

УДК 536:621.785

В.Г. Хижняк, Я.В. Зауличний, О.В. Хижняк та О.Ю. Гармаш
**Електронна будова та механічні властивості дифузійних
покрить на основі карбїду титану**

*Національний технічний університет України "КПІ",
проспект Перемоги 37, Київ-03056, Україна телефон: 044 441 14 23,
Інститут проблем матеріалознавства НАН України,
вул. Крижанівського 3, Київ-03142, Україна телефон: 044 444 33 64*

Методом ультра м'якої рентгенівської спектроскопії досліджено електронну будову по товщині покриттів типу TiC та (Ti,V,Cr)C на сталі У10А. Показано, що максимальна кількість вуглецю в покриттях типу TiC, (Ti,V,Cr)C знаходиться відповідно в зовнішніх та центральних зонах. Зниження кількості вуглецю в покритті (Ti,V,Cr)C, в порівнянні з покриттям TiC, знаходить відображення в суттєвому звуженні TiL_{α} - смуг в області енергій spd – гібридних зв'язків. В центральних та внутрішніх зонах покриття формуються зв'язки Ti-Fe-C, що проявляється в прифермієвському напльві TiL_{α} - та SK_{α} - смуг. Встановлено, що зміна мікротвердості, мікро-крихкості та мікро міцності по товщині покриттів, адгезія покриття і основи, добре відповідають рівню міжатомної взаємодії в різних зонах карбідних фаз.

Ключові слова: дифузійні покриття, рентгенівська спектроскопія, електронна будова, міжатомна взаємодія, мікротвердість, мікро-крихкість.

Стаття постуила до редакції 20.11.2000; прийнята до друку 27.11.2000

I. Вступ

Покриття на основі карбїдів перехідних металів IV-VI груп періодичної системи знаходять на сьогоднішній день широке використання для підвищення експлуатаційних показників виробів. Мікротвердість, як експериментально вимірювана властивість, являє собою найбільш поширений, досить часто єдиний і не завжди адекватний показник прогнозованої експлуатаційної стійкості дифузійних покриттів. Проблема вибору методу атестації певних типів покриттів актуальна в зв'язку з їх активним використанням в різних і складних умовах.

Аналіз результатів досліджень, наведених у роботах [1-5], показав суттєві відмінності окремих властивостей карбідних покриттів одного типу. Це пов'язано як з

особливостями технологічних прийомів нанесення і будови покриттів, так і з методичними труднощами їх дослідження. Слід передбачити, що наведені в роботах [1-5] відомості відносяться до різних зон покриттів і відображають зміну властивостей по товщині. Таким чином, аналіз електронної будови і деяких властивостей карбідних покриттів представляє безсумнівний науковий та практичний інтерес.

II. Методика та техніка експерименту

Карбідні покриття на поверхню сталі У10А наносили при температурі 1323 К і часу витримки 2 години в закритому реакційному просторі при зниженому тиску з використанням в якості вихідних реагентів

порошків металів (титан, ванадій, хром) та додатків, що вміщують вуглець і чотирьохлористий вуглець [2]. В залежності від складу насичуючої суміші (титан або суміш титана, ванадію і хрому) на поверхні сталі відповідно до даних рентгеноструктурного і мікрорентгеноспектрального аналізів утворюється покриття типу TiC, або багатокомпонентні типу (Ti, V, Cr)C. Концентрація ванадію і хрому у покритті (Ti, V, Cr)C складає на зовнішній стороні карбідного шару відповідно 2,5 і 0,5 % (по масі) і в не значній мірі зменшується на внутрішній поблизу межі розділу карбід-сталь.

Рентгенівські TiL_{α} , FeL_{α} і CK_{α} - спектри були отримані у вакуумі 10^{-6} мм.рт.ст. на ультра довгохвильовому рентгенівському спектрометрі РСМ-500 з дифракційною ґраткою типу "ешелет" з радіусом кривизни $R=6026$ мм і кількістю штрихів 600 мм $^{-1}$. Для відсічення високих порядків відбивання використовували фільтруюче дзеркало з радіусом кривизни 4000 мм. Вимірювання TiL_{α} , FeL_{α} і CK_{α} - емісійних смуг проводили в декількох положеннях фокусної плями на косому шліфі карбідного шару на сталі У10А (таблиця). Кожну смугу записували 6 разів, а результати вимірювань усереднювали.

