття на основі карбїду NbC	0,0324	1,3210	24,991	0,0785	1,3019	23,1898
Комплексне насичення ніобїєм і хромом	0,0203	2,1084	52,5701	0,0442	2,3122	56,7515

* Склад морської солі [99], % за масою: всього вміст солей – 3,5, в тому числі NaCl – 77,7; MgCl₂ – 9,4; MgSO₄ – 6,6; CaSO₄ – 3,4; KCl – 1,7; CaCO₃ – 0,3; MgBr₂ – 0,3

Більш висока швидкість корозії досліджуваних об'єктів спостерігається у 3% розчині морської солі у воді. Про це свідчить, перш за все, інтенсивність зміни забарвлення електроліту. Гідроксид заліза, розчиняючись в електроліті, змінює його колір від солом'яного до бурого. При цьому швидкість зміни забарвлення сольового розчину помітно перевищує швидкість зміни забарвлення під час проведення випробувань у водопровідній воді.

Це пов'язано з тим, що швидкість корозії у сольовому розчині суттєво підвищується за рахунок осадження на кородуючій поверхні сталей і покриттів хлоридів, які помітно роз'їдають її, а також за рахунок появи в електроліті агресивно діючих іонів хлору [39, 64]. Саме у сольовому розчині спостерігається проходження нерівномірної корозії, обумовленої осадженням частинок солей на випробовуваній поверхні [39, 113].

Відомо [39, 113], що корозія сталі у воді і водних розчинах солей проходить з кисневою деполяризацією. При цьому основними реакціями корозійних процесів є катодна реакція відновлення кисню $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$, лімітована його дифузиею до поверхні металу, і анодна реакція розчинення заліза, яке входить до складу самої карбідної фази або переходить у розчин з матриці сталі через пори карбідного покриття.

Нанесення покриття на основі NbC зміщує потенціал корозії сталі в розчині морської води у більш позитивний бік, що свідчить про переважне гальмування швидкості окремої анодної реакції корозійного процесу [136]. Потенціал корозії покриття на основі карбіду ніобію більш позитивний, ніж рівноважний потенціал водневого електрода

($E_{H^+/H_2} = -0,419B$), і більш негативний, ніж рівноважний

потенціал кисневого електрода (E_{OH^-/O_2}) у розчині морської солі [136].

На катодній поляризаційній кривій, знятій зі сталі з покриттям на основі NbC (рис. 4.14), встановлені ділянки граничного струму відновлення кисню, а в області високих поляризацій (при потенціалах $-1...-1,2$ В) фіксуються лінійні залежності $E - lgi$, які відповідають процесу виділення водню на металі з молекул води: $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$.

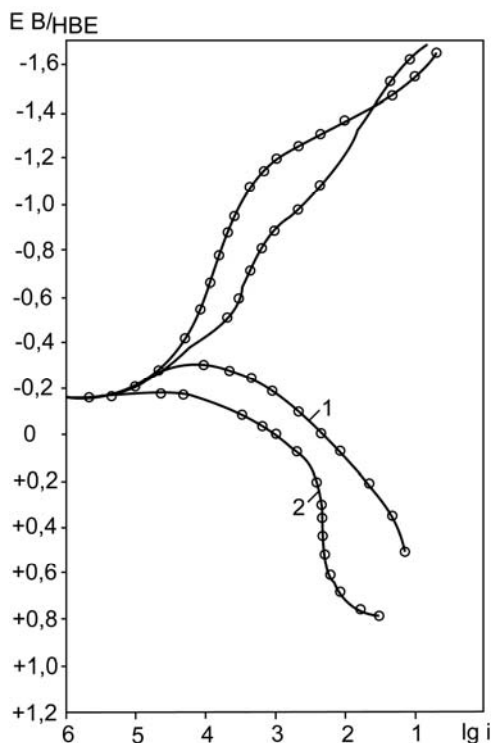


Рисунок 4.14 – Поляризаційні криві сталі 45 у вихідному стані (1) і з покриттям на основі NbC (2) у розчині морської солі. (Значення i наведені в одиницях 10^4 А/м²)

Таблиця 4.7 - Електрохімічні характеристики сталі 45 у покращаному стані та з покриттям на основі NbC у розчині морської води*

Матеріал дослідження	Електродний потенціал, В	Показник корозії за даними манометричних досліджень $i_{mC} \times 10^{-2}$, А/м ²	Струм показник корозії за даними поляризаційних вимірювань $i_{pC} \times 10^{-1}$, А/м ²	Потенціали області пасивного стану E ₁ -E ₂ , В	Струм пасивації i , А/м ²
Сталь 45	-0,323	9,8	7,94	-	-
Покриття NbC	-0,273	7,528	3,548	+0,25...+0,6	25,0
Покриття (Nb,Cr)C	-0,268	7,324	3,495	+0,27...+0,7	20,46

* i_{mC} розраховували за формулою $i_{mC} = \frac{K_m n F}{A}$, А/м²,

де K_m – масовий показник швидкості корозії, кг/м²с;

A – молярна маса металу (покриття), кг/моль;

$F = 26,8$ А/г – стала Фарадея;

n – число електронів, які беруть участь у реакції (при розрахунках вважали, що розчинення заліза, що входить до складу покриття, відбувається у вигляді двовалентних іонів, тобто $n = 2$)

Нанесення карбідних покриттів досліджуваних типів супроводжується підвищенням перенапруження виділення водню, яке зростає в ряду: сталь 45 \rightarrow NbC \rightarrow (Nb, Cr)C.

Анодне розчинення сталі 45 після термічного покращання і з покриттям на основі NbC поблизу потенціалу корозії проходить в активній області. При цьому зберігається лінійна залежність між електродним потенціалом і величиною поляризаційного струму (рис. 4.14, таблиця 4.7). При більш високих поляризаціях спостерігаються пасивація металу і поява на анодних поляризаційних кривих струму пасивації, щільність якого визначається, як відомо [39, 136], природою карбідних фаз. Слід відзначити, що відсутність перегинів на анодній кривій, яка характерна для переходу в розчин карбідоутворюючих елементів, що входять до складу покриття (ніобію та хрому), дозволяє зробити висновок про те, що анодне розчинення досліджуваних дифузійних шарів відбувається переважно у вигляді іонів Fe²⁺. Карбідні фази практично залишаються без руйнування.

Встановлено [136], що гальмування анодного розчинення сталі карбідним покриттям в активній області корелює зі зменшенням їх струмів анодного розчинення в області пасивного стану. Ці дані узгоджуються з результатами масометричного випробування і свідчать про гальмування корозії за рахунок переважного впливу покриттів на швидкість анодного розчинення металу.

Враховуючи практично однаковий вид поляризаційних кривих сталі 45 з покриттям на основі NbC і після комплексного насичення ніобієм і хромом, а також близькість їх електрохімічних характеристик у розчині морської води (вони відрізняються менше ніж на 3%, що знаходиться у межах похибки вимірювань), можна прийти до висновку, що корозійна стійкість фази (Nb, Cr)C виявляється вищою, ніж фази NbC, в основному тільки через меншу пористість.

Макроструктурний аналіз поверхні зразків на різних етапах випробувань показав деякі відмінності у розвитку процесів корозії сталі 45 після термічного покращання і нанесення карбідних покриттів досліджуваних типів.

