

В.Ф. Лоскутов, М.М. Бобіна, Т.В. Лоскутова

Мікропористість ніобійхромового карбідного покриття

*Національний технічний університет України "КПІ",
пр. Перемоги 37, м. Київ, E-mail: ulvasha@zeos.net*

В роботі представлені результати досліджень впливу різних факторів на пористість карбідних покриттів на основі карбіду ніобію NbC. Показано, що пористість покриттів на основі карбіду ніобію NbC можна суттєво знизити за рахунок їх легування хромом.

Ключові слова: карбід ніобію, карбід хрому, пористість, покриття, властивості.

Стаття поступила до редакції 11.11.2003; прийнята до друку 22.01.2004.

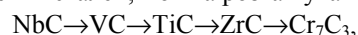
Дифузійні шари на основі карбідів перехідних металів, які мають високі мікротвердість, міцність та зносостійкість, знайшли використання в промисловості для підвищення працездатності сталевих деталей та інструменту [1]. Карбідні покриття на основі NbC використовують, на відміну від покриттів на основі NbC та Cr₇C₃, порівняно рідко, що пов'язано з їх високими значеннями пористості, крихкості, а також поганим зчепленням з матрицею.

Усунути ці недоліки виявляється можливим за рахунок легування карбіду ніобію хромом, що здійснюється під час комплексного насичення сталей цими елементами.

В НТУУ "КПІ" розроблені нові способи та склади сумішей для комплексного насичення сталей ніобієм та хромом, а також спеціальне обладнання для проведення процесу, вивчені фазовий, хімічний склад покриттів, їх експлуатаційні властивості та визначені галузі їх використання. Запропонована промислова технологія комплексного насичення сталей ніобієм та хромом.

Відомо, що захисні властивості покриттів суттєво залежать від їх суцільності [1]. Загальний висновок, зроблений авторами більшості досліджень, присвячених впливу пористості на експлуатаційні характеристики захисних покриттів [2], вказують на те, що саме пори – внутрішні осередки руйнування, знижують жаростійкість, корозійну та кавітаційну стійкість зміцнених деталей. Це пов'язано з тим, що процес руйнування захисних покриттів розвивається, насамперед, в місцях найбільшого скупчення пор. Встановлено, що при переході від суцільних зразків до зразків з пористістю всього 5% міцність карбіду титану на згинання зменшується в 2 рази, тобто пори стимулюють крихке руйнування матеріалу при деформуванні.

Літературні відомості про пористість покриттів на основі карбідоутворюючих елементів вельми нечисленні [1]. Відзначено, що в порядку зменшення пористості карбідні покриття нанесені на поверхню вуглецевих сталей, можна розташувати в ряд :



тобто, карбіди ніобію, маючи пористість на порядок вищу за карбіди ванадію та титану, відносяться до числа високопористих.

Відомо [1,2], що на утворення несущільностей в дифузійному шарі більш за все впливає коефіцієнт збільшення об'єму (критерій Піллінга-Бедворта), який є відношенням питомого об'єму хімічної сполуки до питомого об'єму металу, що утворив цю сполуку. Якщо критерій Піллінга-Бедворта більше 1, то на поверхні металу повинні утворюватися суцільні безпористі шари.

Критерій Піллінга-Бедворта у випадку утворення покриттів на основі карбідів ніобію та хрому складають 1,2 і 1,1 відповідно, тобто для розглянутих нами покриттів умова суцільності їх виконується. Очевидно, для однозначного судження про суцільність карбідних покриттів виконання умови критерію Піллінга-Бедворта не є достатнім. Так в праці [3] показано, що наявність несущільностей характерно для покриттів товщиною не більше 3 мкм і обумовлено особливостями механізму формування карбідних шарів на початковій стадії їх росту. Крім того суцільність покриттів може бути порушена присутністю в шарі мікропор, виникнення яких пов'язано з реалізацією ефекту Френкеля під час протікання дифузійних процесів, повзучістю в напруженому шарі продуктів реакційної дифузії, суттєво відмінних за структурою та властивостями від основного матеріалу, різницею коефіцієнтів термічного розширення утворених карбідів та матеріалу, який оброблювали [4]. При цьому, деяка

частина пор може виникнути в процесі повзучості в напруженому шарі внаслідок того, що продукти реакції за структурою та властивостями відмінні від матеріалу, що оброблюють. Саме до такого ефекту може привести різна температурна залежність коефіцієнту термічного розширення матриці та покриття.

