

Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., А.В. Бєсов

Жаростійкість карбідних покриттів на основі ніобію та хрому, нанесених на поверхню вуглецевих сталей

Національний технічний університет України "КПІ", пр. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна

В роботі встановлено, що при комплексному насиченні сталей ніобієм та хромом вуглецевих сталей спостерігається підвищення жаростійкості отриманих покриттів. Визначені формули для розрахунку часу жаростійкості покриттів даного типу при підвищених температурах.

Ключові слова: жаростійкість, ніобій, хром, покриття, температура

Стаття поступила до редакції 25.06.2007; прийнята до друку 14.09.2007.

Вступ

Роботоздатність ріжучого інструменту з захисними покриттями залежить в значній мірі від жаростійкості багатокомпонентних карбідів, яка є однією з найважливіших фізико-хімічних характеристик. В процесі різання контактні площини інструмента піддаються дії активних реагентів з оточуючого середовища в умовах підвищених температур. Такого роду процеси інтенсифікуються під час операцій переривчатого різання, безперервного різання з утворенням дискретної стружки. Навіть під час утворення зливної стружки спостерігаються краєві ефекти, які обумовлені дискретністю контакту стружки з покриттям по краях, що дає можливість вільно проникати активним реагентам повітря в зони дискретного контакту. Крім того, існує велика імовірність проникнення реагентів на частину контактних площадок інструменту, які зазнають пружної дії під час контакту із стружкою, чи поверхнею різання. Карбідні покриття, що нанесені на робочі поверхні інструменту, мають значно більшу термодинамічну стійкість та жаростійкість в порівнянні з інструментальними матеріалами [2].

Готові сталеві вироби з покриттями з метою усунення можливості продавлення захисних шарів в процесі експлуатації в умовах ударних чи підвищених контактних навантажень необхідно піддавати термічній обробці для зміцнення (гартуванню та відпуску). В результаті під карбідною зоною формується підшар з мартенситною структурою, яка запобігає продавленню дифузійного шару.

Температури нагрівання під гартування вуглецевих сталей лежить в інтервалі температур

1000 - 1180 К. З урахуванням того, що в технологічному аспекті найбільш простим є нагрівання під гартування в повітряній атмосфері, визначення можливості проведення цієї операції при обробці сталей з багатокомпонентними покриттями носить практичний інтерес.

І. Методика і результат дослідження

Покриття на основі карбідів ніобію та хрому наносили в замкненому реакційному просторі, за умови зниженого тиску – 10^{-1} мм.рт.ст., при температурі процесу 1050°C впродовж 4 годин. Саме такий режим був визначений як оптимальний. З метою утворення активної газової фази під час нанесення покриттів використовували суміш порошоків ніобію та хрому у співвідношенні 1:1 чотирехлористого вуглецю та карбюризатору. Насиченню піддавали зразки з вуглецевої сталі 45.

Травлення дифузійного шару реактивом Мураками показало наявність в ньому трьох зон. Рентгеноструктурним пошаровим аналізом встановлено, що з зовнішньої сторони шару розташована фаза типу Cr_{23}C_6 , під нею фаза типу NbC , а з внутрішньої – фаза типу Cr_7C_3 (рис. 1).

Рентгеноспектральний аналіз виявив взаємне легування фаз в покритті. Так, в зовнішній зоні, фазі Cr_{23}C_6 , розчиняється біля 0,4 ат. % ніобію, у внутрішній зоні – фазі Cr_7C_3 – 0,03 ат. % ніобію, в середній зоні, фазі NbC – 0,36 ат. % хрому.

З літературних даних відомо [4], що дифузійний шар, який складається з карбідів ніобію Nb_2C та NbC , практично не окислюється до 873 К. Вище цієї температури карбідні фази інтенсивно окислюються з утворенням в основному оксиду типу Nb_2O_5 , що легко

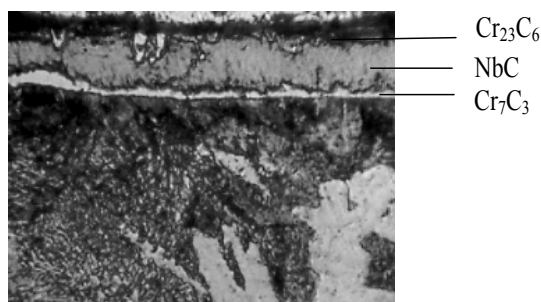


Рис. 1. Мікроструктура карбідного покриття отриманого на сталі У10А при комплексному насиченні ніобієм та хромом. $\times 450$. Температура нанесення $T = 1050^\circ\text{C}$, час, $\tau = 4$ години

відшаровується, завдяки великій різниці коефіцієнтів термічного розширення з матрицею. Максимум швидкості окислення цих карбідів відповідає саме 873 K .