Так, на сталі 45 після термічного покращання спостерігається розвиток суцільної корозії, що охоплює всю поверхню випробовуваних зразків. Для покриття на основі карбіду ніобію і отримуваних після комплексного насичення сталі ніобієм і хромом у початкові моменти випробувань характерна поява місцевих ділянок корозії у вигляді темних плям (рис. 4.15). У подальшому, зі збільшенням тривалості випробувань місцева корозія переростає в суцільну при одночасній появі на кородуючій поверхні виразок, здуттів, відшарувань і пітингів. При цьому, максимальна кількість цих дефектів виникає у місцях з підвищеною концентрацією напружень (наприклад, на кромках зразків), де, очевидно, зосереджується велика кількість пор, які перетворюються при розвитку корозії у виразки.

Мікроструктурний аналіз зразків з карбідними покриттями досліджуваних типів протягом корозійних випробувань показав, що у початкові моменти відбувається рівномірне зменшення товщини дифузійного шару без зміни його будови. Однак, після появи дефектів і, перш за все, пітингів, які порушують суцільність карбідних покриттів, коли виникають гальванічні пари типу NbC – матриця, (Nb, Cr)C – (Cr, Nb)₇C₃, (Cr, Nb)₇C₃ – матриця, процеси корозії інтенсифікуються, у результаті чого ділянки покриття починають сколюватися з поверхні сталі і повністю руйнуються (рис. 4.16).

На основі вищевикладеного можна зробити висновок про те, що легування хромом карбіду ніобію збільшує його корозійну стійкість у воді і в розчині морської солі. Враховуючи незначну розчинність хрому в карбіді ніобію, мож-

на стверджувати, що підвищення його корозійної стійкості пов'язане, перш за все, зі зменшенням пористості.

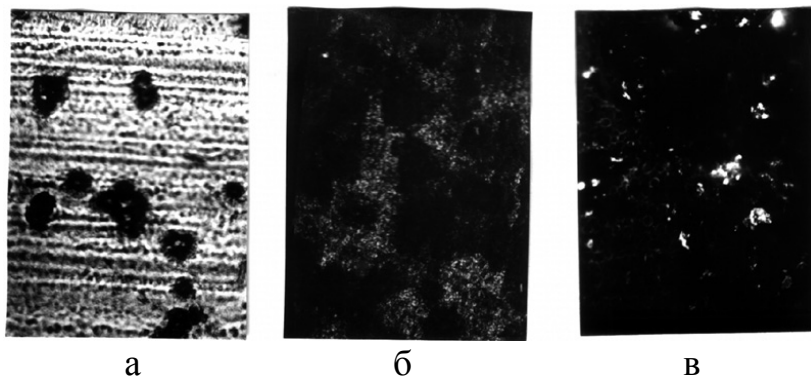


Рисунок 4.15 – Перетворення місцевої корозії покриття на сталі 45 у 3% розчині морської солі в суцільну протягом випробування: а – 6·3600 с, б – 24·3600 с, в – 72·3600 с. х200

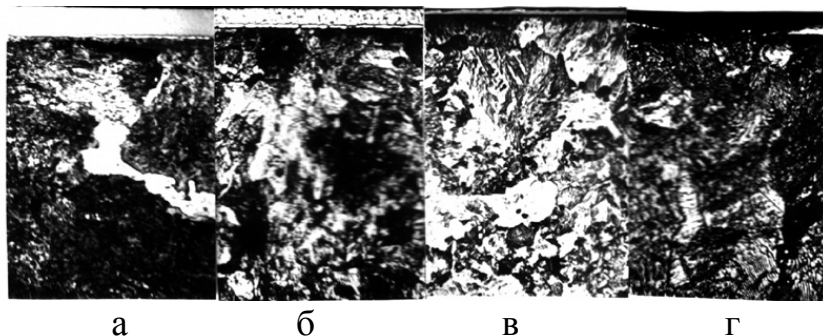


Рисунок 4.16 – Мікроструктура сталі 45 з покриттям, отриманим при комплексному насиченні ніобієм і хромом після корозії у 3% розчині морської солі протягом випробування: а – 6·3600 с; б – 96·3600 с; в – 384·3600 с; г – 720·3600 с. х300

Поєднання високої корозійної стійкості та зносостійкості покриттів, отриманих при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом, дозволяє рекомендувати їх для підвищення довговічності сталевих деталей, які працюють в умовах корозійно-абразивного зносу, що має місце в хімічній та харчовій промисловості (затвори, лопасті і корпуси перекачувальних насосів, решітки, кріплення та інше).

Додатково підвищити корозійну стійкість сталей при комплексному насиченні їх поверхні ніобієм і хромом у досліджуваних середовищах можна за рахунок збільшення товщини зовнішньої зони отриманого покриття на основі карбиду Cr_{23}C_6 . Як нами встановлено (Патент України на винахід № 54925 А), це досягається за рахунок зміни складу вихідних реагентів при здійсненні процесу. Докладно цей спосіб підвищення корозійної стійкості ніобійхромових покриттів буде розглянутий у кваліфікаційній роботі, що виконується в даний час на кафедрі технології електрохімічних виробництв НТУУ “КПІ”.

4.8 Кавітаційна стійкість

У потоці рідини при обтіканні перешкод або у місці звуження спостерігається різке збільшення швидкості її руху при одночасному сильному локальному зниженні тиску [14, 48]. Саме у цих місцях рідина піддається розтягненню і в ній утворюються кавітаційні порожнини, заповнені паром або газом, тобто розвивається процес кавітації [14, 132].

Кавітаційні зародки у вигляді пухирців, виявляючись в області зниженого тиску, починають дуже швидко рости, перш за все, за рахунок випаровування рідини у пухирець, що утворюється. Після досягнення пухирцями максимального об'єму починається стадія його руйнування – стадія

захлопування при одночасному відводі тепла, що виділяється, у рідину. При цьому захлопування пухирців супроводжується сильним гідравлічним ударом, виділенням газу, появою хімічних та електрохімічних ефектів, що збільшують швидкість корозії матеріалу [14]. Інтенсивна фізико-хімічна дія на поверхню матеріалу, що знаходиться у зоні кавітації, призводить до його інтенсивного руйнування.

Для захисту від кавітаційного руйнування використовують декілька шляхів [14, 132]. При цьому, на нашу думку, найбільш вагомий вклад для усунення кавітаційного руйнування можуть внести дифузійні шари на основі карбідів перехідних металів [132]. Встановлено [64, 132], що кавітаційна стійкість сталей з захисними покриттями залежить від природи фаз, що утворюються, їх товщини і властивостей (мікротвердості, мікрокрихкості, мікропористості, корозійної стійкості, розподілу залишкових напружень по перерізу дифузійного шару).

Відомо [132], що дифузійні шари на основі карбіду ніобію NbC за кавітаційною стійкістю поступаються іншим типам покриттів. При цьому, у міру збільшення кавітаційної стійкості покриття, нанесені на поверхню вуглецевих сталей, можна розмістити в наступний ряд [132]: NbC → ZrC → TiC → Cr₇C₃ → VC. На думку автора праці [64], основною причиною низької кавітаційної стійкості покриття на основі карбіду ніобію є його висока мікропористість.

