

МЕХАНІКА ТА МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК. 621.785

Т.Лоскутова¹; В.Хижняк¹, докт. техн. наук; В.Лоскутов¹, докт. техн. наук; Р.Горбатюк², канд. техн. наук

¹Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

²Тернопільський державний педагогічний університет імені Володимира Гнатюка

МОДЕЛЬ УТВОРЕННЯ, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ ПРИ ДВОКОМПОНЕНТНОМУ НАСИЧЕННІ В СЕРЕДОВИЩІ ХЛОРУ

Запропоновано механізм утворення двокомпонентних карбідних покриттів, які містять титан, цирконій, ванадій, ніобій, хром, вольфрам, молибден, нікель, алюміній, кремній в газових середовищах на сталях та твердих сплавах. Показана залежність структури фазового та хімічного складів покриттів від технологічних параметрів насичення та складу матеріалу основи.

Умовні позначення

X	– потенціал положення атома на ребрі зародка;
ΔZ_i	– пересичення;
D	– коефіцієнт дифузії;
λ	– довжина шляху дифузії;
τ	– час до реєпарування атома;
a	– період кристалічної ґратки.

Для вирішення проблеми підвищення надійності та довговічності виробів, деталей машин, технологічного оснащення велике значення має пошук і розробка захисних твердих та зносостійких покриттів, які дозволили б збільшити термін експлуатації виробів, зменшити витрати металу, підвищити економію матеріальних, енергетичних і трудових ресурсів тощо.

Викладені в роботах [1-3] результати досліджень фізико-хімічних умов нанесення двокомпонентних карбідних покриттів титаном, цирконієм, ванадієм та іншими металами в закритому реакційному просторі при низькому тиску в середовищі хлору, дозволили встановити вплив складу суміші металів, хлору, азоту на відповідний склад газової та конденсованої фаз і, таким чином, коректно підійти до розробки нових способів багатокомпонентного насичення. Термодинамічний аналіз, який був використаний для аналізу процесу хіміко-термічної обробки в роботах [2,3], дає можливість передбачити фазовий склад покриття, але не дає ніяких відомостей про механізм досягнення такого стану. Відомо [1,3,4], що деякі характеристики покриттів, сформованих дифузійним шляхом, значною мірою залежать від кінетичних факторів.

У роботі [1,3,4], з урахуванням особливостей використаного для насичення способу, а також встановлених структури та складу одно- та двокомпонентних покриттів, запропоновано механізм їх утворення та росту. Схема механізму, що складається з чотирьох стадій, подана на рис. 1.

Протягом першої стадії утворення покриття відбувається збагачення поверхневих зон основного сплаву вуглецем. Результати дослідження товщини

цементованого шару та залежності концентрації вуглецю від технологічних умов описані в роботі [1].

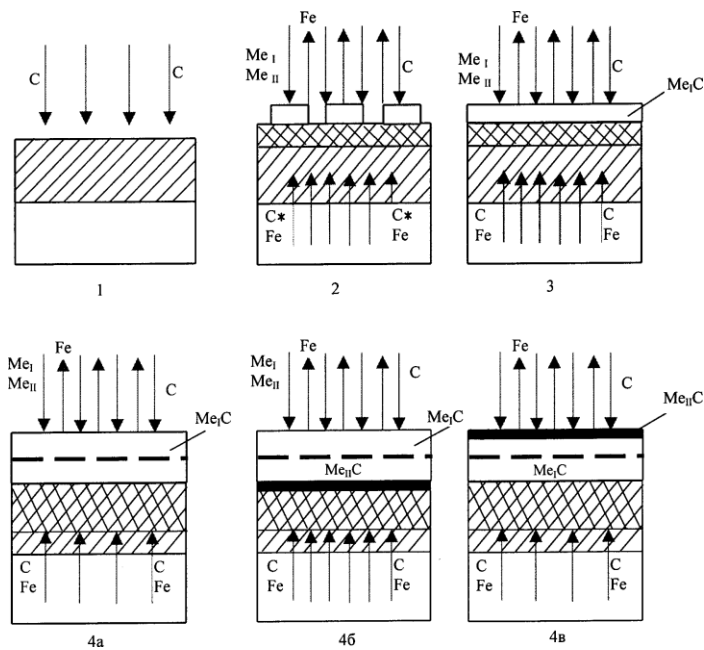


Рисунок 1. Схема формування двокомпонентних карбідних покриттів на сталях та твердих сплавах, яка включає такі стадії: 1 – насичення вуглецем при нагріванні; 2 – утворення зародків карбідної фази (Me_1C) та перехідної зони; 3 – утворення суцільного карбідного покриття; 4 – зростання покриття з карбідів одного насичуючого металу (4а), двох насичуючих металів (4б, в); * – при нанесенні покриттів на тверді сплави в карбід дифундують елементи основи (вольфрам, кобальт та ін.)

