

Незважаючи на те, що добавки олова, свинцю зменшують знос мідного дроту він, все ж, в 2-3 рази вищий, ніж при терті з вуглеграфітом. Оскільки зношуваність дроту повинна бути мінімальною (внаслідок складності й дороговизни заміни електромережі, порівняно з заміною струмознімних вставок), перспективні матеріали для вставок доцільно додатково змащувати вуглеграфітом. Зразки з цих сплавів із розміщеними у них вуглеграфітовими вкладками незначно, як і вуглеграфітові, зношують контактний дріт і прийнятні для формування тролейбусних вставок.

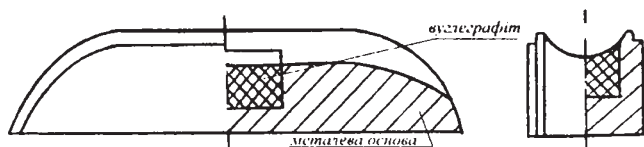


Рис. 4. Металовуглеграфітова вставка струмознімача для натурних випробувань

Вставки для натурних випробувань (рис. 4) виготовляли із сплавів Al-2 %, Cu-2 %, 2,2 % Si з добавками 10 % Sn, 10 % Pb і 5 % Sn + 10 % Pb. Випробування проводили літом на двох тролейбусних маршрутах в умовах м. Львова. Тролейбуси з дослідними вставками експлуатувались одночасно з оснащеними вуглеграфітовими. Встановлено, що довговічність перших у суху погоду в 5-8 разів, а у дощову в 2-3 рази вища, ніж вуглеграфітових.

Якщо тролейбусні вставки можуть експлуатуватися без змащування, то у пантографах трамваїв передбачені канавки, наповнені консистентним мастилом з графітовим порошком. Лабораторні дослідження відповідних трибопар в умовах граничного змащування (рис. 5) показали суттєве зменшення зношення мідного дроту.

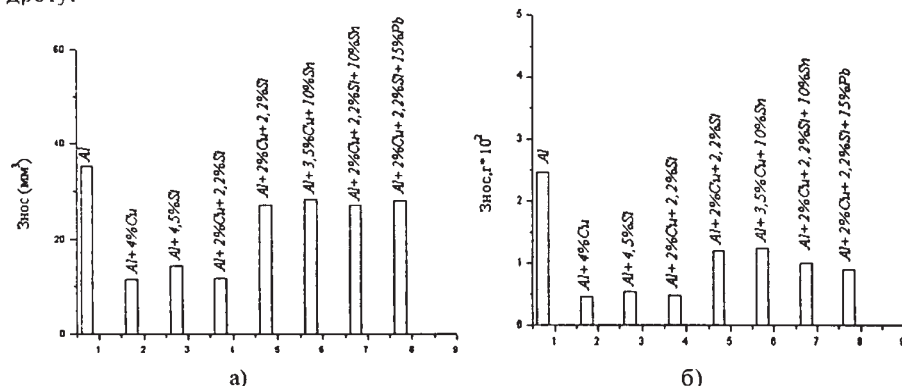


Рис. 5. Зношування матеріалів (а) та контактного дроту (б) при шляхах тертя $1 \cdot 10^5$ м та $2,5 \cdot 10^5$ м відповідно. а) Зношуваність досліджуваних матеріалів при терті по контактному мідному дроті за умов граничного змащування (шлях тертя $1 \cdot 10^5$ м). б) Гістограма зношування мідного дроту при терті у парі з вставками з досліджуваних матеріалів (шлях тертя $2,5 \cdot 10^5$ м)

У цьому випадку відсутні нарости алюмінію. Найвища зносостійкість при-таманна сплавам систем Al-Cu-, Al-Si і Al-Cu-Si. Дещо нижча зносостійкість цих

сплавів з добавками олова чи свинцю. Змащувальний ефект добавок свинцю та олова не проявляється, але суттєве значення мають оптимальні міцнісні властивості сплавів.