Враховуючи, що легування карбіду ніобію хромом, яке досягається при комплексному насиченні вуглецевих сталей ніобієм і хромом, приводить, як нами показано вище, до зниження мікрокрихкості, мікропористості, підвищення корозійної стійкості, зміни рівня і характеру розподілу внутрішніх напружень по перерізу дифузійного шару, можна чекати суттєвого збільшення кавітаційної стійкості

отримуваних покриттів. Це підтверджується експериментально. На рис. 4.17 наведена гістограма кавітаційної стійкості сталі 45 після термічного покращання та з покриттями на основі NbC і після ніобійхромування у водопровідній воді і 3% розчині морської солі у воді. Аналіз отриманих даних свідчить, що легування карбиду ніобію хромом приводить до суттєвого підвищення кавітаційної стійкості покриття. При цьому отримані значення кавітаційної стійкості, роблячи висновок з втрат маси, виявляються порівнянними з кавітаційною стійкістю покриттів на основі карбідів хрому [132] і перевершують цю характеристику нержавіючої сталі типу 12X18H9T [64, 132].

На рис. 4.18 наведені кінетичні криві кавітаційного зносу сталі 45 після термічного покращання і з покриттями досліджуваних типів. Аналіз отриманих даних свідчить, що кавітаційний знос сталі 45 після термічного покращання і з покриттям на основі карбиду NbC проходить рівномірно. При цьому враховуючи, що сталь 45 після термічного покращання у початковий період проведення випробувань дуже зміцнюється за рахунок гідравлічних ударів [14, 132], то втрати маси її зразків без покриття і з покриттям на основі NbC порівнянні. Покриття, отримані при комплексному насиченні сталі 45 ніобієм і хромом протягом перших 3600 с випробування, руйнуються незначно (рис.4.18). Однак по закінченні перших 7200 с швидкість кавітаційного руйнування цього покриття суттєво зростає. Слід відзначити, що коли покриття на основі NbC за прийнятих умов випробування руйнуються через 3-3600 с, то покриття, отримані при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом, зберігаються протягом більше 21600 с.

Встановлено, що механізм кавітаційного руйнування покриттів, отриманих при комплексному насиченні вуглецевих сталей ніобієм і хромом, не відрізняється від механізму руйнування однокомпонентних карбідних покриттів,

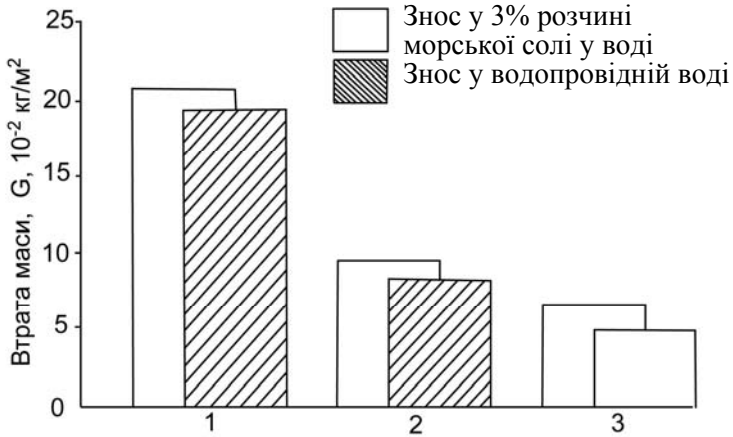


Рисунок 4.17 – Гістограма кавітаційної стійкості сталі 45 після термічного покращання (1) і з покриттями NbC (2) і (Nb, Cr)C (3). (Тривалість випробування 3·3600 с)

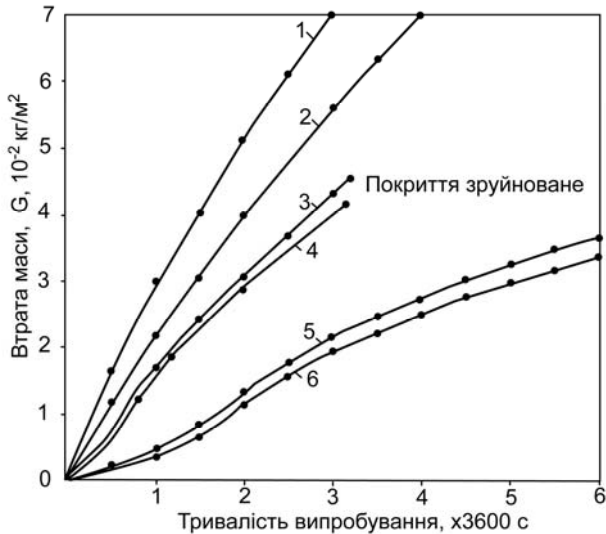


Рисунок 4.18 - Кінетичні криві кавітаційного руйнування сталі 45 після термічного покращання (1, 2), з покриттям NbC (3, 4), з покриттям (Nb, Cr)C (5, 6) у водопровідній воді – 2, 4, 6, у 3% розчині морської солі – 1, 3, 5

наведеного у праці [132]. Руйнування карбідного покриття починається на мікроділянках з наявністю мікропор. Саме на цих ділянках при захопванні пухирців з'являються мікротріщини, які при кавітаційному впливі поступово збільшують свої розміри, оточуючи зерно або групу зерен карбідної фази. У кінцевому підсумку це призводить до сколювання їх з поверхні і виникнення каверн. Каверни, що утворюються, протягом випробування збільшують свої розміри в усіх напрямках за рахунок безперервного сколювання карбідних зерен, які примикають до пори [132].

Ріст каверн вглиб, що спостерігається, супроводжується повним руйнуванням карбідного покриття по всій товщині і одночасно кавітаційним впливом на покриття і сталеву матрицю. При цьому сталева матриця руйнується значно швидше, ніж покриття, що призводить до виникнення під ним пустот та інтенсифікації процесу кавітації. Карбідне покриття повністю сколюється.

Нами встановлено [136, 137], що до загальних втрат маси зразків, крім руйнування за рахунок кавітації, вносять корозійні процеси. Проведені нами циклічні кавітаційно-корозійні випробування, результати яких наведені у таблиці 4.8, показали суттєве збільшення втрати маси зразків порівняно зі зміною маси при безперервній кавітації, що визначається адсорбційним і електрохімічним впливом агресивного середовища, більш активним проявом щільного ефекту. В умовах циклічного кавітаційно-корозійного впливу підсилюється корозійне руйнування карбідних покриттів досліджуваних типів порівняно з безперервним корозійним впливом. Це пов'язано з руйнуванням захисних оксидних плівок на кородуючій поверхні і видаленням продуктів корозії, а також з ростом мікротріщин у покритті під впливом мікроударного впливу кавітації. Встановлено, що циклічне кавітаційно-корозійне руйнування карбідних

Таблиця 4.8 - Кавітаційно-корозійний знос карбідних покриттів на сталі 45

Вид хіміко-термічної обробки	Кавітаційно-корозійні випробування			Коефіцієнт інтенсивності кавітаційно-корозійного зносу відносно середовища	Кавітаційні випробування			Коефіцієнт інтенсивності кавітаційного зносу відносно середовища	Коефіцієнт інтенсивності кавітаційно-корозійного зносу відносно кавітаційного	
	Тривалість випробування кавітація (годин)+корозія (днів)	Водопровідна вода	3% розчин морської солі у воді		Тривалість випробування, годин	Водопровідна вода	3% розчин морської солі у воді		Водопровідна вода	3% розчин морської солі у воді
Ніобіювання	2 г + 6 д	3,45	4,00	1,15	2	2,75	3,00	1,09	1,25	1,31
Ніобійхромування	2 г + 6 д	1,10	1,75	1,59	2	1,00	1,4	1,4	1,10	1,25
Ніобіювання	4 г + 11 д	8,35	9,25	1,11	4	6,00	6,90	1,15	1,39	1,34
Ніобійхромування	4 г + 11 д	3,40	3,90	1,15	4	2,35	2,45	1,04	1,40	1,60
Ніобійхромування	6 г + 23 д	8,30	9,00	1,09	6	3,24	3,50	1,08	2,56	2,54

покриттів досліджуваних типів підвищується у 3% розчині морської солі, порівняно з водою на 10-20%.

