

УДК 621.891

Т.В. Лоскутова, В.Г. Хижняк, І.С. Погребова,  
М.М. Бобіна, А.І. Дегула

## ЖАРОСТІЙКІСТЬ КАРБІДНИХ ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ ПРИ ПОСЛІДОВНОМУ НА- СИЧЕННІ СТАЛІ У8А ХРОМОМ І ТИТАНОМ

### Вступ

Дифузійні покриття на основі карбідів перехідних металів мають високий комплекс фізико-хімічних властивостей, і нанесення їх на поверхню сталей дає можливість істотно підвищити експлуатаційні характеристики деталей машин та інструменту [1, 2].

Сталеві вироби з покриттями необхідно піддавати термічній обробці для зміцнення основи (гартуванню і низькому відпуску). В результаті цієї обробки під зоною карбіду формується підшар з мартенситною структурою, який запобігає продавленню захисних шарів у процесі експлуатації під час ударних або підвищених контактних навантажень. Температури нагрівання під гартування вуглецевих сталей знаходяться в інтервалі 1000–1180 К. Із врахуванням того, що технологічно найпростішим є нагрівання під гартування в повітряній атмосфері, можливість проведення даної операції при обробці сталей з покриттями без пошкодження покриттів становить безперечний практичний інтерес [3].

Покриття на основі карбідів титану [1] мають високу твердість і зносостійкість. В той же час у карбіду титану порівняно низька жаростійкість, що перешкоджає нагрівати його в окисній атмосфері. Усунути цей недолік можна, легуючи карбід титану хромом, що досягається послідовним хромотитануванням вуглецевих сталей [2].

### Постановка задачі

Метою даної статті є дослідження жаростійкості дифузійних покриттів, отриманих при титануванні і послідовному хромотитануванні сталі У8А.

### Методика експерименту

Покриття наносилось у спеціальній установці, розробленій на кафедрі металознавства і

термічної обробки НТУУ “КПІ”, яка має реакційну камеру нової конструкції [4]. Використання камери такої конструкції дає можливість проводити послідовне насичення двома карбідоутворюючими елементами в одному технологічному циклі. Процес проводився в замкнутому реакційному просторі за зниженого тиску активної газової фази  $10^4$  Па при температурі процесу 1323 К впродовж чотирьох годин у два етапи. Як вихідні реагенти для нанесення покриттів використовувались порошки хрому і титану технічної чистоти, чотирихлористий вуглець і графіт. На першому етапі впродовж двох годин проводилось хромування, після чого в робочу зону вводився порошок титану. Насиченню піддавались зразки з вуглецевої сталі У8А.

Для з'ясування термодинамічної можливості протікання реакцій окиснення при нагріванні отриманих покриттів на повітрі, що відбуваються з виділенням вільного вуглецю, СО, СО<sub>2</sub> та оксидів відповідних металів, робились розрахунки зміни термодинамічного потенціалу хімічних реакцій за методикою, викладеною в [5, 6].

Жаростійкість покриттів визначалась термогравіметричним методом на установці типу “Дериватограф Q-1500D”. Випробування проводилось впродовж однієї години при нагріванні до температури 1373 К. Рентгеноструктурні, металографічні дослідження було виконано з використанням відомих методів фізичного матеріалознавства.

### Аналіз результатів

Досліджені в статті покриття проявляються у вигляді світлих зон з чітко вираженою межею розділу покриття–основа (рис. 1). Рентгеноструктурним пошаровим аналізом встановлено, що на поверхні зразків, отриманих при послідовному насиченні хромом і титаном, утворюється структура, яка складається з трьох шарів. Дифрактограми, зняті з поверхні зразків із покриттями досліджуваного типу, фіксують наявність дифракційних максимумів від карбіду ТіС. Період кубічної кристалічної ґратки карбіду ТіС в міру зняття покриття змінюється від  $a = 0,43149$  нм до  $a = 0,443164$  нм. На відстані  $5 \cdot 10^{-6}$  м від поверхні в покритті зафіксовано лише дифракційні максимуми, які належать фазі Сr<sub>23</sub>С<sub>6</sub>. Це свідчить про формування фази ТіС тільки в поверхневій зоні покриття, товщина якої не перевищує  $5 \cdot 10^{-6}$  м. При подаль-