Мікроміцність і мікротвердість карбідних покриттів визначали за методикою [5] при аналізі кривої "зусилля-деформація", отриманої при реєстрації процесу втиснення алмазного індентора приладу ПМТ-3. У випадку утворення радіальної тріщини довжиною C на кривій "зусилля-деформація" спостерігається площадка при навантаженні $P_{тр}$, що дозволяє визначити мікроміцність за виразом

$$\sigma_{мп} = \frac{P_{мп}}{C^2}.$$

Використання $\sigma_{мп}$, як характеристики мікро-міцності матеріалу, є правомірним. Тріщина, як продовження діагоналі відбитку піраміди Віккерса, росте в тому випадку, якщо розклинюючі напруження перевищують межу міцності та зростає до тих пір, поки напруження на кінці тріщини не стануть дорівнювати межі міцності. З

точки зору проведення розрахунків тріщина розташована на межі розділу карбід-сталь справедливо відбива напруження відшарування ($\sigma_{вп}$) покриття і характеризує адгезію карбідного покриття типу TiC і сталі У10А.

В якості критерію мікротвердості запропоновано використовувати безрозмірний показник γ , який відображує навантаження утворення тріщини $P_{тр}$, зону ушкодження C , максимальне навантаження на інденторі P_H і відповідну величину діагоналі відбитку d

$$\gamma = \frac{C^2 \cdot P_H}{d^2 \cdot P_{тр}}.$$

Можна вважати, що показник мікротвердості відображає емпіричну залежність між мікротвердістю і мікроміцністю карбідного покриття при певному напруженому стані.

III. Експериментальні результати та їх обговорення

На рис.1а зображені суміщені в єдиній енергетичній шкалі та приведені до однакової пікової інтенсивності TiL_{α} смуги поверхневих зон карбідів типу TiC і (Ti, V, Cr)C. Аналіз отриманих результатів показав, що форма TiL_{α} смуг в обох покриттях близька. При цьому ширина смуги в карбіді (Ti, V, Cr)C в області енергій напливу "В" менша на 0,4 еВ, ніж в карбіді TiC. Так як інтенсивності цих напливів близькі, а при основі TiL_{α} їх контури повністю співпадають, то встановлене звуження відбувається в наслідок зниження інтенсивності TiL_{α} в карбіді (Ti, V, Cr)C в області енергій, що знаходиться між піком "С" і напливом "В". Як впливає із порівняння цих смуг, за даними розрахунків [6,7], ця область відповідає мінімуму щільності Ti_{2g} і Ti_{e_g} - станів. Можна припустити, що легування карбіду титана ванадієм і хромом призводить до деякої локалізації та зсуву цих станів до енергії, що відповідає піку "С". Крім того, відношення пікових інтенсивностей TiL_{α}/TiL_1 однакові в TiC і (Ti, V, Cr)C і близькі до 1,0.