На думку автора праці [137], збільшення втрат маси зразків при циклічній корозії порівняно з безперервною пов'язане з прискоренням електрохімічних реакцій, що обумовлене перемішуванням рідини і прискоренням дифузії O_2 , H_2 , Cl^- на поверхні поділу покриття-електроліт. Крім того, розчинені у рідині кисень і водень можуть дифундувати у кавітаційний пухирець, а при його схоплюванні ці гази можуть хімічно прореагувати з поверхнею покриття, окрихчуючи його.

У праці [138] нами досліджено вплив залишкових напружень і напружень сколювання на кавітаційну стійкість карбідних покриттів досліджуваних типів. Враховуючи отримані залежності (рис. 4.13), можна стверджувати, що формування високих залишкових напружень стиску у дифузійних шарах обумовлює їх високий опір мікроударним навантаженням, що виникають при кавітації.

Залишкові напруження стиску у поверхневому шарі покриття перешкоджають зародженню і розвитку мікротріщин, а також обмежують їх поширення у разі виникнення, локалізують процес руйнування. При цьому дія залишкових напружень зберігається до того часу, поки каверна не пошириться на всю товщину покриття з виходом до матриці. Лише тоді починає руйнуватися матеріал матриці, швидкість кавітаційного зносу якого на порядок перевищує швидкість зносу покриття, і процес кавітаційного руйнування різко прискорюється.

Аналіз залишкових напружень і кавітаційної стійкості карбідних покриттів досліджуваних типів свідчить, що саме формування залишкових напружень стиску в дифузійному шарі обумовлює захисні функції покриття і є необхідною умовою їх кавітаційної стійкості. Враховуючи, що кавітаційний знос відбувається шляхом сколу окремих ка-

рбідних зерен [132, 138], становило інтерес встановлення кореляції між напруженнями сколювання і кавітаційною стійкістю карбідних покриттів.

Дані розрахунку величини напружень мікросколу, отримані за формулою Ірвіна [138]: $\sigma_{СК} = K_{1C} (Pd)^{-1}$, де K_{1C} – тріщиностійкість покриттів, МПа·м^{1/2};

d – розмір тріщини, 10⁻⁶ м, що дорівнює розміру зерен у покритті – 0,5; 1,0; 2,0·10⁻⁶ м, наведені в таблиці 4.9.

Таблиця 4.9 – Напруження мікросколу в карбідних покриттях на сталі 45*

Покриття	Розмір зерна, 10 ⁻⁶ м			K _{1C} , МПа·м ^{1/2}
	0,5	1,0	2,0	
NbC	582	111	291	0,73
(Nb, Cr)C	1266	902	638	1,6

*Визначення параметра K_{1C} проводили методом ідентифікування [63]

Отримані дані показують, що у міру збільшення величини напружень мікросколу карбідні покриття досліджуваних типів можна розмістити у ряд: NbC→(Nb, Cr)C, який узгоджується з даними за їх кавітаційною стійкістю. Порівнюючи ці результати з літературними даними [126], можна стверджувати, що рівень напружень мікросколу в покриттях, отриманих при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом, дуже близький до рівня напружень мікросколу у дифузійних шарах на основі карбідів хрому, які поряд з карбідами ванадію мають максимальну кавітаційну стійкість [132].

Це дозволяє рекомендувати процес комплексного насичення ніобієм та хромом для підвищення працездатності сталевих деталей, які одночасно працюють в умовах не тільки абразивного зносу і корозійного руйнування, але й кавітації.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ З РОБОТИ

1 Встановлені фізико-хімічні умови отримання карбідних покриттів у замкненому просторі при комплексному насиченні сталей і твердих сплавів ніобієм та хромом залежно від температури процесу і складу вихідних реагентів, за які використовували порошки ніобію та хрому, вуглець і CCl_4 .

Показано, що при температурах насичення 1173-1373 К у широкому інтервалі концентрацій ніобію та хрому у складі вихідних реагентів парціальний тиск хлоридів ніобію переважає над парціальним тиском хлоридів хрому на 1-3 порядки. При цьому серед конденсованих фаз, які дозволяють передбачувати склад дифузійного шару, основними є карбіди ніобію NbC та Nb_2C .

Виявлені основні хімічні реакції карбідоутворення при комплексному насиченні сталей і твердих сплавів ніобієм та хромом, які виникають при взаємодії хлоридів цих металів різної валентності із залізом або кобальтом за наявності оксидів вуглецю CO , CO_2 і сполуки COCl_2 , показана можливість виникнення на поверхні сталей та твердих сплавів дифузійного шару за участі карбідів NbC , Nb_2C , Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 .

2 Встановлені фазовий і хімічний склади, структура та особливості формування покриттів залежно від температурно-часових умов комплексного насичення ніобієм і хромом сталей та вмісту вуглецю в них:

- показано, що покриття, які мають шарову структуру і до складу дифузійного шару можуть входити або дві фази типу Cr_{23}C_6 (зовнішня зона) і NbC (внутрішня зона), або три фази типу Cr_{23}C_6 (зовнішня зона), NbC (проміжна зона) і Cr_7C_3 (внутрішня зона). Безпосередньо під карбідним покриттям існує перехідна зона.

- встановлено взаємне легування карбідних фаз, які утворюються. Показано, що у фазі Cr_{23}C_6 розчиняється (0,32-0,41) ат % ніобію, у фазі Cr_7C_3 – (0,08-0,12) ат % ніобію, а в фазі NbC – (0,51-0,56) ат % хрому. У цих карбідних фазах також розчиняється залізо в кількості (23,87-27,58), (0,75-0,86), (27,41-35,81) ат % відповідно. До складу перехідної зони входить залізо, хром та вуглець у вигляді дрібнодисперсних карбідних частинок та твердого розчину цих елементів в $\alpha\text{-Fe}$;

- вивчена кінетика росту карбідних покриттів, які формуються при комплексному насиченні вуглецевих сталей ніобієм та хромом в інтервалі температур (1173-1373) К та часу витримки (2-6)·3600 с.

Показано, що за прийнятих умов насичення на поверхні вуглецевих сталей утворюються дифузійні шари товщиною від $2,0 \cdot 10^{-6}$ м до $30,0 \cdot 10^{-6}$ м. При цьому товщина фази NbC завжди максимальна, товщина фази Cr_7C_3 змінюється у межах від $1,5 \cdot 10^{-6}$ м до $4,2 \cdot 10^{-6}$ м, а товщина фази Cr_{23}C_6 – у межах від $0,3 \cdot 10^{-6}$ м до $1,8 \cdot 10^{-6}$ м.

- встановлені раціональні режими комплексного насичення сталей ніобієм та хромом: температура процесу – (1273-1323) К, його тривалість - (3-6)·3600 с;

3 Створені нові способи і склади вихідних реагентів, а також нова конструкція реакційної камери для комплексного насичення сталей і твердих сплавів ніобієм та хромом (Патенти України на винахід № 54924А, 54926А).

Розроблені способи дозволяють отримати карбідні покриття із високим комплексом експлуатаційних властивостей без формування під дифузійним шаром знеуглецьованої зони, підвищити активність газової фази в реакційному просторі та швидкість росту карбідних фаз.