За даними [3], кількість пор в покритті на основі перехідних металів, в тому числі і на основі карбиду ніобію, тим менша, чим вищий ступінь легування хромом сталей, які оброблюють. При цьому, розчинення хрому в фазі NbC, за даними автора роботи [3] знаходиться в прямій залежності від його вмісту в сталі. Автор відзначає, що присутні в карбіді NbC домішкові атоми, в тому числі і хрому, утворюють з надлишковими вакансіями комплекси, що зменшують їх рухливість, тобто легування карбідних фаз є надійним способом зниження пористості покриття.

Однією з причин появи пор в покритті, на нашу думку, є фазові зміни в процесі їх назрівання і наступного охолодження, а також різниці коефіцієнтів термічного розширення карбідних фаз та сталі, що оброблюють. Так коефіцієнти термічного розширення карбідів V групи Періодичної системи відрізняються від цієї величини для досліджених сталей майже в два рази [4].

Автор роботи [3] вказує, що для покриттів на основі NbC характерна наскрізна пористість, коли пори проходять крізь усе покриття, та пов'язує матеріал сталі з зовнішнім середовищем. Такий висновок представляється нам передчасним, оскільки за нашими даними спостерігається лише у тому випадку, доки товщина дифузійного шару не перевищує 5 мкм. Нашими дослідженнями, встановлено, що для покриттів на основі NbC та (Nb,Cr)C характерна тільки "закрита" пористість. Особливо чітко це проявляється коли товщина карбідних покриттів досліджених типів досягає раціональних значень, тобто 12-15 мкм. Пори, які розташовані нормально до поверхні та перетинають всю товщину дифузійного шару на основі NbC, відсутні навіть при вивченні об'єктів з дуже великим

збільшенням за допомогою електронного мікроскопу.

Авторами [1,3] встановлено, що наскрізні пори виникають при товщині покриття, яка не перевищує 3,0 мкм. Зі збільшенням товщини покриття вони зникають, що обумовлено механізмом зародження та наступного бокового росту зародків карбідних фаз. З підвищенням температури процесу насичення зростає дифузійна рухливість елементів, які утворюють карбідні покриття. Ці елементи заповнюють вакансії, в результаті чого пористість покриттів зменшуються. Встановлене зниження пористості дифузійного покриття, отриманого при комплексному насиченні сталі ніобієм та хромом, яке складається з трьох карбідів – Cr₂₃C₆, (Nb,Cr)C, (Cr,Nb)₇C₃, пов'язано також з його багатоставністю. Надлишкові вакансії, що обумовлюють появу пор в покритті, в багатокомпонентних шарах виникають в меншій кількості, ніж в однокомпонентних [3], мають меншу рухливість та асоційовані в комплекси з атомами Nb і Cr. При цьому, ступінь розвитку мікропористості знаходиться в залежності від вмісту вуглецю в сталі та температури процесу насичення.

Захисні властивості карбідного покриття визначаються не тільки їх сумарною пористістю, але й формою та розміром пор. Біля 10% від загальної кількості пор мають витягнуту форму у вигляді тріщин розміром в одному напрямку приблизно 2 мкм, а в іншому 0,3 мкм. Пори розміром більші за 6,0 мкм мають вигляд багатогранників та виглядають як ділянки поверхні матеріалу, на яких не має покриття.

Одночасна присутність в дифузійному шарі окремих крупних пор та великої кількості дрібних свідчить про те, що в процесі формування карбідних покриттів, поряд з появою нових пор, протікає ріст тих, які утворилися раніше. При цьому протікає два конкуруючих процеси. По-перше, це утворення нових пор та їх ріст як за рахунок стоку вакансій, так і за рахунок коалісценції деякої кількості дрібних пор. Цей процес призводить до появи окремих крупних пор. По-друге, заліковування пор, що вже утворилися, можливо за рахунок спікання.

Підвищення температури насичення при

Таблиця

Мікропористість карбідних фаз NbC та (Nb,Cr)C в покриттях на сталі У8А, отриманих при 1323 К впродовж 4 годин

Фаза	Відстань від поверхні, мкм	Пористість, %	Загальна кількість пор, м ⁻²	Кількість пор за розмірами, м ⁻²				
				2-4 мкм	5-6 мкм	7-8 мкм	9-10 мкм	11-12 мкм
NbC	з поверхні	1,47	2500	1700	350	200	150	100
(Nb,Cr)C	3	1,09	1850	1400	250	150	50	–
	7	1,02	1700	1350	200	100	30	–
	10	0,59	1000	850	100	50	–	–

ніобійхромованні призводить до зменшення мікропористості в порівнянні з покриттями на основі карбиду ніобію NbC. Це може бути пояснено прискоренням дифузійних процесів, які сприяють, заліковуванню дефектів за рахунок легування карбідної фази NbC хромом, а також появою на зовнішній поверхні покриття практично безпористої фази Cr₂₃C₆.