CK_{α} – смуги емісії в TiC і (Ti, V, Cr)C

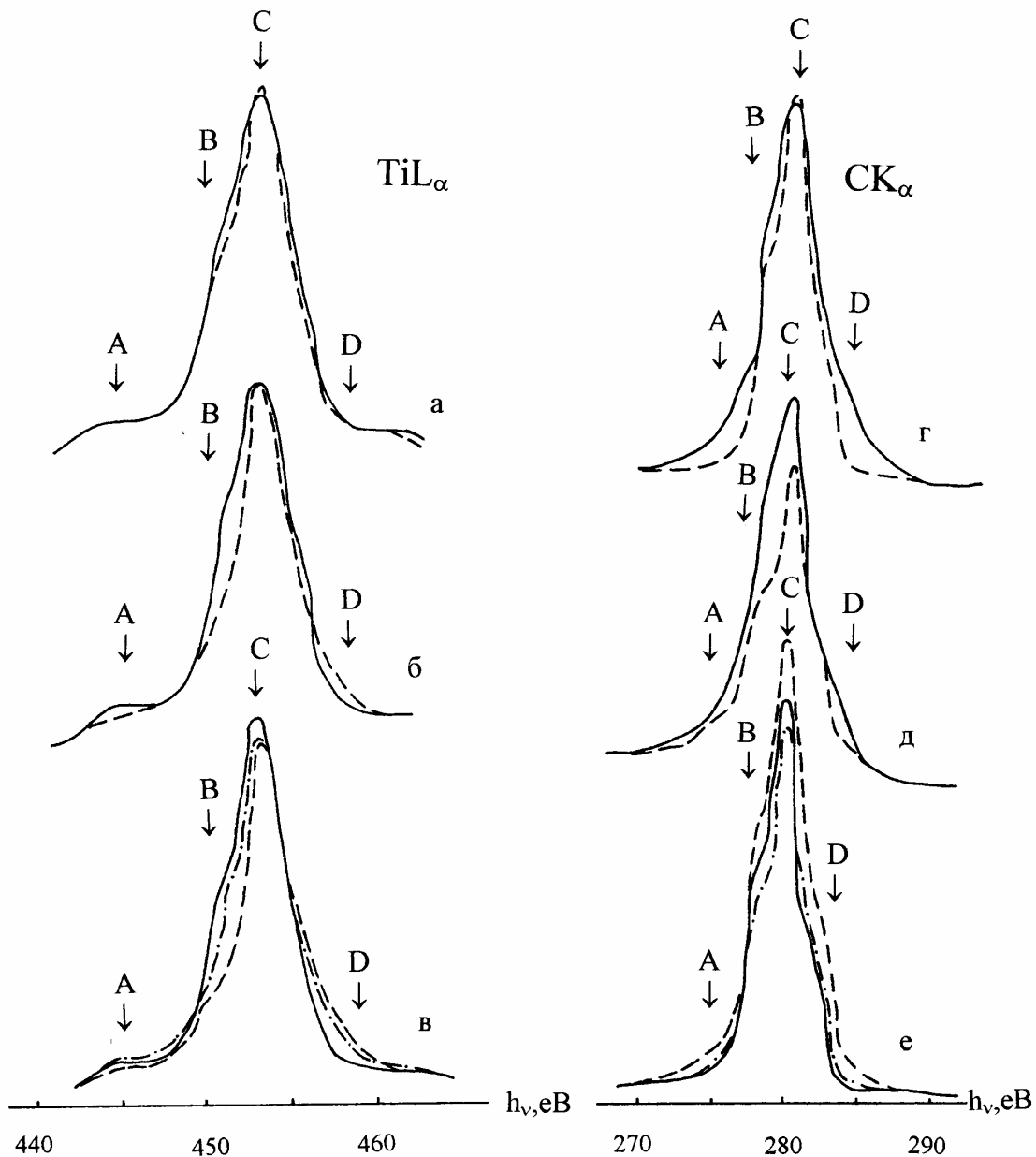


Рис. 1. Рентгенівські TiL_{α} (а, б, в) і CK_{α} (г, д, е) емісійні смуги, що отримані від покриттів TiC і $(Ti, V, Cr)C$ на сталі У10А: а – TiC (-) і $(Ti, V, Cr)C$ (---) від зовнішніх зон; б – TiC від зовнішньої (-), центральної (--) зон; в (Ti, V, Cr, C) - від зовнішньої (-) центральної (--) і внутрішньої (---) зон; г – TiC зовнішньої (-) і внутрішньої зон (Ti, V, Cr, C) (-); TiC від зовнішньої (-) і центральної (---) зон; е – (Ti, V, Cr, C) - від зовнішньої (-), центральної (---), внутрішньої (---) зон.

приведені для порівняння до однієї пікової інтенсивності. Але відношення пікових інтенсивностей CK_{α}/TiL_1 в TiC і $(Ti, V, Cr)C$ дорівнюють відповідно 4,8 і 3,2, що говорить про значну вакантність вуглецевої підґратки багатокомпонентного карбїду (таблиця). Крім того, CK_{α} - смуга в карбїді

$(Ti, V, Cr)C$ значно вужча, ніж в TiC , що мабуть пов'язано з меншим, ніж у TiC , числом зв'язків типу $Me-C$. В зв'язку з цим стає зрозумілим звуження TiL_{α} в області напливу "В". У данному випадку розрив $Me-C$ зв'язків призводить до зникнення частини $Cr + Ti$ - станів і перетворення їх в $Me-Me$

Таблиця.