4 Встановлені властивості й експлуатаційні характеристики покриттів, отриманих при комплексному насиченні вуглецевих сталей ніобієм та хромом.

Показано, що легування хромом робочої зони покриття на основі карбіду NbC супроводжується зменшенням її мікротвердості на 2,5 ГПа при одночасному зниженні мікрокрихкості на $0,05 \cdot 10^{-3}$ умовних одиниць та мікропористості на 37%. За рахунок цього зростають зносостійкість в умовах тертя-ковзання без змащування, жаростійкість, а також корозійна та кавітаційна стійкість покриттів у воді та 3% розчині морської солі у воді порівняно з однокомпонентними на основі NbC.

Відмічено, що за кавітаційною стійкістю ніобійхромові покриття мають майже такий рівень, як і нержавіюча сталь типу 12X18H9T.

5 Вивчені умови отримання, фазовий і хімічний склад, кінетика росту, мікротвердість, мікрокрихкість та різальні властивості карбідних покриттів, отриманих при комплексному насиченні ніобієм і хромом поверхні твердих сплавів.

Показано, що до складу карбідних фаз NbC і Cr₇C₃ входять компоненти твердих сплавів, а саме: вольфрам та кобальт. При цьому вміст вольфраму у фазі NbC від поверхні до матриці змінюється від 0,2 до 0,8 ат %, а у фазі Cr₇C₃ – від 0,1 до 8,0 ат %. Вміст кобальту у фазі NbC змінюється від 0,9 до 2,0 ат %, а у фазі Cr₇C₃ – від 19,5 до 20,0 ат %.

Встановлено, що формування у внутрішній зоні дифузійного шару на основі карбіду Cr₇C₃ супроводжується плавною зміною мікротвердості від поверхні покриття до основи твердих сплавів. При цьому значно підвищуються різальні властивості багатогранних непереточуваних твердосплавних пластин при обробці сталей різних класів, кольорових металів та їх сплавів.

Встановлено раціональні режими отримання ніобійхромових покриттів на поверхні твердих сплавів: температура процесу – 1273 К, його тривалість – 1,5·3600 с.

6 На основі проведених досліджень впливу магнітно-абразивної обробки (МАО) на результати комплексного насичення сплавів ніобієм та хромом розроблено новий спосіб підвищення працездатності твердосплавних деталей та інструменту (Патент України №52132А), який включає операції попередньої магнітно-абразивної обробки та подальше дифузійне насичення.

Встановлено, що попередня МАО дозволяє отримувати якісні карбідні покриття з високою шорсткістю робочої поверхні, збільшити у 2 рази товщину фази Cr_7C_3 , підвищити мікротвердість фази NbC до 26,0 ГПа, сформувати під карбідним покриттям зміцнену зону (до $250 \cdot 10^{-6}$ м), мікротвердість якої плавно змінюється від 26,0 ГПа до мікротвердості вихідного твердого сплаву. Це додатково підвищує працездатність твердосплавного інструменту на 10-15%.

7 Проведено промислові випробування твердосплавного різального інструменту з покриттями досліджуваного типу на ВО “Київтрактородеталь” і на заводі “Техмаш” (м. Івано-Франківськ).

Показано, що нанесення ніобійхромових покриттів на поверхню БНТП за розробленою технологією підвищує їх стійкість при обробці сталей 40Х, 9ХС, Х12М у 1,5-2,0 рази, а при обробці силуміну, бронзи, латуні – у 2,1-3,4 рази порівняно зі стійкістю серійного інструменту без покриття.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Андриевский Р.А., Ланин А.Г., Рымашевский Г.А. Прочность тугоплавких соединений. – М.: Металлургия, 1974.–232 с.
2. Андриевский Р.А., Уманский Я.С. Фазы внедрения. – М.: Наука, 1977.–240 с.
3. Артамонов А.Я., Бовкун Г.А. Некоторые закономерности абразивного изнашивания карбидов переходных металлов. – В кн.: Тугоплавкие карбиды. – Киев: Наукова думка, 1970. – С. 217-220.
4. Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах. – М.: Машиностроение, 1979.–225 с.
5. Аникеев А.И. Повышение эффективности режущего твердосплавного инструмента путем нанесения износостойких покрытий // Проблемы производства и применения твердых сплавов. – М.: НТО «Цветная металлургия». – 1977. – С.15-17.
6. Баженов М.Ф., Бойчман С.Г., Карпачёв Д.Г. Твердые сплавы. Справочник. – М.: Металлургия, 1978.–184 с.
7. Биркс Л.С. Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда. – М.: Металлургия, 1966.–216 с.
8. Блохин М.А. Методы рентгеноспектрального анализа – М.: Физмашгиз, 1959.–386 с.
9. Бялик О.М., Черненко В.С., Писаренко В.Н., Москаленко Ю.Н. Металлознавство. -Київ: Політехніка, 2000. – 450 с.
10. Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В. Термодинамические свойства карбидов. –Киев: Наукова думка, 1973.–277 с.
11. Бякова А.В. Изучение условий получения, состава и свойств карбидных покрытий на сталях: Дис... канд.техн. наук. –Киев, 1976.–240 с.

12. Бякова А.В., Лоскутов В.Ф., Гордань Г.Н. Состав покрытий из карбида ниобия на поверхности углеродистых сталей // *Металлофизика*. – 1978. – Вып. 73. – С. 98-100.

13. Бякова А.В., Хижняк В.Г., Лоскутов В.Ф., Бирин С.Б. Влияние карбидных покрытий на стойкость твердосплавного режущего инструмента. – В кн.: *Защитные покрытия на металлах*. – Киев: Наукова думка, 1983. Вып.17. – С. 37-40.

14. Богачев И.Н. Кавитационное разрушение и кавитационностойкие сплавы. – М.: *Металлургия*, 1972. – 192 с.

15. Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Лоскутов В.Ф. Підбір раціонального складу вихідних реагентів при ніобіюванні вуглецевих сталей // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2002. – Т.3, №3. – С.486-491.

16. Бякова А.В. Изучение условий получения, состава и свойств карбидных покрытий на железе и сталях: Автореферат канд. дис. – Киев, 1976. – 26 с.

17. Бобина М.Н. Комплексное насыщение углеродистых сталей ванадием и ниобием: Автореферат канд. дис. – Киев, 1992. – 25 с.

18. Ващенко К.И. и др. Повышение износостойкости стали 110Г13Л // *Технология и организация производства*. – 1971. – №6. – С. 19-21.

19. Войтович Р.Ф., Пугач Э.А. Высокотемпературное окисление карбидов переходных металлов IV-VI групп. – В кн.: *Высокотемпературные карбиды*. – Киев: Наукова думка, 1975. – С. 143-156.

20. Войтович Р.Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики. – Киев: Наукова думка, 1971. – 220 с.

21. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. – Киев: Наукова думка, 1981. – 192 с.

22. Великанова Т.Я. Диаграммы состояния бинарных и тройных систем, образованных d-переходными металлами

с углеродом // Диаграммы состояния в материаловедении. – Киев: Изд-во ИПМ АН УССР. – 1980. – С. 45-59.

23. Ворошнин Л.Г. Исследование и оптимизация процессов защитных диффузионных покрытий: Автореферат докт. дис. – Минск, 1973.–70 с.

24. Верещака А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1986.–192 с.

25. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения /Пер. с англ. – М.: Мир. – 1971. – Вып. I.– 424 с.

26. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгеноструктурный и электронно-оптический анализ. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.

27. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Приложение. – М.: Металлургия, 1970. – 107 с.

