

УДК 621.785.539

Н. М. Яворська, С. Я. Підгайчук, О. С. Дробот*Хмельницький національний університет***ВПЛИВ ДИФУЗІЙНОГО ВІДПАЛУ НА СКЛАД І СТРУКТУРУ КЕП НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ**

В статті наведено результати експериментальних досліджень формування дифузійних покриттів з включеннями нанорозмірного нітриду бору та суміші нітридів титану і силіцію. Підтверджено, що введення в нікелеві шари нітридних включень сповільнює протікання взаємних дифузійних процесів Ni та Fe. Експериментальним шляхом підібрано режими термічної обробки, які забезпечують формування дифузійних покриттів рівноважної структури.

Ключові слова: композиційні електрохімічні покриття, дифузійний відпал, термічна обробка, нанопорошки, нітриди титану, нітриди силіцію, нітриди бору.

Рис. 5. Табл. 1. Літ. 1.

Н.М. Яворская, С.Я. Пидгайчук, О.С. Дробот**ВЛИЯНИЕ ДИФфуЗИОННОГО ОТЖИГА НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ КЭП НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ**

В статье приведены результаты экспериментальных исследований формирования диффузионных покрытий с включениями наноразмерного нитрида бора и смеси нитридов титана и силиция. Подтверждено, что добавление в никелевые слои нитридных включений замедляет прохождение взаимных диффузионных процессов Ni и Fe. Экспериментальным путём подобрано режимы термической обработки, которые обеспечивают формирование диффузионных покрытий равновесной структуры.

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия, диффузионный отжиг, термическая обработка, нанопорошки, нитриды титана, нитриды силиция, нитриды бора.

N.M. Yavorska, S.Y. Pidgaychuk, O.S. Drobot**THE INFLUENCE DIFFUSION OF ANNEALING ON THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF THE CEC ON THE BASIS OF NICKEL**

This article is devoted to the results of experimental studies of the formation of diffusive coverages with nanoscale inclusions of boron nitride and mixtures of titanium nitrides and silicium. The addition of nitrides inclusions in the layers of nickel slows down of passage mutual diffusion processes Ni and Fe is shown. Experimentally chosen modes heat treatment that ensure the formation of diffusion coatings equilibrium structure.

Keywords: compositional electrochemical coverages, preliminary inflicted, heat treatment, nanopowders, titanium nitrides, silicium nitrides, boron nitrides.

Вступ. Створення нових покриттів з відповідним комплексом властивостей є спонукальним чинником для розвитку і удосконалення конструкцій деталей машин в різних галузях техніки. Проте, потенційні можливості, які закладені в таких покриттях застосовуються не в повній мірі та не так ефективно. Умови роботи, в яких працюють деталі машин, вимагають від них не тільки багатофункціональності (сукупності певних фізичних, хімічних і механічних властивостей), а також можливості тривалий час стабільно зберігати ці властивості та бути стійкими до дії агресивних середовищ. Отже, зміна властивостей покриттів в потрібному напрямку є актуальною задачею.

Розв'язання таких проблем невід'ємно пов'язано із підвищенням експлуатаційних властивостей поверхневих шарів виробів, яке може відбуватись за різних технологічних прийомів. При нанесенні гальванічних покриттів часто спостерігаються такі супутні процеси: виникнення внутрішніх напружень, наводнювання основи, низька адгезія покриття з основою, тощо, що можуть призвести до небажаних змін властивостей матеріалу таких, як зміна міцності та пластичності. Перелічені недоліки вдається усунути за рахунок поєднання різних методів та режимів отримання покриттів, а саме електролітичного осадження та дифузійного відпаалу попередньо-нанесених гальванічних шарів. Таке поєднання дозволить отримати поверхневий шар виробу визначеного складу та керувати його структурою, а відповідно, забезпечити комплекс необхідних експлуатаційних властивостей.

В промисловості широко використовуються покриття на основі нікелю, так як вони підвищують корозійну стійкість та жаростійкість сталей, мають високу теплопровідність. Такі позитивні якості можуть бути покращені за рахунок введення в нікелеву матрицю наночастинок, міцність щеплення покриття з основою – за рахунок проведення термічної обробки деталей.

Метою даної роботи є вибір режимів термічної обробки КЕП, які забезпечують формування дифузійних покриттів певного складу та рівноважної структури на базі мікрорентгеноспектральних та металографічних досліджень впливу відпалу на склад і структуру попередньо нанесених КЕП.