Спектральні характеристики та механічні властивості карбідних покриттів на сталі У10А, температура насичення 1323 К; час - 2 години.

| Зони карбідного покриття | Спектральні | | | | Механічні властивості | | | | | |
|--------------------------|------------------------------------|------------|-----------------------------------|------------|-----------------------|------------|--------------------|------------|--------------------------------|------------|
| | TiL _α /TiL ₁ | | СК _α /TiL ₁ | | Мікротвердість, ГПа | | Мікроміцність, ГПа | | Мікрокрихкість, умовні одиниці | |
| | TiC | (Ti,V,Cr)C | TiC | (Ti.V.Cr)C | TiC | (Ti,V,Cr)C | TiC | (Ti,V,Cr)C | TiC | (Ti.V.Cr)C |
| Зовн. | 1,0 | 1,0 | 4,8 | 3,2 | 41,5 | 30,5 | 1,8 | 2,6 | 10,0 | 7,5 |
| Центр. | 1,0 | 1,0 | 3,9 | 3,8 | 40,5 | 33,6 | 1,7 | 2,3 | 11,0 | 8,0 |
| Внутр. | — | 1,1 | 3,1 | 3,0 | 36,0 | 32,0 | 1,0 | 1,2 | 11,0 | 8,0 |

зв'язки з більш високою енергією.

З порівняння TiL_α – смуг, отриманих з різних зон карбідних покриттів (поверхня, центральна і внутрішня зони) видно, що смуга, яка була отримана з внутрішньої зони покриття TiC, значно вужче в області енергій, відповідних максимуму "в" (на 1,0 еВ) внаслідок зміщення довгохвильової частини контуру в високо енергетичну сторону (рис. 16). Крім того, короткохвильовий контур трішки зміщений в сторону низьких енергій, що призводить до ще більшого звуження смуги. Однак інтенсивність розглянутої смуги в прифермієвській області вища за рахунок виділення напливу "D". Встановлені зміни TiL_α - смуги при переході від поверхні до центральних і внутрішніх зон покриттів можуть бути викликані меншим числом Ti-C - зв'язків у вказаних зонах за рахунок збільшення числа вуглецевих вакансій. Це підтверджується падінням відносних пікових інтенсивностей YСК_α/YtiL₁. З цими даними узгоджується виділення напливу "D", який відображає Me-Me зв'язки [8].

На рис. 1д приведеш пронормовані на TiL_α СК_α-смуги від поверхневих і внутрішніх зон покриття. Видно, що інтенсивність СК_α від внутрішніх зон покриття різко знижується в

низькоенергетичній області, тоді як в високоенергетичній області поблизу прифермієвського напливу "D" їх контури повністю співпадають. Слід відзначити, що при зменшенні вмісту вуглецю в карбіді титану в області гомогенності спостерігається зниження інтенсивності всіх точок контуру СК_α. Однакові значення інтенсивності "D" напливів у порівнюваних СК_α-смугах обумовлені збільшенням щільності Cr-станів в прифермієвській області. Це можливо лише в тому випадку, коли вуглець карбиду титана утворює зв'язки з атомами, число валентних електронів в яких більше, ніж у титана. Такими атомами є атоми заліза. Таким чином, при зменшенні вмісту вуглецю інтенсивність "D" напливу не зменшується тому, що в цій області збільшуються щільність Cr + Fe_d - гібридних станів, зайнятих електронами, які перейшли від заліза до вуглецю.