28. Громов Ю.Н. Исследование процессов химико-термической обработки твердых сплавов: Автореферат канд. дис. – Минск.: БПИ, 1979. – 20 с.

29. Гуревич Ю.Г., Буланов В.Я., Германюк Н.В. и др. Легирование железа через газовую хлоридную фазу. – Свердловск: Ур. ОАН СССР, 1990.–190 с.

30. Горбатьок Р.М., Лоскутов В.Ф., Лоскутова Т.В. Комплексне насичення твердих сплавів ніобієм та хромом. // Вісник Тернопільського державного технічного університету. – 1998. – Т.3.– Ч.4.– С.129-131.

31. Горбунов Н.С. Диффузионные покрытия на железе и стали. –М.: Изд-во АН СССР, 1958.– 205 с.

32. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. –М.: Наука, 1979.– 343 с.

33. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. –М.: Наука, 1988. – 296 с.

34. Джемелинский В.В. Исследование температурной зависимости твердости некоторых тугоплавких соединений: Автореферат канд. дис. – Киев, 1970. – 28 с.

35. Дубинин Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов. – М.: Машиностроение, 1964.– 451 с.
36. Дубинин Г.Н. Классификация методов диффузионного насыщения поверхности сталей металлами. – В кн.: Диффузионные покрытия на металлах. – Киев: Наукова думка, 1965.–С. 3-12.
37. Дергунов В.С., Леванский Ю.В., Шуршаков А.Н. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. – М.: Металлургия, 1974. – 288 с.
38. Емелин Б.И., Гасик М.И. Справочник по электротермическим процессам. – М.: Металлургия, 1978. – 276 с.
39. Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
40. Заулічний Я.В., Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г. Рентгеноспектральне дослідження міжатомної взаємодії в фазових складових Nb–Cr–C–покриттів сталі У10А та її вплив на зчеплення покриттів з матрицею // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т.4, №2. – С. 294-299.
41. Зайдель А.Н. Элементарные оценки ошибок измерений. –М.;Л.: Наука, 1965. – 212 с.
42. Земсков Г.В. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов: Автореферат докт. дис. – М., 1968. – 32 с.
43. Земсков Г.В., Коган Р.Л. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов. –М.: Металлургия, 1978. – 208 с.
44. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. – М.: Металлургия, 1978. – 293 с.
45. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
46. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 469 с.
47. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. – М.: Металлургия, 1968. – 384 с.

48. Кнапп Р., Дейли Дж., Хэммит Ф. Кавитация /Пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 688 с.
49. Колымышев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. – М.: Metallurgia, 1979. – 272 с.
50. Косолапова Т.Я. Карбиды. – М.: Metallurgia, 1968. – 300 с.
51. Костецкий Б.И. Трение, смазка и износ в машинах. – Киев: Техніка, 1970. – 395 с.
52. Кошельников Р.Б., Башлыков С.Н., Таликакбаров З.Т., Камшанов А.И. Особые тугоплавкие элементы и соединения: Справочник. – М.: Metallurgia, 1969. – 376 с.
53. Криворучко В.М. Получение тугоплавких соединений из газовой фазы. – М.: Атомиздат, 1976. – 120 с.
54. Криштал М.А. Механизм диффузии в железных сплавах. – М.: Metallurgia, 1972. – 400 с.
55. Криштал М.А. Физические основы прочности и разрушения диффузионных слоев и покрытий. – В кн.: Защитные покрытия на металлах. – Киев: Наукова думка. – 1970. – Вып.13. – С. 3-6.
56. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов /Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1965. – 428 с.
57. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. – М.: Metallurgia, 1966. – 574 с.
58. Кулыба Н.А. Исследование процесса нанесения покрытий из тугоплавких соединений при пониженном давлении с применением четыреххлористого углерода: Автореферат канд. дис. – Киев, 1972. – 24 с.
59. Кирсенко П.В., Лоскутов В.Ф., Лоскутова Т.В., Хома М.І. Фізико-хімічні засади ніобійхромування вуглецевих сталей // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2, №1. – С.143-146.
60. Кулыба Н.А., Рева А.Т. Диффузионные покрытия на железе и низкоуглеродистых сталях // Известия вузов. Черная металлургия. – 1978. – №3. – С. 144-147.

61. Кудрявцева Н.Я., Громов Ю.Н., Котофеева В.А. Многокомпонентное диффузионное насыщение сталей карбидообразующими элементами // Известия вузов Черная металлургия. – 1994. – №6. – С. 40-42.

62. Криштах М.А., Волков А.И. Многокомпонентная диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1985. – 176 с.

63. Колесников Ю.В., Морозов Е.М. Механика контактного разрушения. – М.: Наука, 1989. – 224 с.

64. Лоскутов В.Ф. Разработка процессов получения диффузионных легированных боридных и карбидных покрытий для повышения стойкости деталей машин и инструмента: Дис... д-ра техн. наук. – Киев, 1987. – 374 с.

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

66. А. с. №513114 СССР. Состав среды для нанесения карбидных покрытий /В.Ф.Лоскутов, В.Г.Пермяков, А.В.Бякова (СССР)), Бюл. №17. -1976.

67. А. с. № 711782 СССР. Способ получения карбидных покрытий на поверхности металлов и сплавов /В.Ф.Лоскутов, В.Г.Хижняк, А.В. Бякова.

68. А. с. №51036071 СССР. Способ получения карбидных покрытий /В.Ф.Лоскутов, Д.Б.Городецкий, Б.Ш.Хайтин, А.В.Бякова, А.Г.Хижняк.

69. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г. Нанесение карбида ниобия на поверхность инструментальных сталей // Известия вузов. Черная металлургия. – 1979. – №4. – С. 91-93.

70. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Евтушенко О.В. Карбидные покрытия на твердых сплавах. – В кн.: Защитные покрытия на металлах. –Киев: Наукова думка, 1979. – Вып.13. – С. 55-56.

71. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Бякова А.В. О сплошности карбидных покрытий. – В кн.: Защитные покрытия на металлах. –Киев: Наукова думка, 1981. – Вып.15. – С. 33-34.

72. Лоскутов В.Ф., Бякова А.В., Муха И.М., Проскурнин А.Ф. Нанесение карбидных покрытий на твердосплавный инструмент //Порошковая металлургия, 1981. –С. 36-40.

73. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Евтушенко О.В. Особенности строения и формирования карбидных покрытий на сталях и твердых сплавах – В кн.: Защитные покрытия на металлах. – Киев: Наукова думка, 1982. – Вып.16. – С. 20-23.

74. Лоскутов В.Ф., Бякова А.В., Пермьяков В.Г. Осаждение карбида ниобия на поверхность железа и сталей // МИТОМ. – 1978.– №4.– С. 61-62.

75. Ляхович Л.С., Ворошнин Л.Г., Панич Г.Г., Щербачков Э.Д. Многокомпонентные диффузионные покрытия. – Минск: Наука и техника, 1974.–288 с.

76. Лоскутова Т.В. Комплексне насичення вуглецевих сталей і твердих сплавів ніобієм та хромом: Дис... канд. техн. наук. – Київ, 2004. -219с.

77.Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В. Власності покриттів на основі карбиду ніобію, легованого хромом //Металознавство та обробка металів. – 1997 – №3-4.– С. 66-68.

78. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В. Фізико-хімічні умови ніобійхромування вуглецевих сталей // Металознавство та обробка металів. – 1998. – №1-2.– С. 32-36.

79. Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Янцевич К.В. Спосіб нанесення дифузійних покриттів. Деклараційний патент України на винахід №50165 А від 15.10.2002, Бюлетень №10.

80. Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Янцевич К.В., Нестеренко Ю.В. Спосіб нанесення карбидних покриттів. Деклараційний патент України на винахід №501193 А від 15.10.2002, Бюлетень №10.

81. Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Ульяненко Н.В., Лоскутова Т.В. Спосіб нанесення покриттів на сплави. Деклараційний патент України на винахід №52132 А від 16.12.2002, Бюлетень №12.

82. Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Ульяненко Н.В. Реакційна камера для нанесення карбідних покриттів. Деклараційний патент України на винахід №54926 А від 17.03.2003, Бюлетень №3.

83. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Лоскутов В.Ф., Горбатюк Р.М. Модель утворення, фазовий склад та характеристики покриттів, отриманих при двокомпонентному насиченні // Вісник Тернопільського державного технічного університету ім. І. Пулюя. – 2002, – Т.7, №3. – С. 5-9.

84. Манушкян А.И. Повышение стойкости твердосплавных пластин //Цветные металлы. – 1973. – №7.– С. 78-79.

85. Методика испытаний металлорежущего инструмента. Общестроительные нормативы режимов резания для технического нормирования работ на металлорежущих станках. – М.: Машиностроение, 1974. Ч. I. – 406 с.

86. Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов: Справочник – пособие. – М.: Машиностроение, 1971. Т.1: Физические методы исследования металлов.–551 с.

87. Мельник П.И. Технология диффузионных покрытий. – Киев: Техніка, 1978. – 151 с.

88. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. – М.: Наука, 1966.–250 с.

89. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – М.: Машиностроение, 1965.–331 с.

90. Минкевич А.Н., Серебрянникова В.С., Кузнецов Г.Д. Покрытия из карбида ниобия на стали и металлокерамических твердых сплавах // МИТОМ. – 1971. – №12. – С. 38-39.

91. Минкевич А.Н., Кузнецов Г.Д. Исследование и применение покрытий из карбидов ниобия на режущем инструменте. – В кн.: Диффузионное насыщение и покрытия на металлах. – Киев: Наукова думка. – 1977.–С. 128-130.
92. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физмашгиз, 1961. – 863 с.
93. Окисление металлов /Под. ред. Ж. Бернара; Пер. с франц. – М.: Металлургия, 1968. –Т.1. – 448 с.
94. Осаждение из газовой фазы /Под ред. К. Пауэлла; Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1970.– 471 с.
95. Пономаренко Е.П., Плышевский А.И., Супрунчук В.Г., Белов Ю.Н. Металлизация сталей и сплавов в вакууме. – Киев: Техника, 1974. – 294 с.
96. Похмурский В.И., Далисов В.Б., Голубец В.М. Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий. – Киев: Наукова думка, 1980.–188 с.
97. Приходько Э.В. Металлохимия комплексного легирования. – М.: Металлургия, 1983.–184 с.
98. Прейс Г.А., Сологуб Н.А., Некоз А.И. Повышение износостойкости оборудования пищевой промышленности. – М.: Машиностроение, 1979. –208 с.
99. Рабинович В.А., Хавкин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. –392 с.
100. Рыбкин В.Ф. Исследование диффузионного хромирования деталей приборов из магнитомягких материалов: Автореферат канд. дис. – М., 1976. – 23 с.
101. Репников Н.Н., Горбунов Н.С. Физико-химические условия осаждения металлических и карбидных покрытий // Температуроустойчивые защитные покрытия. –Л.: Наука, 1968.– С. 124-129.
102. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. – М.: Металлургия, 1973.– 400 с.

103. Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. – Киев: Наукова думка, 1974.– 456 с.

104. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Конфигурационная модель вещества. – Киев: Наукова думка, 1971.– 230 с.

105. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 556 с.

106. Сверхтвердые материалы / Под ред. И.Н. Францевича. – Киев: Наукова думка, 1980. –296 с.

107. Семенов-Кобзарь А.А. Исследование некоторых электрохимических свойств карбидов переходных металлов IV-VI групп периодической системы: Автореферат канд. дис. – Киев, 1969.–30 с.

108. Сердишов А.Т. Физико-химические закономерности и технологические условия получения на углеродистых сталях покрытий из карбидов титана и ванадия, их структура, кинетика роста и свойства: –Дис... канд. техн. наук. – Киев, 1984.–217 с.

109. Стасовская В.В. Исследование твердости, хрупкости и абразивной способности порошков тугоплавких соединений: Автореферат канд. дис. – Киев, 1967.–24 с.

110. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды /Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1970.–232 с.

111. Синярев Т.В., Ватолин Н.А., Трусов В.Г. и др. Применение ЭВМ для термодинамических процессов в металлургии. – М.: Наука, 1982. – 263 с.

112. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник /Под ред. В.П. Глушко. – М.: Изд-во АН СССР, 1962.–316 с.

113. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1959.–592 с.

114. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов /Пер. с англ. – М.: Мир, 1974.–296 с.

115. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. – М.: Металлургия, 1965.–240 с.

116. Устойчивость фаз в металлах и сплавах / Под ред. Д.С. Каменецкой. – М.: Мир, 1970.– 480 с.

117. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.

118. Физико-химические свойства элементов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – Киев: Наукова думка,, 1965.–808 с.

119. Хансен М., Андерко М. Структуры двойных сплавов/ Пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1962. -Ч.1. –608 с. Ч.2. –1488 с.

120. Хижняк В.Г. Карбидные покрытия на инструментальных сплавах. Дис... канд. техн. наук. – Киев, 1980.–284 с.

121. Хижняк В.Г. Розробка фізико-хімічних та технологічних основ нанесення на поверхню сталей та твердих сплавів двокомпонентних покриттів на основі карбідів перехідних металів. Дис... д-ра техн. наук. – Київ, 1998. –375 с.

122. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник / Под ред. Л.С. Ляховича. – М.: Металлургия, 1981.–424 с.

123. Хижняк В.Г. Зауличний Я.В., Хижняк О.В., Гармаш О.Ю. Електронна будова та механічні властивості дифузійних покриттів на основі карбиду титану // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2, № 1.– С.105-111.

124. Хижняк В.Г., Барзилович Ю.В. Термодинамические расчеты равновесного состава газовой фазы при нанесении на поверхность сталей многокомпонентных покрытий на основе ниобия // Защитные покрытия. – Киев: Наукова думка, 1994. – Вып. 28.– С.3-6.

125. Хижняк В.Г., Барзилович Ю.В., Башняк Е.А. Оценка равновесного состава насыщающей среды при ниобийхромировании сталей в хлорсодержащих средах // Известия вузов. Черная металлургия, 1994. – №4. – С. 21-22.

126. Хижняк В.Г. Оценка прочностных свойств карбидных покрытий // Защитные покрытия на металлах. – Киев: Наукова думка, 1994. – Вып. 28. – С. 71-74.

127. Хижняк В.Г. Термодинамічні умови одержання двокомпонентних карбідних покриттів в газовій фазі за участю хлору при зниженому тиску // Металознавство та обробка металів. – 1997. – №2. – С.38-40.

128. Хижняк В.Г. Механізм утворення та деякі характеристики двокомпонентних карбідних покриттів на сталях та твердих сплавах // Металознавство та обробка металів. – 1997. – №3-4. – С.33-36.

129. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Хижняк О.В. Термодинамічні умови нанесення та деякі властивості двокомпонентних карбідних покриттів за участю перехідних металів IV-VI груп періодичної системи // Наукові вісті НТУУ „КПІ”. – 1998. – №1. – С. 56-59.

130. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В. Нанесення карбіду ніобію на поверхню інструментальних сталей // Наукові вісті НТУУ „КПІ”. – 2002. – №4. – С. 76-80.

131. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Москаленко Ю.Н., Король В.І. Структура і зносостійкість карбідних покриттів із ніобієм та хромом на сталі У8А // Наукові вісті НТУУ „КПІ”. – 2002. – №6. – С. 94-97.

132. Чернега С.М. Кавитационная стойкость сталей с карбидными и легированными боридными покрытиями: Дис... канд. техн. наук. – Киев, 1984. – 225 с.

133. Чернега С.М., Лоскутов В.Ф., Лоскутова Т.В., Єгорова О.М., Дяченко О.А., Янцевич К.В. Спосіб герметизації контейнерів при хіміко-термічній обробці металевих

вих виробів. Деклараційний патент України на винахід №54844 А від 17.03.2003, Бюлетень №3.

134. Чернега С.М., Лоскутов В.Ф., Лоскутова Т.В., Бобіна М.М. Спосіб нанесення карбідних покриттів на поверхні сталей і сплавів. Деклараційний патент України на винахід №54924 А від 17.03.2003, Бюлетень №3.

135. Чернега С.М., Лоскутов В.Ф., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Янцевич К.В. Спосіб нанесення карбідних покриттів на поверхні сталей та сплавів. Деклараційний патент України на винахід. №54925 А від 17.03.2003, Бюлетень №3.

136. Чернега С.М., Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Белоус М.В. Защитные свойства карбидных покрытий на стали 45 в водных агрессивных средах // Металлофизика и новейшие технологии. – 2000. – №5. – С. 31-36.

137. Чернега С.М. Влияние коррозии на кавитационный износ диффузионных покрытий // Известия вузов Черная металлургия. – 2000. – №5. – С. 31-36.

138. Чернега С.М., Лоскутова Т.В. Влияние напряженного состояния карбидных покрытий на их стойкость в условиях кавитации // Металлофизика и новейшие технологии. – 2002. – Т.24, №9. – С. 1177-1186.

139. Шатинский В.Ф., Нестеренко А.И. Защитные диффузионные покрытия. – Киев: Наукова думка. – 1988. – 272 с.

140. Шефер Г. Химические транспортные реакции /Пер. с нем. – М.: Мир, 1964. – 189 с.

141. Шиняев А.Я. Диффузионные процессы в сплавах. – М.: Наука, 1975. – 228 с.

142. Шимен П. Диффузия в твердых телах /Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1966. – 195 с.

143. Яковлев Ю.П. Нанесение покрытий из газовой фазы. – М.: Машиностроение, 1984. – 48 с.

144. Brouer G., Lesser R. Karbide des Niobs /Z. Metallkunde. – 1959. V. 50, №8. – 487 s.

145. Western Herbert W. The development of vacuum carburizing // Metallurgy and Metal Form. – 1972. V. 39, №11. – 390 p.

146. Storms E.K., Krikorian N.H., Kempter C.P. Niobium monocarbide // Analyt. Chem. – 1960. V. 32, №12. – 1722 p.

147. Remaekers P.P.I., Bastin G.F. Development of modern techniques for characterization and testing of coatings. // Vacuum. – 1986. -1 (3). – P. 19-22 (1986).

148. Wiegand H., Ruppert W. Dunne oberflaehensohichten und ihre Einfluss auf das Werkstoffencrhalten gegenuber mechanischen beans pruchugen // Ind – Aur. – 1962. V. 84, №32. –617 s.

149. Schutz H., Halle K. PVD-beshichten Hartmetall. – Werkzeuge in kommen // VDI-Z. -1989. – 5-6 September. – S. 26-28.

150. Arai T., Komatsu N. Development and Industrial application of carbide coating processes using a molten borax bath (ID-process) // Metals Australs. – 1982. –V. 14, №7. – P. 8-11.

151. Arai T. Application of ID-process in Japanese metal stamping industry // Blech rohre profile. – 1983. V. 30, № 2. – P. 76-82.

152. Wick C. Chales Coated carbide tools enhance performmance // Manufacturing engineering. – 1987. – V. 98. – P. 45-50.

153. Fenske O., George R. Nitride and carbide for high speed steel culting tools // Tribolgy transaction. – 1989. – V. 32. – P. 339-345.

154. Powell C.F. Vapor deposition. –New York, 1966. –198 p.

155. Niederhorn I., Wolf A. Thermodynamic study on advanced purification of carbiden // Revue roumaine de chimie. – 1966.– V. 11. – P. 85-101.

156. Wick C. Coatings improve tool life, increase produc-

- tivity // Manufacturing engineering. – 1986. – V. 9. – P. 26-31.
157. Gille G. Strength of thin films and coating // Wiss, Ber. Akad. Wiss Zentralinst Festkoperphys und Werkstofforsch. – 1986.– №32. – P. 267-325.
158. Gille G., Kirchoff G., Wetrig K. Festigkut und mechanisches Verhalten sproder Oberflachenshichten // Neue Hutte. – V.4. –1987. – S.142-146.
159. Jawa B.R., Evans A.B., Marshall D.B. Elastic/plastic indentation in ceramics tye median/radial crack system. // I.Am.Ceram. – 1980. – V.63, №9-10.– P. 574-581.
160. Levy Alan V. The erosion-corrosian behavior of protective coatings // Surf and Coat Technol. – 1988. –V. 36. – P. 387-407.
161. Boving H.I., Hintermann H.E. Design with new materials // IPAT WORKSHOP: Wear resistanf Coat. – 1988. – P.85-106.
162. Sikorski M.E. The adhesion of metals and factors that influence it // Wear. -1964. – V.7, №2. – P. 144-151.
163. Loskutov V., Pogrebova I., Jantsevich C., Loskutova T., Marinich M. Corrosion and Electrochemical Properties alloyed by Chromium and Carbide Coatings // Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions 53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry book of Abstracts. – Germany. –2002. – 165 s.
164. Spiridonova I.M., Alkema V.G. Chemical heat treatment in dynamic mixture: multicomponent diffusion coating formation mechanism // Heat Treat and Technol. Surface Coat: New Process and Appl\$ Exper: Proc. 7 th Ind. Congr. Heat Treat. Mater. –Moskow, Dec. 11-14. – 1990. – V. 1 [1990]. P. 229-233.
165. Rassaerts H., Benesovsky F., Nowotny H. Ptanseeber. Putverment. – 1965. –V. 13. – 199 s.

Навчальне видання

Лоскутова Тетяна Володимирівна
Сігова Валентина Іванівна
Хижняк Віктор Гаврилович

Лоскутов Володимир Федорович

КОМПЛЕКСНІ КАРБІДНІ ПОКРИТТЯ НА МЕТАЛАХ І СПЛАВАХ

Монографія

Дизайн обкладинки П.В.Руденко
Редактор С.М. Симоненко
Комп'ютерне верстання В.Д. Вінницької

Підп. до друку 27.05.2009.

Формат 60x84/16. Папір ксероксний Гарнітура Times New Roman Суг.

Друк офс.

Ум. друк. арк. 11,16 Обл.-вид.арк. 7,78

Тираж 300 пр. Вид. № 331

Зам. № .

Видавництво СумДУ при Сумському державному університеті
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного
реєстру ДК № 3062 від 17.12.2007.

Надруковано у друкарні СумДУ

40007, Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.