шому знятті покриття до  $(16-18) \cdot 10^{-6}$  м на дифрактограмах з'являються піки, які належать фазі  $Cr_7C_3$  та  $\alpha$ -твердому розчину (матриці обробленої сталі) (див. рис. 1). Період кубічної кристалічної ґратки фази  $Cr_{23}C_6$  також збільшується за товщиною від 1,06679 до 1,06691 нм. Параметри ромбічної кристалічної ґратки карбиду хрому  $Cr_7C_3$ , навпаки, зменшуються від  $a = 0,69859$  нм,  $b = 1,21844$  нм,  $c = 0,45199$  нм на межі з шаром фази  $Cr_{23}C_6$  до значень  $a = 0,69840$  нм,  $b = 1,12869$  нм,  $c = 0,45198$  нм на межі цієї фази з матрицею обробленого матеріалу. Такі відхилення параметрів кристалічних ґраток від даних для монокарбідів титану і хрому пов'язані з легуванням фаз  $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_7C_3$  титаном і залізом, фази  $TiC$  – хромом і залізом у процесі послідовного насичення сталей хромом і титаном. Це призводить до зміни фізико-хімічних властивостей покриття.

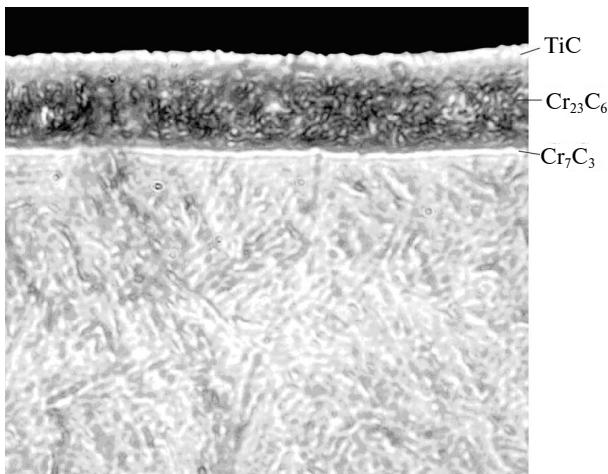
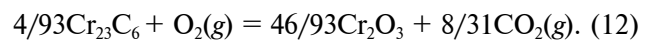
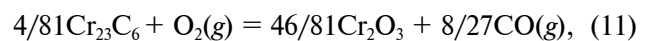
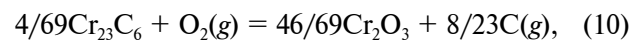
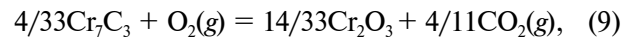
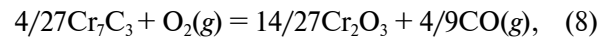
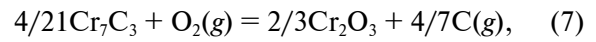
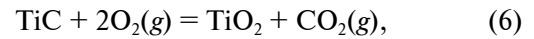
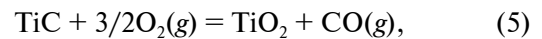
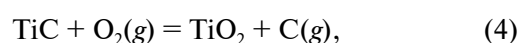
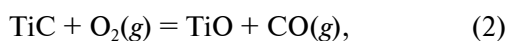
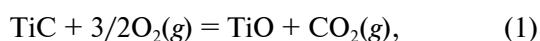


Рис. 1. Мікроструктура карбідного покриття, отриманого на сталі У8 при послідовному насиченні хромом і титаном. Температура нанесення:  $T = 1323$  К, час:  $\tau = 4$  год;  $\times 500$

Для з'ясування хімізму взаємодії карбідів титану і хрому з киснем було визначено можливі реакції з утворенням у продуктах оксидів титану та хрому.

Зміну термодинамічного потенціалу було розраховано для таких реакцій окиснення карбідів титану і хрому:



Можливість протікання наведених вище реакцій підтверджується даними розрахунків зміни їх термодинамічного потенціалу (рис. 2).