Суміщені в єдиній енергетичній шкалі TiL_α-смуги від різних по глибині зон багатокомпонентного покриття (Ti, V, Cr)C приведені на рис. 1в. Відношення пікових інтенсивностей ITiL_α/ItiL₁ близькі до одиниці при однакових формі і ширині на 0,5 висоти TiL₁ - ліній в усіх зонах покриття. Як і для карбиду типа TiC, основні відмінності в TiL_α - смугах спостерігається в

двох областях. В області енергій, відповідних довгохвильовому схилю і напливу "В", і в прифермієвській області. В низько енергетичній області спостерігається різке звуження TiL_{α} - смуги при переміщенні фокусної плями від поверхні карбідного покриття до межі розділу зі сталлю, що пов'язано з різким зниженням інтенсивності смуги в цих зонах. Навпаки, в прифермієвській області збільшується інтенсивність TiL_{α} , що призводить до утворення розмитих "D" напливів, які зростають при наближенні до межі карбідний шар - сталь. Можна припускати, що така зміна TiL_{α} при віддаленні фокуса від поверхні карбідної зони пов'язано з розривом Ti-C - зв'язків, а прифермієвський наплив виникає за рахунок вакансійних станів вуглецевої підґратки. Однак, як видно з даних таблиці, зміна вмісту вуглецю по товщині карбідного шару має екстремальний характер з максимумом у центральних зонах. Через це встановлені відмінності у спектрах не можна пов'язувати тільки з впливом вуглецевих вакансій, хоча зниження інтенсивності в області напливу "В" пов'язане з розривом Ti-C - зв'язків. Аналіз поведінки прифермієвського напливу "D" показав, що він з'являється у TiL_{α} зі збільшенням вмісту вуглецю і тому не може бути пов'язаний з вакансійними станами. Скоріш за все цей наплив утворюється за рахунок утворення металічних зв'язків Ti-Fe.

Аналіз CK_{α} -смуг карбиду TiC, отриманих у різних зонах покриття, показав, що у центральних і внутрішніх зонах поряд зі збільшенням інтенсивності смуг у прифермієвській області спостерігається деяке підвищення інтенсивності біля дна валентної зони та напливу "В". Ці ефекти виявляють себе навіть у випадку зведення всіх CK_{α} - смуг до однакової інтенсивності. При переході до центральних і внутрішніх зон карбідного покриття встановлено збільшення інтенсивності CK_{α} в прифермієвській області, яка відповідає напливу "D", що призводить до розширення смуг до 0,6 еВ. Така поведінка пов'язана з утворенням Fe-C - зв'язків при легуванні внутрішніх зон карбідного шару залізом.

Слід відзначити, що у центральних зонах покриття (Ti, V, Cr)C вміст вуглецю виявляється більшим, ніж на поверхні (таблиця).

Взаємодія титану та заліза в центральних і внутрішніх зонах карбідного шару відображається у TiL_{α} - смугах прифермієвського напливу "D". Крім того, невеликі відмінності в положеннях довгохвильового контуру CK_{α} - смуг (звуження на 0,3 еВ вище інтенсивності напливу "В") від поверхні та внутрішньої зони покриття (Ti, V, Cr)C пов'язані з невеликим зменшенням вмісту вуглецю у цій зоні в порівнянні з поверхнею. При цьому, слід відзначити, що вміст вуглецю у внутрішніх зонах покриття (Ti, V, Cr)C порівняно з поверхневою і центральною зонами, як і покриття TiC, виявляється мінімальним.

В центральних і внутрішніх зонах покриття утворюються зв'язки типу Ti-Fe-C, що проявляється в особливостях будови TiL_{α} - і CK_{α} смуг. Дійсно, порівняння відношень пікових інтенсивностей $I_{FeL_{\alpha}}/I_{FeL_{\beta}}$ (рис. 2) показує, що вони зменшуються при віддаленні фокусної плями від кордону розділу карбідний шар - сталь до поверхні. Це свідчить, що частина електронів заліза переходить в область близьку до вуглецю і титану з утворенням Ti-Fe-C гібридних зв'язків.