Об'єктом дослідження були КЕП товщиною 20 мкм осаджені на зразки зі сталі 08. Покриття створені на основі гальванічного нікелю з нановключеннями нітриду бору розміром 0,01 мкм та сумісно синтезованої композиції нітриду силіцію та титану (70% TiN + 30% Si₃N₄) з розміром частинок від 0,01 мкм до 0,05 мкм [1]. Для порівняння досліджувалися гальванічні покриття на основі нікелю.

Не дивлячись на відповідну підготовку поверхні до нанесення КЕП в досліджуваних покриттях спостерігалась недостатня міцність зчеплення з основою (даний недолік притаманний гальванічним нікелевим покриттям осадженим при низьких температурах розчину електроліту). Для покращення зчеплення отриманих КЕП з основою виробу та отримання на поверхні деталей визначеного складу покриттів, проведено подальший дифузійний відпал у вакуумній електропечі СГВ 2.4 2/15 ИЗ при таких режимах: температура відпалу 860 – 760°C, тривалість витримки 1 – 3 години.

Проведені мікрорентгеноспектральні дослідження на приладі – скануючий електронний мікроскоп ZEISS EVO 50XVP, дозволили отримати залежності інтенсивності випромінювання компонентів покриттів в порівнянні з еталонами чистих металів. Внаслідок цих досліджень були визначені співвідношення компонентів покриттів на поверхні зразків та по глибині дифузійного шару. Залежності інтенсивності рентгенівського випромінювання від віддалі до поверхні зразків наведені на рис. 1.

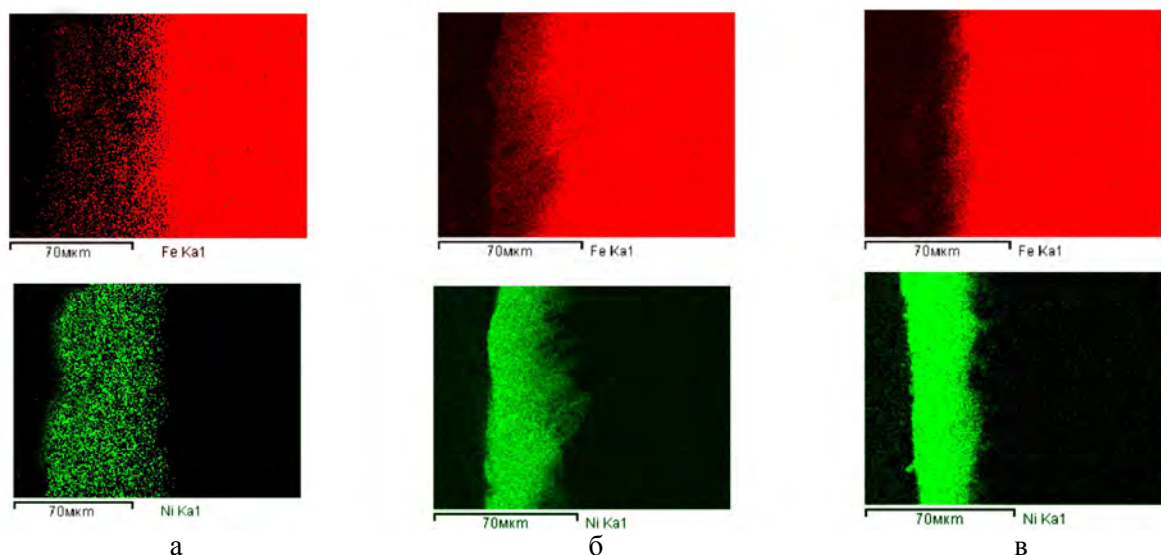


Рис. 1. Результати мікрорентгеноспектральних досліджень покриттів після 1 години відпалу при $T=860^{\circ}\text{C}$:

а – гальванічний Ni, б – гальванічний Ni з включеннями BN, в – гальванічний Ni з включеннями TiN+Si₃N₄

Режими дифузійного відпалу, склад покриттів та товщина дифузійних шарів визначені металографічним методом та мікрорентгеноспектральним аналізом, наведені в табл. 1.