При взаємодії карбиду титану з киснем найбільш ймовірною є реакція, в продуктах якої містяться оксид титану  $TiO_2$  і вуглекислий

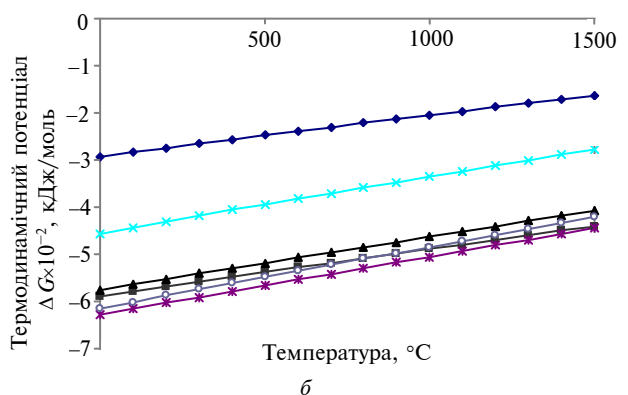
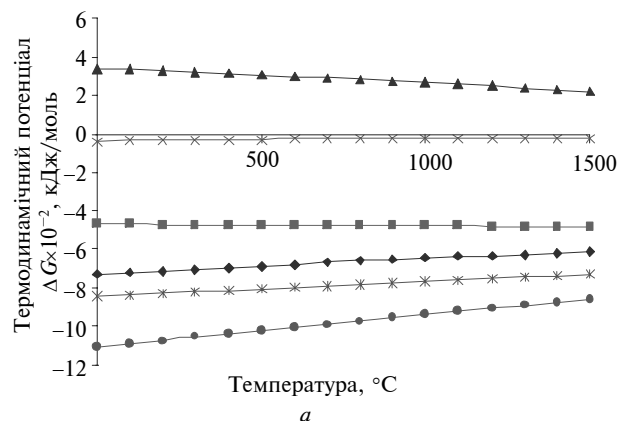


Рис. 2. Залежність термодинамічного потенціалу від температури при окисненні карбиду титану (а):  $\blacklozenge$  – реакція (1);  $\blacksquare$  – реакція (2);  $\blacktriangle$  – реакція (3);  $\times$  – реакція (4);  $\ast$  – реакція (5);  $\bullet$  – реакція (6); і хрому (б):  $\blacklozenge$  – реакція (7);  $\blacksquare$  – реакція (8);  $\blacktriangle$  – реакція (9);  $\times$  – реакція (10);  $\ast$  – реакція (11);  $\circ$  – реакція (12)

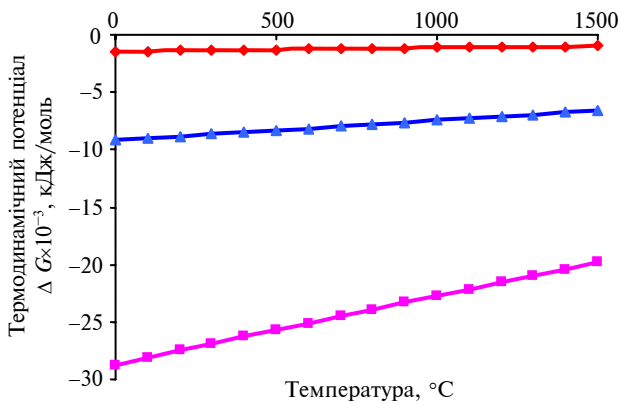
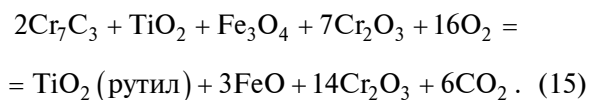
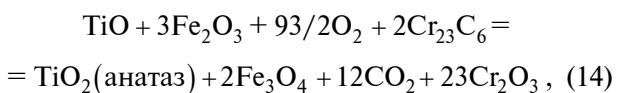
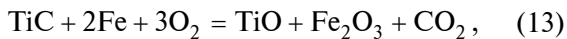


Рис. 3. Залежність термодинамічного потенціалу від температури при окисненні покриттів, отриманих при послідовному хромотитануванні; —◆— — реакція (13); —■— — реакція (14); —▲— — реакція (15)

газ  $\text{CO}_2$  (реакція (6), див. рис. 2, а). При взаємодії карбідів хрому з киснем найбільш ймовірно є реакція, в продуктах якої містяться оксид хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і оксид вуглецю  $\text{CO}$  (реакція (11), рис. 2, б). Всі інші реакції взаємодії карбідів хрому і титану з киснем менш термодинамічно ймовірні.