Результати дослідження мікротвердості, мікроміцності, мікрокрихкості різних зонах покриттів наведені в таблиці. Зміна мікротвердості по товщині покриттів TiC і (Ti, V, Cr)C добре узгоджується зі зміною вмісту вуглецю. При цьому максимальна мікротвердість встановлена для покриття TiC у поверхневих зонах - 41,5 ГПа, а для покриття (Ti, V, Cr)C у центральних - 33,6 ГПа. Мікроміцність карбідних покриттів виявляється максимальною на зовнішній стороні як однокомпонентних, так і багатокомпонентних шарів. При цьому мікроміцність покриття (Ti, V, Cr)C виявляється вища, за покриття TiC, в усіх зонах. В той же час, було показано, що покриття TiC і (Ti, V, Cr)C складаються за всією товщиною з рівновісних зерен відповідно з розмірами 0,8-1,1 та 0,5-

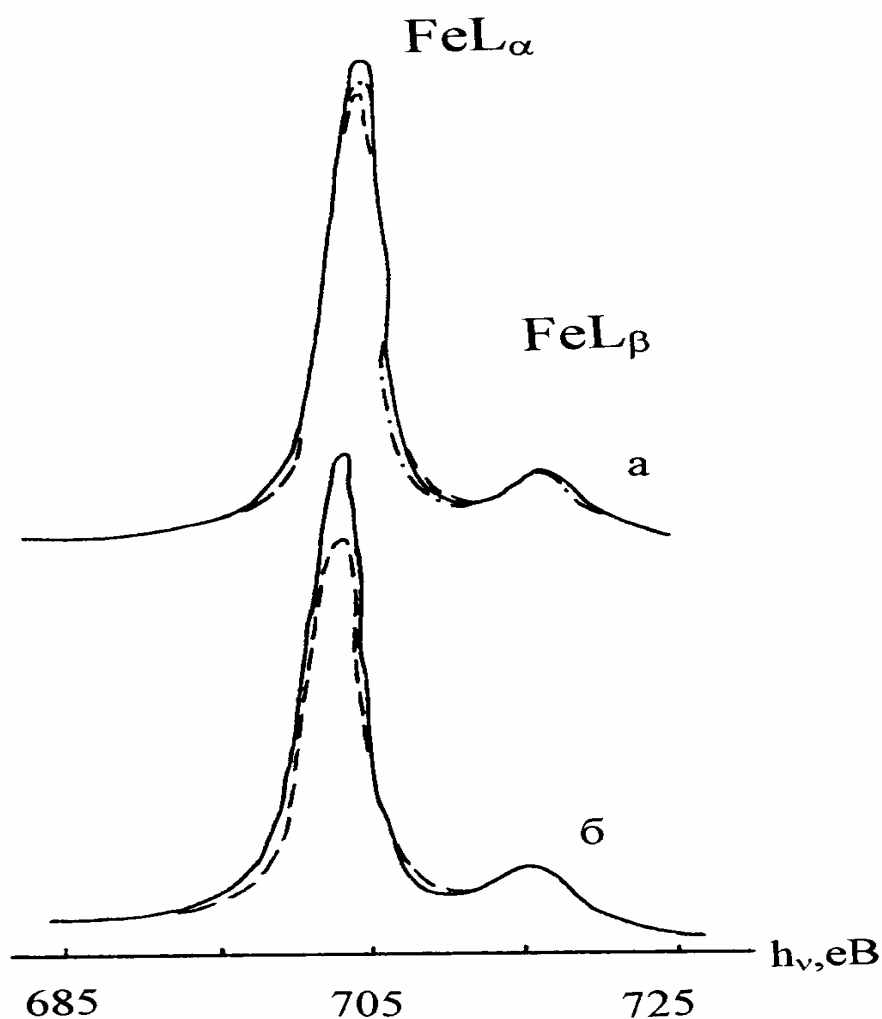


Рис. 2. Рентгенівські FeL_{α} - емісійні смуги, нормовані на FeL_{β} - лінії: а (Ti, V, Cr)C від центральної (---), внутрішньої (--), зони і сталі (-); б - TiC - від центральної (---) зони і сталі (-).

0,7 мкм. Було встановлено, що напруження відшарування покриття $\sigma_{вп}$ покриття TiC складає 0,80 Гпа, а покриття (Ti, V, Cr)C 0,95 Гпа. Більш високе значення $\sigma_{вп}$ покриття (Ti, V, Cr)C, за TiC зумовлено існуванням в багатокомпонентному покритті під зоною карбідів розвиненої перехідної зони, легованої крім титана ванадієм та хромом. В той же час, експериментально показано, що покриття TiC і (Ti, V, Cr)C не реалізують в повній мірі своїх можливостей міцності. Це підтверджується тим, що $\sigma_{вп}$ для обох покриттів TiC і (Ti, V, Cr)C виявляються меншими за $\sigma_{мп}$. Вірогідність руйнації композиції покриття-основа по межі розділу буде збільшуватися при наявності дефектів типу пор, включень, зкруглень з малим

радіусом кривизни, що виникають в процесі утворення покриття і його експлуатації. Істотне зниження величини безрозмірного параметра γ , що характеризує мікрокрихкість, багатокомпонентних покриттів, порівняно з однокомпонентними, обумовлено зміною електронної будови і мікроструктури покриттів.