На другій стадії відбувається утворення на поверхні сплавів зародків термодинамічно вигідних карбідної і перехідної фаз із підвищеним вмістом насичуючих металів. Дифузійні процеси при формуванні одно- та двокомпонентних карбідних покриттів носять в основному односторонній характер. У даному випадку має місце дифузія вуглецю основного сплаву в карбідне покриття, що визначає швидкість його росту. Це пов'язано з тим, що коефіцієнт дифузії атомів вуглецю в карбідних фазах на декілька порядків вищий, ніж коефіцієнти дифузії металів [5]. У формуванні карбідних покриттів бере участь також вуглець газової фази, що було підтверджено експериментально [1]. Вміст насичуючих металів у перехідній зоні, а також її товщина залежать від типу покриття, складу основного сплаву та від температурно-часових параметрів процесу. Положення другої стадії запропонованого механізму відповідають відомим уявленням про утворення та ріст кристалів із газової фази за адсорбційно-ударним механізмом [6]. Атоми насичуючих металів виділяються на поверхні сплавів і взаємодіють з вуглецем основи та вуглецем, присутнім у газовій фазі, що призводить до утворення карбідних фаз [1]. Розміри критичного зародка n (для спрощення розрахунків квадратної формули) можна визначити з виразу [7]

$$a = X / \Delta Z_t,$$

де X – потенціал положення атома на ребрі зародка, що дорівнює 1/6 теплоти випаровування; ΔZ_t – пересичення, яке можна визначити ізобарно-ізотермічним потенціалом реакцій утворення карбідів. Розрахунки показали, що для середніх величин пересичення (60-300 кДж/моль) кількість атомів у зародку складає 1-5 атомів. Проведені розрахунки дозволили зробити висновки про відсутність кристалізаційних утруднень при утворенні кристалізаційних зародків.

При формуванні критичного зародка карбідної фази необхідна поверхнева міграція атомів металу та вуглецю. Довжину шляху дифузії λ можна визначити за виразом [6,7]

$$\lambda^2 = D\tau,$$

де D – коефіцієнт дифузії, τ – час до ревіпаровування атома, або його закріплення. Для атомів вуглецю і металу в карбідному покритті час до закріплення може бути визначеним як час до утворення нового шару карбиду. Швидкість росту одно- та двокомпонентних карбідних покриттів складає 1-5 нм/с, що відповідає часу до

закріплення атома $10^{-2} - 10^{-3}$ с. У роботі [7] було показано, що для рівня $\lambda / a = 100$ (a – період кристалічної ґратки) при часі до ревіпарування 10^{-2} с кристалізація тугоплавких металів з газової фази при температурах 1000-1300 К практично не залежить від дифузійної рухливості металів. Таким чином, з урахуванням переважаючої, порівняно з металом, дифузійної рухливості вуглецю, утворення зародків та ріст карбідної фази на цій стадії на поверхні визначається дифузією вуглецю в адсорбований шар титану, цирконію, ванадію та ін. або суміші металів.

На третій стадії зародки карбідної фази ростуть по поверхні та по висоті, стають тримірними, зникаються, утворюють суцільний шар з характерними кристалами (рис. 1, поз. 3). Результати металографічного аналізу показали, що розмір зерен у цій зоні 0,1-2,5 мкм, тому прийняті в роботі [8] припущення для розрахунків не є завищеними. Швидкість росту карбідних покриттів на твердих сплавах у декілька разів нижча, а розміри зерен є більшими, ніж на сталях. Це пов'язано з тим, що вуглець для карбідних покриттів виникає, як правило, після розкладу, наприклад, карбіду вольфраму сплаву ВК кобальтом з утворенням фази $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$. Підведення вуглецю в покриття значною мірою контролюється дифузійною рухливістю атомів вольфраму та кобальту, яка нижча за рухливість вуглецю.

На четвертій стадії відбувається ріст покриття. У цьому випадку реакції утворення (або розпаду) карбідних фаз можуть проходити на межі карбідне покриття – основний сплав. Для покриттів на основі карбідів одного насичуючого металу (рис. 1, поз. 4 а) концентрація в дифузійній зоні другого металу визначається парціальним тиском хлоридів останнього. Це двокомпонентні покриття, наприклад, на основі карбіду TiC або ZrC , що утворюються при використанні сумішей відповідно титану з ванадієм (ніобієм, хромом, нікелем тощо), цирконію з титаном (ванадієм, ніобієм, нікелем тощо).