Процес окиснення хромотитанових покриттів можна записати такими реакціями:



До особливостей окиснення покриттів, отриманих при послідовному хромотитануванні, слід віднести те, що це хромотитанування відбувається в три стадії. Перша з них (реакція (13)) відповідає окисненню карбіду титану  $\text{TiC}$  до оксиду титану  $\text{TiO}$ . При подальшому підвищенні температури відбувається окиснення  $\text{TiO}$  до оксиду титану  $\text{TiO}_2$  (анатаз) і починається окиснення карбіду хрому  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  з утворенням у продуктах реакції оксиду хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , що відповідає другій стадії процесу окиснення (реакція (14)). На третій стадії (реакція (15)) відбувається подальше окиснення оксиду титану  $\text{TiO}_2$  (анатаз) до оксиду титану  $\text{TiO}_2$  (рутил) та починає окиснюватись карбід хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

Крім того, враховувалось, що в окисненні бере участь залізо матриці.

Було розраховано термодинамічну ймовірність протікання наведених вище реакцій (рис. 3).

Згідно з отриманими даними найменші значення термодинамічного потенціалу спостерігаються при утворенні оксидів титану  $\text{TiO}_2$  (анатаз) і хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Отже, найбільш інтенсивною є друга стадія процесу окиснення.

Результати, отримані при дослідженні жаростійкості сталі У8А з покриттями після титанування і послідовного хромотитанування, показали, що на диференціальних термічних кривих зміни вмісту тепла (ДТА) протягом часу спостерігається два спади при температурах 915 і 1188 К. Перший спад відповідає поліморфному перетворенню  $\text{TiO}_2$  ( $\alpha$ -анатаз)  $\rightarrow$   $\text{TiO}_2$  ( $\beta$ -анатаз), другий –  $\text{TiO}_2$  ( $\beta$ -анатаз)  $\rightarrow$   $\text{TiO}_2$  (рутил) та супроводжується поглинанням тепла [7]. Однокомпонентні покриття на основі карбіду титану мають невисоку жаростійкість – до 993 К (рис. 4, а) [8]. На кривих зміни маси (ТГ) і швидкості зміни маси (ДТГ) сталі У8А після титанування при цій температурі починається інтенсивний приріст маси, що свідчить про його окиснення. Приріст маси після окиснення до температури 1273 К протягом однієї години становить 0,023973 г/м<sup>2</sup>.

Покриття, отримані послідовним насиченням хромом і титаном (рис. 4, б), мало окиснюються в інтервалі температур 1033–1053 К, після чого на кривих зміни маси (ТГ) і швидкості зміни маси (ДТГ) змін не спостерігається. Це, напевно, пов'язано з наявністю в шарі при окисненні як оксиду титану  $\text{TiO}_2$ , так і оксиду хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , який гальмує процес окиснення. Приріст маси після окиснення до температури 1273 К протягом однієї години сталі У8А з хромотитановими покриттями становить 0,005479 г/м<sup>2</sup>, що приблизно в 4,4 раза менше, ніж при титануванні.

Рентгеноструктурний аналіз окиснених зразків після титанування показав (таблиця), що на поверхні утворилися оксиди титану  $\text{TiO}_2$  і заліза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Після послідовного хромотитанування в шарі при окисненні утворюються як оксиди титану  $\text{TiO}_2$ , так і оксиди хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Це зумовлює вищу жаростійкість хромотитанових покриттів порівняно з однокомпонентним на основі  $\text{TiC}$ .