IV. Висновки

Встановлено, що на поверхні сталі У10А в залежності від складу вихідних реагентів формуються або однокомпонентні TiC, або багатокомпонентні (Ti, V, Cr)C покриття з максимальним вмістом вуглецю відповідно в поверхневій і центральній зонах покриттів.

Різке зниження вмісту вуглецю в поверхневих зонах покриття (Ti, V, Cr)C призводить до розриву Ti-C - зв'язків і відображається на істотному звуженні TiL_{α} смуги в області енергій spd - гібридних зв'язків. В центральних і внутрішніх зонах карбідних покриттів встановлено формування зв'язків типу Ti-Fe-C, що відбивається на прифермієвському напльві

TiL_{α} - CK_{α} - смуг. Показано, що зміна мікротвердості по товщині одно- і багатокомпонентних карбідних покриттів добре узгоджується з розподілом по товщині вуглецю. При цьому, мікротвердість покриття TiC виявляється вища, а міцність і напруження відшарування нижчі, за покриття (Ti, V, Cr)C.

- [1] Г.В. Самсонов, А.П. Эпик. Тугоплавкие покрытия. - М.: Metallurgiya, 400 с. (1973).
- [2] В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хижняк, Ю.А. Куницкий, М.В. Киндрачук. Диффузионные карбидные покрытия, Киев: Техника, 168 с. (1991).
- [3] Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник. - М.: Metallurgiya, 424 с. (1981).
- [4] P.P.I. Remaekers, G.F. Bastin. Development of modern techniques for characterization and testing of coatings.// *Vacuum*, 1(3), p. 19 - 22. (1986).
- [5] В.Г. Хижняк, А.И. Дудка, О.В. Хижняк. Определение микрохрупкости карбидных покрытий с использованием метода кинетической микротвердости.// *Изв. вузов. Черная металлургия*. 9, с. 83, (1996).
- [6] Л. Тот Карбиды и нитриды переходных металлов. - М.: Мир, 296с. (1974).
- [7] A. Neckel, P. Rasti, R. Eibler, P. Weinberg and K. Schwarz Result of self-consistent band-structure calculations for ScN, ScO, TiC, TiN, TiO, VC, VN and VO.// *J. Phys. C.: Solid state Phys.*, 9, p. 579 - 592. (1976).
- [8] В.И. Иващенко. Модифицированный ИКАО интерполяционный метод. Расчет плотности состояний и рентгеновских эмиссионных спектров нестехиометрических карбидов титана и ванадия. *Металлофизика*, 12(3), с.28-36. (1990).

V. Khijniak, Y. Zaulychny, O. Khijniak, Y. Garmash

Electronic structure and some mechanical properties of diffusion coverings on a basis TiC coatings

*National technical University of Ukraine "KPI",
Peremogy av., 37, Kyiv-03056, Ukraine tel: 044 441 14 23,
Institute of Material Problems NAS Ukraine,
Kryzhanivskij str. 3, Kyiv-03142, Ukraine tel: 044 444 33 64.*

By the method of soft x-ray spectroscopy was investigated interaction for different zones of TiC and (Ti, V, Cr)C coatings on Y10A steel. It was shown that the changing of concentration of carbon in TiC and (Ti, V, Cr)C coatings is in internal and central zones. Decreasing amount of carbon in (Ti, V, Cr)C coating to comparing with TiC coating influences to narrowing TiL_{α} - strip in zone spd- mixed connections. Ti-Fe-C connections form in central and internal zones of coatings as show TiL_{α} - and CK_{α} - strips. The changing of micro hardness, microbrittleness by the thickness of coatings conforms to level of interaction to different carbide phase zones.