Жаростійкість багатокомпонентних покриттів вивчали за допомогою термогравіметричного методу на установці типу "Дериватограф Q-1500D". Одержані результати перераховували у відповідності з геометричними параметрами зразків, які піддавались випробуванням. Випробування на жаростійкість сталей з легованими карбідними покриттями проводили до температур 1373 K на протязі однієї години.

З аналізу отриманих результатів видно (рис.2), що процес окислення багатокомпонентних карбідних покриттів на основі ніобію та хрому починається при температурі 923 K . Саме цій температурі відповідає

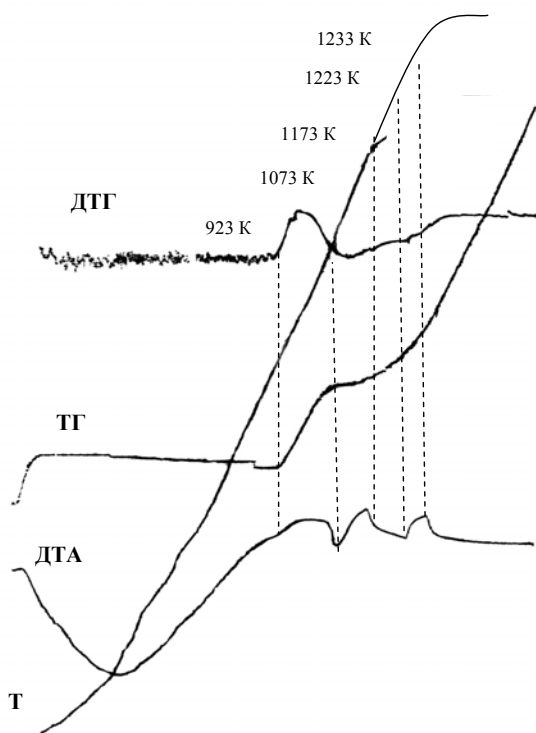


Рис. 2. Криві зміни маси (ТГ), швидкості зміни маси (ДТГ) та зміни вмісту тепла (ДТА), отримані при окисленні зразків з покриттями на основі карбідів ніобію та хрому в продовж 1 години.

поява піку на кривій ДТГ, що характеризує диференційне збільшення маси зразка в часі. Найбільшої величини швидкість реакції досягає при температурі 973 K – максимум піку на кривій ДТГ. На кривій ДТА спостерігається пік, направлений вниз, засвідчуючи, що реакція протікає з поглинанням теплоти до температури 1073 K . Саме цьому температурному інтервалу відповідає окислення шару NbC. В результаті окислення на поверхні зразка утворювався в основному оксид типу Nb_2O_5 . Завдяки наявності в шарі карбиду ніобію невеликої кількості хрому, а також тонкого шару карбиду Cr_{23}C_6 на поверхні зразка, оксидна плівка формується більш щільною і не відшаровується в процесі нагрівання.

При температурі 1073 K окислення карбиду ніобію NbC закінчується – на кривих ДТГ це відповідає виходу на базову лінію, а на кривій ДТА – досягненню кінцевої температури, при якій інтегральна зміна тепла досягла максимуму.

В інтервалі температур $1073\text{ K} - 1173\text{ K}$ зміни маси не спостерігається. В температурному інтервалі є стійким карбід хрому Cr_7C_3 . Окислення цього карбиду починається при температурі вище 1173 K і закінчується при 1233 K . На кривій ДТА Саме цій температурі відповідає максимум екзотермічного піку. Окислення карбиду хрому Cr_7C_3 протікає з меншою інтенсивністю, ніж окислення шару NbC, а вище 1233 K починається окислення сталі.

Отже, хоча окислення легованого хромом карбиду NbC починається при температурі 923 K , протікає воно дуже повільно. Максимум швидкості окислення змістився до 973 K . Наявність шару Cr_7C_3 розширює температурний інтервал стійкості до 1173 K .