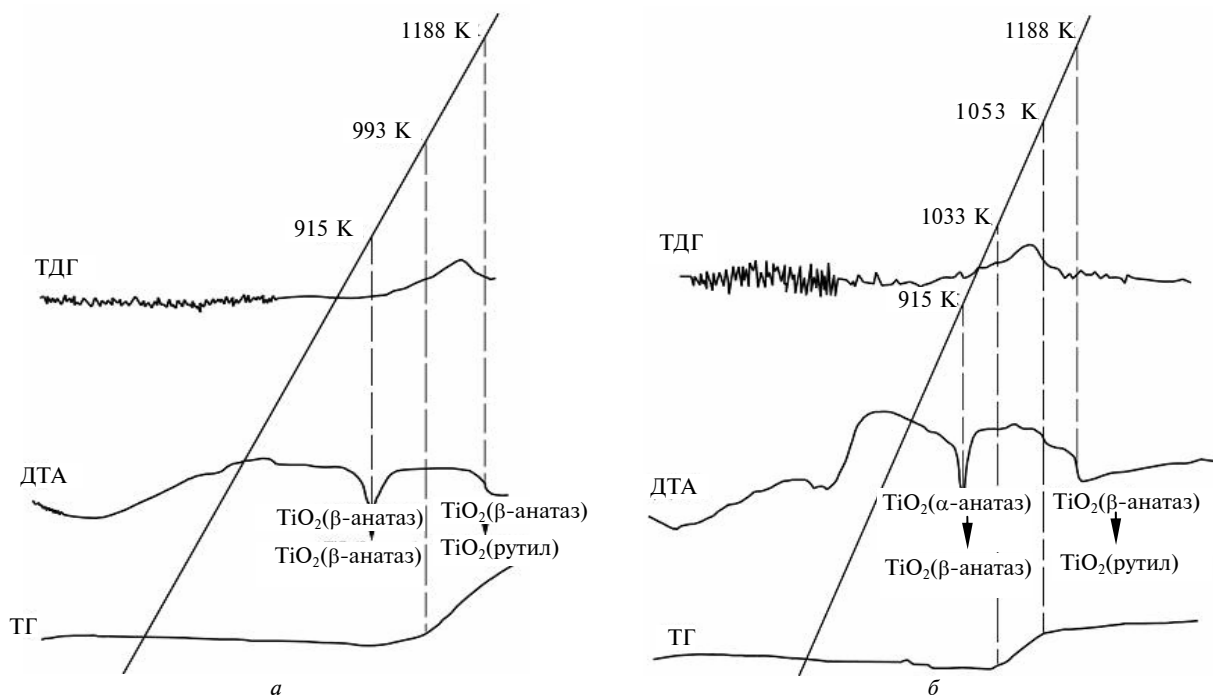


Рис. 4. Криві зміни маси (ТГ), швидкості зміни маси (ДТГ) і зміни вмісту тепла (ДТА) зразків з покриттями, отриманими при титануванні (а) та послідовному хромотитануванні (б) при окисненні впродовж однієї години

**Таблиця.** Результати рентгеноструктурного аналізу зразків сталі У8А з дифузійними титановими і хромотитанованими покриттями

Вид обробки	Результати рентгеноструктурного аналізу до окиснення	Температура окиснення, К	Результати рентгеноструктурного аналізу після окиснення
Титанування	TiC	873	TiO <sub>2</sub> , TiC, α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe
Титанування	TiC	1073	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Послідовне хромотитанування	TiC Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	873	TiO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe
Послідовне хромотитанування	TiC Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	1073	TiO <sub>2</sub> , α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> сліди, Fe

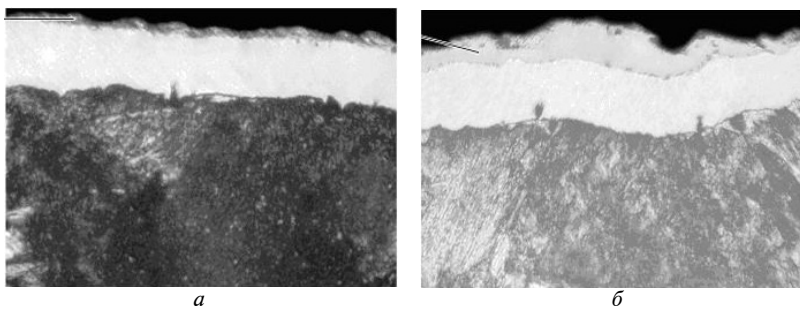


Рис. 5. Мікроструктури хромотитанового покриття після окиснення до 1023 К (а), 1073 К (б), протягом однієї години;  $\times 500$