Схема розташування карбідних фаз при цирконій-, ванадій-, ніобійхромуванні сталей та твердих сплавів подана на рис. 1 (поз. 4 б). Дифузія атомів хрому крізь карбідне покриття, що утворилося першим, призводить до підвищення його концентрації і виникненню фази карбіду хрому Cr_7C_3 на межі карбідне покриття – основний сплав.

Утворення карбідної фази другого насичуючого металу на зовнішньому боці вже існуючого карбідного покриття зумовлене зміною фізико-хімічних умов в реакційному середовищі (рис. 1, поз. 4 в). На перших стадіях хіміко-термічної обробки інтенсивне відведення Me_I в карбідне покриття призводить до підвищення вмісту Me_{II} в суміші. Внаслідок цього, термодинамічно вірогідним серед конденсованих фаз стає карбід другого насичуючого металу (Me_{II}), який і утворюється на поверхні покриття.

Запропонований механізм формування покриттів був підтверджений результатами експерименту. Приведені варіанти будови дифузійної зони (рис. 1, поз. 4 а, б, в) можуть бути реалізовані при нанесенні покриттів, де одним із компонентів вихідної суміші буде, наприклад, ванадій. Покриття на основі карбідів ванадію (тип 4 а) утворюються при ванадіюванні з незначною кількістю в суміші другого насичуючого металу (титану, цирконію – до 2%, ніобію, хрому – до 20-25%, нікелю, молібдену – до 90-95% за масою). При ванадійлітуванні, ванадійсиліціюванні під карбідною зоною покриття розташована перехідна зона з великим вмістом алюмінію або кремнію відповідно. Покриття типу 4 б утворюються при ванадійхромуванні, ніобійхромуванні (табл. 1) (вміст хрому у вихідній суміші 30-95% за масою). Порядок розташування карбідних фаз в покриттях цього типу залежить від складу суміші металів. Універсальність запропонованого механізму утворення карбідних покриттів підтверджується результатами досліджень багатокомпонентного насичення різних сплавів [3,4].

Важливим з точки зору фазового та хімічного складів, властивостей, пористості карбідних покриттів є легування їх елементами основного сплаву (залізо та легуючі елементи сталей, вольфрам та кобальт твердих сплавів). Інтенсивне легування

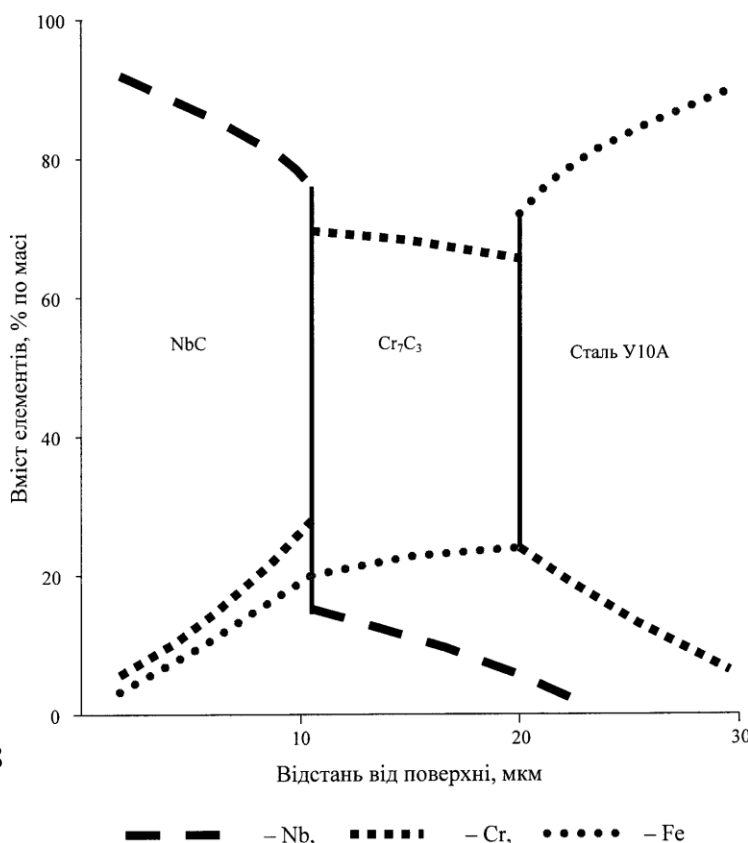
карбідного покриття, наприклад, залізом, може привести до розвитку пористості, а також до утворення в покритті фаз, багатих залізом. У роботі було показано, що вміст заліза в двокомпонентних карбідних покриттях на основі титану, цирконію, ванадію, що містять нікель, вольфрам, молібден, знижується в 2–3 рази.