За допомогою програми, яка враховує дифузійний характер процесів окислення, було визначено швидкість окислення покриття при різних температурах, розраховано енергію активації, виведені формули визначення приблизного часу, впродовж якого комплексне покриття на основі карбідів ніобію та хрому може витримувати підвищені температури (табл.1).

Таблиця 1.

Енергія активації та передекспоненціальний множник

| Температурний інтервал, K | Енергія активації, Дж/моль K | Передекспоненціальний множник |
|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 923 – 1073 | 8909,69 | $2,29 \times 10^{-12}$ |
| 1073 – 1173 | 25550,661 | $4,486 \times 10^{-9}$ |
| 1173 – 1233 | 425694,44 | $2,58 \times 10^{68}$ |

З аналізу результатів дослідження швидкість окислення покриття в залежності від температури були визначені такі температурні інтервали:

- 1 $923 - 1073\text{ K}$ окислення шару NbC;
- 2 $1073\text{ K} - 1173\text{ K}$ інтервал стійкості шару Cr_7C_3 ;
- 3 $1173 - 1233\text{ K}$ інтервал окислення шару Cr_7C_3 .

Розрахункові формули, для визначення часу (τ)

стійкості покриттів проти окислення в різних температурних інтервалах, набули наступного вигляду.

$$\tau = (m/s)^2 / 2,29 \times 10^{-12} e^{-(8909,69/RT)} \quad (1)$$

$$\tau = (m/s)^2 / 4,486 \times 10^{-9} e^{-(25550,661/RT)} \quad (2)$$

$$\tau = (m/s)^2 / 2,58 \times 10^{68} e^{-(425694,44/RT)} \quad (3)$$

Практичне значення має визначення часу стійкості при різних температурах фази NbC, як основу захисного покриття, тобто формула (1).

Висновки

Розрахунки показали, якщо звичайна температура нагрівання під гартування сталі У8А без покриття складає 1023 К, то виріб з покриттям може нагріватися під гартування впродовж 12 хвилин з мінімальною втратою маси покриття. Для сталі 45 ця температура складає 1123 К і час нагрівання зменшується до 2 хвилини. Температура нагрівання

під гартування сталі 35 – 1173 К, час нагрівання – 0,5 хвилини, що може бути придатним лише для малогабаритних деталей.

Якщо габарити виробу потребують більш тривалого нагрівання під гартування, необхідно застосовувати захисні атмосфери чи засипки. В якості таких засипок можна рекомендувати карбюризатор чи чавунну стружку [4].

Приведені формули не претендують на високу точність, але дозволяють судити про зміну маси в будь-який момент часу і при будь-якій температурі, а також визначати можливу тривалість нагрівання покриття при заданій температурі з мінімальною втратою його маси.

Бобіна М.М. – к. т. н., доц. кафедри матеріалознавства і термічної обробки;
Лоскутова Т.В. – к. т. н., доц. кафедри матеріалознавства і термічної обробки;
Погребова І.С. – к. х. н., доц. кафедри хімії;
Бесов А.В. – к. т. н., доц. кафедри порошкової металургії.

- [1] Жук Н.П. *Курс коррозии и защиты металлов*. М., Металлургия, 472 с. (1976).
- [2] Куо К. *Acta Met.*, 1, 30 (1955).
- [3] В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хижняк Нанесение карбида ниобия на поверхность инструментальных сталей // *Изв.вузов. Черн.металлургия*. 4.сс.91-93 (1979).
- [4] М.Н. Бобина, В.Ф. Лоскутов, Е.И. Назаренко. Повышение свойств карбидных покрытий на основе ниобия путем легирования их ванадием // *Защитные покрытия на металлах*. Киев, Наукова думка. Вып.24, сс.68-70 (1990).

М.М. Bobina, T.V. Loskutova, I.S. Pogrebova, A.V. Besov

Heat Resistant of Carbide Surface Coating on the Base of Niobium and Chromium on the Carbon Steel Substrates

National Technical University of Ukraine "KPI", Peremogy Av., 37, Kyiv, 03056, Ukraine

The increasing of surface coating's heat resistant for carbon steel after complex doping by niobium and chromium are fixed. The numeric equations for high temperature heat resistant time calculations are established.

Key words: heat resistant, niobium, chromium, surface coating, temperature.