Слід відзначити, що крім пор в покритті, іноді спостерігаються міжфазові пори, які розташовані на межі розділу покриття-матриця. Відведення заліза, основного металу сплаву, в покриття [1] може стимулювати розвиток міжфазової пористості. Можливо, пори виникають при відведенні частини дифузантів з внутрішньої області покриття у зовнішню, і потім одного з них – заліза, у газову фазу у вигляді FeCl₂. Однак, в основному металі, значно більш пластичному ніж покриття, пори не здатні призводити до появи тріщини критичного розміру. Вони небезпечні тільки при доростанні шару.

Порівнюючи результати, отримані нами раніше на сталі 45 [1], та результати по визначенню мікропористості дифузійних шарів на сталі У8А (табл. 1), можна стверджувати, що збільшення вмісту вуглецю в сталі при рівних інших умовах, сприяє зниженню мікропористості. При цьому в карбідних покриттях на сталі У8А крупні пори зустрічаються рідше, ніж на сталі 45.

Концентрація пор, їх кінцева форма та розміри визначаються температурно-часовим режимом

нанесення покриттів, товщиною та хімічним складом покриттів, а також вмістом вуглецю в сталі. Наприклад, покриття на основі карбиду ніобію NbC, отримані при 1273 К впродовж 1 години на сталі 45 не мають окремих крупних пор. Збільшення часу насичення до 3-4 годин, поряд із суттєвим зростанням товщини NbC до 18 мкм призводить до появи в шарі крупних пор.

Розподіл пористості фази (Nb,Cr)C по глибині дифузійного шару було вивчено за допомогою зішліфовування шарів покриття та підрахунку площі поверхні, що приходить на пори. Встановлено, що в міру зішліфовування дифузійного шару його пористість зменшується. Так на відстані 3 мкм від поверхні пористість фази (Nb,Cr)C дорівнює 1,09%, на глибині 7 мкм – 1,02%, а на глибині 10 мкм – всього 0,59%.

На основі отриманих даних, можна пояснити суттєве збільшення корозійної та кавітаційної стійкості покриттів, отриманих при ніобійхромованні в порівнянні з покриттями на основі NbC [5,6].

В.Ф. Лоскутов – професор кафедри металознавства та термообробки;
М.М. Бобіна – доцент кафедри металознавства та термообробки;
Т.В. Лоскутова – аспірант кафедри металознавства та термообробки.

- [1] В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хижняк, Ю.А. Куницький, М.В. Киндрачук. *Диффузионные карбидные покрытия*. Техніка, Киев, 168 с. (1991).
- [2] М.А. Кристал. Физические основы прочности и разрушения диффузионных слоев и покрытий. // В кн.: *Защитные покрытия на металлах*, Наукова думка, Киев, вып.13, сс. 3-6 (1970).
- [3] В.Г. Хижняк. *Розробка фізико-хімічних та технологічних основ нанесення на поверхню сталей та твердих сплавів двокомпонентних покриттів на основі карбідів перехідних металів*. Київ, 375 с. (1998).
- [4] Г.В. Самсонов, Г.Ш. Упадхая, В.С. Нешпор. *Физическое материаловедение карбидов*. Наукова думка, Киев, 456 с. (1974).
- [5] С.М. Чернега, И.С. Погребова, Т.В. Лоскутова, М.В. Белоус. Защитные свойства карбидных покрытий на стали 45 в водных агрессивных средах // *Металлофизика и новейшие технологии*, **5**, сс. 31-36 (2000).
- [6] С.М. Чернега, Т.В. Лоскутова. Влияние напряженного состояния карбидных покрытий на их стойкость в условиях кавитации // *Металлофизика и новейшие технологии*, **9**, сс. 1177-1186 (2002).

V.F. Loskutov, M.M. Bobina, T.V. Loskutova

Мікропористість ніобійхромового карбідного покриття

National Technical University "KPI" of Ukraine,
 37, Peremogy Av., Kyiv, E-mail: ulvasha@zeos.net

The results of researches of different factors influence on porosity of carbide coverage on the basis of carbide of niobium NbC. It is shown, that on account of their alloying by chrome in work are presented.