Металографічні і рентгеноструктурні дослідження титанованого зразка, нагрітого в повітрі до температури 1273 К, показали, що окиснений шар складається з двох зон (рис. 5, а): зовнішньої компактної зони окалини, яка відповідає рутилу стехіометричного співвідношення, та внутрішньої пористої зони, яка відповідає рутилу нестехіометричного співвідношення. В той же час нагрівання в повітрі до температури 1023 К хромотитанованого зразка призводить до незначного окиснення поверхневого шару (рис. 5, а). З підвищенням температури нагрівання цього зразка до 1073 К збільшується товщина окисненого шару (рис. 5, б).

### Висновки

Покриття, отримані при послідовному насиченні вуглецевих сталей хромом і титаном, витримують нагрівання до температур 1033 К впродовж однієї години

без значного окиснення. Оскільки температура нагріву при гартуванні сталей У8А, У10А і деяких інших не перевищує 1050 К, то це дає можливість проводити термічну обробку великої групи інструментальних сталей з даним типом покриттів без застосування захисної атмосфери. При вищих температурах нагріву

під гартування необхідно використовувати захисні атмосфери.

Запропонований нами тип дифузійного покриття можна використовувати в різних галузях промисловості для підвищення довговічності сталевих деталей, які працюють в умовах зносу, при підвищених температурах.

Т.В. Лоскутова, В.Г. Хижняк, І.С. Погребова,  
М.Н. Бобина, А.І. Дегула

ЖАРОСТОЙКОСТЬ КАРБИДНЫХ ПОКРЫТИЙ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ НА-  
СЫЩЕНИИ СТАЛИ У8А ХРОМОМ И ТИТАНОМ

Исследовано структуру и свойства карбидных покрытий на основе карбидов титана и хрома на стали У8А. Определены реакции взаимодействия карбидов хрома и титана с кислородом и установлен химизм окисления покрытия. Показано преимущество комплексных двухкомпонентных покрытий по сравнению с однокомпонентными.

T.V. Loskutova, V.G. Khizhnyak, I.S. Pogrebova,  
M.M. Bobina, A.I. Degula

HEAT-TOLERANCE OF CARBIDE COVERAGES  
OBTAINED AT A SUCCESSIVE SATIATION OF  
U8A STEEL BY CHROME AND TITAN

In this paper, we study the structure and properties of carbide coverages based on titan and chrome carbides on U8A steel. We discuss possible reactions of the interaction between chrome and titan carbides with oxygen and determine the chemism of coverages oxidization. Finally, we show the advantage of complex two-component coverages as compared to single-component ones.

1. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницкий Ю.А., Киндрачук М.В. Диффузионные карбидные покрытия. – К.: Техника, 1991. – 168 с.
2. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Дегула А.І., Курило Н.А. Комплексні зносостійкі покриття на основі тугоплавких сполук титану та хрому // Міжнар. наук.-техн. конф. “Сучасні проблеми машинознавства. Проблеми тертя та зношування”: Наук.-техн. зб. Нац. авіац. ун-ту. – 2008. – 2, № 49. – С. 66–70.
3. Куо К. // Acta Met. – 1955. – 1, 30.
4. Патент України на винахід АС 50193А. Спосіб нанесення карбідних покриттів / В.Ф. Лоскутов, І.С. Погребова, Т.В. Лоскутова та ін., 2002.
5. Карапетянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
6. Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В. Термодинамические свойства карбидов. – К.: Наук. думка, 1973. – 278 с.
7. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. Физико-химические свойства окислов. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
8. Шровец С., Вербер Т. Современные жаростойкие материалы. – М.: Металлургия, 1986. – 360 с.

Рекомендована Радою  
інженерно-фізичного факультету  
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції  
10 листопада 2009 року