Товщини утворених дифузійних шарів лежать в межах 30 – 95 мкм та залежать від температури і тривалості відпалу. Товщина дифузійного шару нікелю в чистому гальванічному нікелевому покритті більша, ніж в покриттях на основі нікелю з добавками нітридів бору та суміші нітридів TiN+Si₃N₄, що свідчить про зменшення рухливості нікелю через наявність наночастинок.

На поверхні відпалених зразків поява заліза зафіксована в результаті наступних режимів відпалу: для зразків з гальванічним Ni та КЕП з нанопорошками BN – $T = 760^{\circ}\text{C}$, $t = 1$ год., а для КЕП з сумішшю нанопорошків TiN + Si₃N₄ – $T = 760^{\circ}\text{C}$, $t = 2$ год. (табл. 1).

Розподіл компонентів дифузійних покриттів та товщина перехідного шару практично однакові при наступних режимах відпалу: 760°C, 2 год. та 860°C, 1 год. (табл. 1). Такий результат є очевидним, оскільки підвищення температури термічної обробки активує процес дифузії та

скорочує час отримання дифузійного покриття потрібної товщини, що є досить важливо з технологічної сторони.

Збільшення температури або тривалості відпалу покриттів призводить до різкого зменшення концентрації нікелю в покритті (0 – 20 мкм) та збільшення концентрації заліза в результаті взаємної дифузії елементів.

Таблиця 1. Хімічний склад покриття, режими відпалу та товщини дифузійних шарів

Матеріал покриття	Режими відпалу		Товщина дифузійного шару, мкм		Концентрація Ni на поверхні зразку, %	Концентрація Ni на глибині 20 мкм, %
	T, °C	t, год	МРСА*	МГМ**		
Ni	760	1	36	32	91	54
Ni	760	2	51	53	82	50
Ni	760	3	62	60	74	47
Ni	860	1	55	55	85	52
Ni	860	2	78	80	64	46
Ni	860	3	95	94	48	40
Ni+BN	760	1	32	30	94	74
Ni+BN	760	2	45	47	89	72
Ni+BN	760	3	55	54	84	70
Ni+BN	860	1	52	50	91	73
Ni+BN	860	2	73	71	79	68
Ni+BN	860	3	90	92	69	63
Ni+(TiN+Si ₃ N ₄)	760	1	30	34	100	93
Ni+(TiN+Si ₃ N ₄)	760	2	42	40	97	92
Ni+(TiN+Si ₃ N ₄)	760	3	52	53	94	90
Ni+(TiN+Si ₃ N ₄)	860	1	46	45	99	92
Ni+(TiN+Si ₃ N ₄)	860	2	65	63	94	88
Ni+(TiN+Si ₃ N ₄)	860	3	80	80	89	85

Примітки:

- *МРСА – мікрорентгеноспектральний аналіз.
- ** МГМ – металографічний метод.

Значну роль в протіканні дифузійних процесів відіграють нітридні включення, які сповільнюють взаємну дифузію Ni та Fe, про що свідчать дані перерозподілу компонентів у відпалених КЕП, порівняно з перерозподілом компонентів у відпалених гальванічних нікелевих покриттях без добавок. Криві перерозподілу компонентів в поверхневих шарах зразків з покриттями гальванічного Ni, нікелю з включеннями BN і нікелю з нанопорошками TiN+ Si₃N₄, отриманими при температурі відпалу T= 860°C та тривалості витримки 1, 2, 3 години, наведено на рис. 2 (дані мікрорентгеноспектрального аналізу). При збільшенні часу відпалу до 3 годин на віддалі 50 мкм від поверхні (по осі x відкладено віддалі від поверхні зразка, мкм) в дифузійних шарах спостерігається значно більша кількість нікелю порівняно з відпалом при тривалості витримки 1 – 2 години.