Таблиця 1

Фазовий склад та деякі властивості карбідних покриттів
Температура насичення 1323 К, тривалість – 4 години

Вид насичення	Марка сплаву	Фазовий склад	Товщина покриття, мкм	Мікро-твердість, Мпа	Мікро-крихіткість, ум.од.	Пористість, %
Ніобіювання	Сталь 20	NbC	5,0	20000	—	1,58
	Сталь 45	NbC	11,0	24000	—	1,52
	Сталь У8А	NbC	12,0	22500	0,28	1,47
	Сталь У10А	NbC	16,0	22000	—	1,47
	ВК8	NbC	5,0	21000	—	—
Хромування	Сталь 20	Cr ₂₃ C ₆	9,0	16500	0,20	0,018
	Сталь У10А	Cr ₇ C ₃ Cr ₂₃ C ₆	25,0	16500	0,20	0,01
	ВК8	Cr ₇ C ₃	6,5	16500	—	—
Ніобійхромування*	Сталь 20	(Nb,Cr)C (CrNb) ₇ C ₃	7,5	21000 17000	—	1,26
	Сталь 45	(Nb,Cr)C (CrNb) ₇ C ₃	12,0	22000 17000	—	1,14
	Сталь У8А	(Nb,Cr)C (CrNb) ₇ C ₃	13,5	23000 17000	0,25	1,09
	Сталь У10А	(Nb,Cr)C (CrNb) ₇ C ₃	17,0	23500 17500	—	1,09
	ВК8	(Nb,Cr)C (CrNb) ₇ C ₃	7,0	22000	—	—

*Співвідношення у вихідній суміші Nb:Cr = 5:1



Розподіл насичуючих елементів у дифузійних зонах після хіміко-термічної обробки відповідає розташуванню фаз у покритті. Наприклад, встановлений екстремальний характер зміни концентрації хрому в покритті сталі У10А (рис.2) відповідає схемі будови покриття 4 б.

Рисунок 2. Розподіл елементів по товщині ніобій хромових покриттів на сталі У10А

Висновки.

1. Відповідно до запропонованого механізму утворення карбідних покриттів на сталях і твердих сплавах на початковій стадії процесу контролюється дифузією вуглецю до межі газове середовище-основний сплав, де виникають зародки карбідної фази, що ростуть та утворюють суцільний шар.

2. Дифузійний перерозподіл насичуючих елементів та елементів основного сплаву в покритті, а також зміна фізико-хімічних умов насичення, яка зумовлена характерним для двокомпонентного процесу по прийнятті технології перерозподілом елементів у вихідній суміші, визначають склад та порядок розташування карбідних фаз у покритті.

3. Запропонована схема утворення та росту двокомпонентних покриттів, яка заснована на розрахунках та результатах експериментів, має універсальний характер.

Mechanism of formation of one- and two-component carbide coatings on steels and hard metals was considered. Mechanism of formation includes few stages in range wide temperature-time conditions. It was confirmed by features of applying method of saturation and analysis of results of investigations of structure and composition of coatings. Phase structure of two-component carbide coatings determine as change in time of process saturation of composition initial mixture, and diffusive processes in a coating and an alloy.

Література

1. Лоскутов В. Ф., Хижняк В. Г., Куницький Ю. А. и др. Диффузионные покрытия. – К.: Техніка, 1994. – 168 с.
2. Хижняк В. Г. //Металознавство та обробка металів. Механізм утворення деяких характеристик двокомпонентних карбідних покриттів на сталях та твердих сплавах. – 1997. – №3-4. – С. 33-37.
3. Гуревич Ю. Г., Буланов В. Я., Германюк Н. В. и др. Легирование железа через газовую хлоридную фазу. – Свердловск: УрО АН СССР, 1992. – 190 с.
4. Земсков Г. В., Коган Р. Л. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 208 с.
5. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. – М.: Мир, 1977. – 294 с.
6. Иванов В. Е., Нечипоренко Е. П., Криворучко В. М. и др. Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы. – М.: Атомиздат, 1974. – 306 с.
7. Федосеев Д. В., Чужко Р. К., Гривцов А. Г. Гетерогенная кристаллизация из газовой фазы. – М.: Наука, 1978. – 100 с.

Одержано 22.02.2002 р.