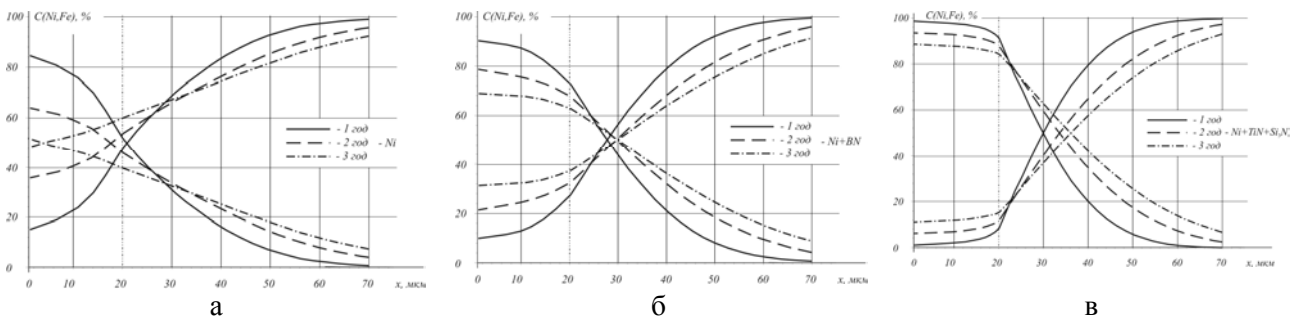


Рис. 2. Розподіл компонентів в поверхневих шарах зразків після відпалу при 860°C та різній тривалості витримки: а - гальванічний Ni; б - гальванічний Ni з включеннями BN; в - гальванічний Ni з включеннями нітридів TiN та Si₃N₄

Металографічним аналізом отриманих покриттів була досліджена їх структура, а також була визначена товщина перехідних дифузійних шарів, утворених після відпалу (рис. 3, табл. 1). На металографії даних зразків видно залізо-нікелеву дифузійну зону та зону гальванічних забруднень, яка внаслідок відпалу відсунута в глибину покриття. Із збільшенням температури та тривалості відпалу збільшується ширина перехідної зони КЕП, структура основи покриття стає більш крупнозернистою, утворюються різноорієнтовані зерна змінюється структура зразка (сталь 08) (рис. 4).

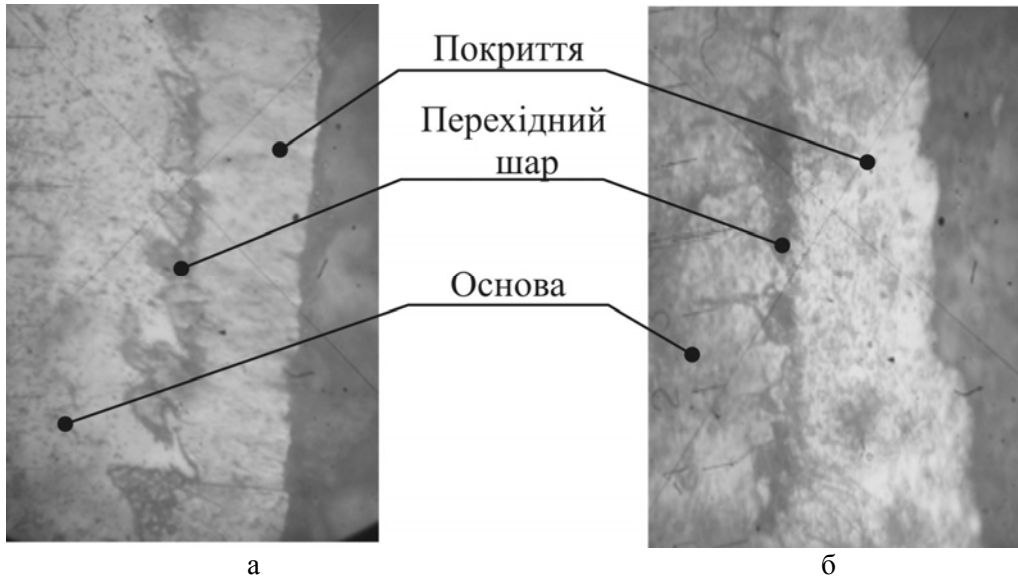


Рис. 3. Мікроструктура поверхневого шару КЕП на основі гальванічного Ні з включеннями нітридів після відпалу при 760°C, витримка 3 год. ($\times 500$): а – Ni + BN; б – Ni + (TiN + Si₃N₄)

Покриття з нановключеннями суміші нітридів TiN + Si₃N₄ після термічної обробки мають більш дрібнозернисту структуру ніж покриття з чистим нікелем після такої ж термічної обробки. В структурі таких зразків із збільшенням часу відпалу до 3 годин при T=860°C не зафіксовано направленою росту зерен основи, але ширина перехідної зони збільшується до 80 мкм, що покращує щеплення покриття з основою (рис.4).

Покриття з нановключеннями нітриду бору після термічної обробки (T=760°C, t=1, 3 год.) мають дрібнозернисту структуру. В структурі таких покриттів, відпалених при T=860°C, протягом 3 год., спостерігається направлений ріст зерна. Оптимальним є режим відпалу T=760°C, 3 години, при якому не зафіксовано направленою росту зерен основи, ширина перехідного шару біля 55 мкм, що є достатнім для якісного щеплення покриття з основою (рис.5).

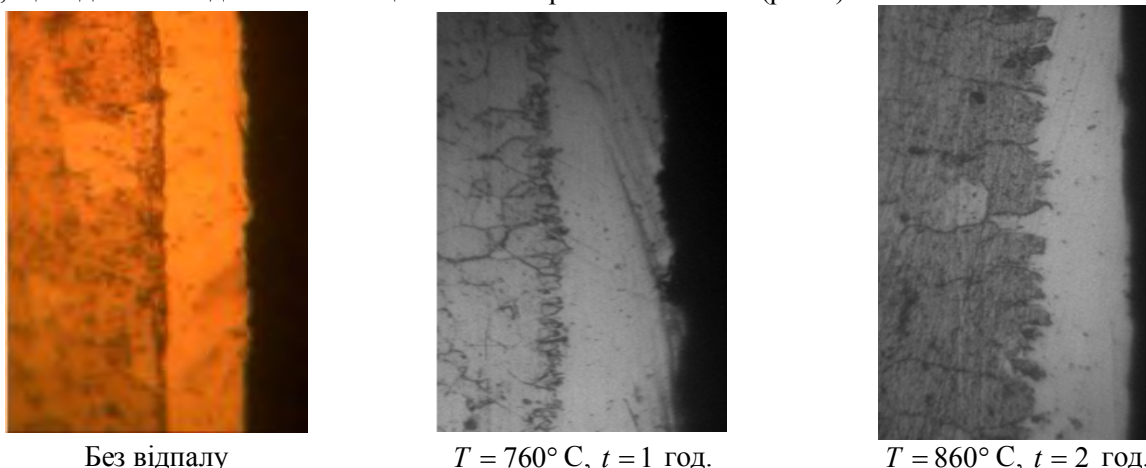
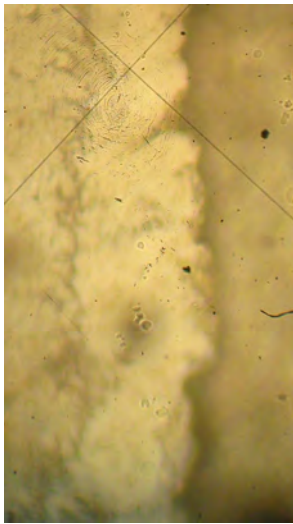


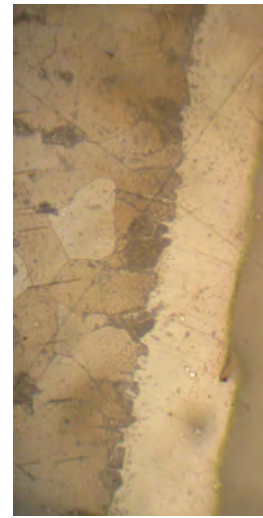
Рис. 4. Мікроструктура КЕП з нановключеннями суміші нітридів TiN + Si₃N₄ до і після термічної обробки, $\times 500$



T=760°C, t=1 год



T=760°C, t=3 год



T=860°C, t=3 год

Рис. 5. Мікроструктура КЕП з нановключеннями VN після термічної обробки, $\times 500$

Висновки. З метою покращення якості КЕП на основі нікелю з нанорозмірними включеннями нітридів бору та суміші нітридів титану і силіцію з основою металовиробу застосовано дифузійний відпал. Експериментальним шляхом підібрано режими термічної обробки, які забезпечують формування дифузійного покриття рівноважної структури. Рекомендованими є такі режими термічної обробки: для КЕП з нановключеннями суміші нітридів $TiN + Si_3N_4$ – 860°C, 3 години, для КЕП з добавкою нітриду бору – відпал при температурі 760°C, 3 години.

1. Пат. 29705. Україна, МПК С25D 15/00. Склад для отримання КЕП на основі Ni з добавками нанорозмірних нітридів / Покришко Г. А., Дробот О. С., Підгайчук С. Я., Яворська Н. М.; заявник та патентовласник Хмельницький національний університет – № u 2007 10329; заявл. 17/09/2007; опубл. 25.01.2008, Бюл. № 2.

Стаття прийнята до друку 25.03.2015.