Література

1. Трофилів А.Н. Контактные вставки тонкоосеменников троллейбусов. – М.: Стройиздат, 1966. – 138 с.
2. Івнн К.В., Трофилів А.Н., Ангельс Г.Г. Тонкоосемен городского наземного транспорта. М.: Издательство литературы по строительству. 1965 – 262 с.
3. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия. 1979. – 640 с.
4. Чашечкина Ж.Ю., Орлов Д.Б. Антифрикционные алюминиево-свинцовые сплавы для подшипников скольжения// Трение и износ. – 1996, 17, №6. – С. 802-809.
5. Некоторые структурные особенности материалов на основе системы Zn-Pb и Al-Pb, полученных в условиях квазивесомости/ О.В. Абрамов, Ю.М. Гелфгат, С.И. Семин, М.З. Сорокин, Ж.Ю. Чашечкина// Физика и химия обработки материалов. – 1981, 3. – С. 47-52.
6. Буше П.А., Двоекина В.А., Торочников А.Н. Роль мягких структурных составляющих в антифрикционных сплавах// инженерно-физический журнал. – 1959, 11, №4. – С. 38-46.
7. Широков В.В., Василенко Ю.І. Зносотривкість перспективних матеріалів вставок струмознімачів міського електротранспорту. "Ефективність реалізації научного ресурсного і промислового потенціалу у сучасних умовах" (Тематическая подборка и Материалы Первой Промышленной международной научно-технической конференции, 19-23 февраля 2001 г., п.Славское, Львовской обл. – С. 130-132.

УДК 621.793.8, 669.268

В.В. Широков, д.т.н.; ст.н.с. Х.Б. Василів – ФМІ ім Г.В. Карпенка НАН України

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ДИФУЗІЙНИХ ПОКРИТЬ ЗІ СПОЛУК У МЕТАЛЕВИХ РОЗПЛАВАХ

Аналітично обґрунтовано та експериментально підтверджено доцільність застосування оксидів металів, як джерел дифузанта для отримання відповідних покриттів у розплавах на основі літію. Апробовано оксиди Cr_2O_3 , MoO_3 , W_2O_5 і підтверджено правомірність їх використання. Досліджено структуру, хімічний, фазовий склад та фізико-механічні властивості армко-заліза і сталей, хромованих у розплаві літію з оксиду хрому. На основі вивчення кінетики хромування у літії з різних джерел дифузанта встановлено, що застосування Cr_2O_3 дозволяє інтенсифікувати процес нанесення покриттів в 1,5-2,0 рази.

V.V. Shyrokov, Ch.B. Vasylyiv

Peculiarities of formation of diffusion coatings from compounds in metal melts

It is analytically shown and experimentally approved application metal oxides as the sources of a diffusant for metallisation in lithium. Structure, chemical and phase composition, mechanical and physical properties of chromized in Li- Cr_2O_3 steels are investigated. It is established that isothermal exposition of steel in lithium with Cr_2O_3 gives 1.5-2.0 fold increase in the coating thickness in comparison with process in Li with Cr.

Дифузійні покриття широко застосовуються для підвищення зносо- та корозійної стійкості металевих конструкційних матеріалів. Серед багатьох способів нанесення покриттів лише окремі забезпечують ефективний захист поверхонь виробів складної конфігурації та з внутрішніми порожнинами [1]. До останніх належить металізація у розплавах легкоплавких металів, зокрема, лужних [2]. Метод ґрунтується на явищі масопереносу розчинених у транспортному розплаві компонентів покриття до поверхні виробів і дозволяє отримувати різноманітні за хіміч-

ним складом дифузійні покриття. На даний час розроблено способи нанесення якісних покриттів на основі нікелю, бору, благородних металів та їх сплавів [2-5].

Перспективними компонентами дифузійних покриттів є перехідні тугоплавкі метали IV-VI груп. Вони характеризуються високою твердістю, зносо- та корозійною тривкістю у багатьох агресивних середовищах і забезпечують багатофункціональність виробів з покриттями. На жаль, попередні спроби нанесення хромових, вольфрамових, молібденових, ванадієвих покриттів у розплавах виявились малоефективними [2]. Це пов'язано з великими енерговитратами, значною температурою і тривалістю процесів. Вдосконаленням відповідних технологій можна було б усунути ці недоліки.

Мета даної роботи – підвищення ефективності способів дифузійної металізації, вибір джерел дифузантив, теоретичне обґрунтування хімічного складу технологічних середовищ та експериментальне підтвердження нанесенням відповідних покриттів.

Ефективність дифузійної металізації значною мірою залежить від розчинності дифузантив у транспортних розплавах та швидкості розчинення. Проаналізовано розчинності металів IV-VI груп у розплавах лужних металів і встановлено, що при 800-1500 К вони не перевищують 0,01 % мас, а час насичення розчинів становить десятки годин і суттєво залежить від температури. Розраховано термодинамічні параметри розчинення металів у Na та Li і показано, що процеси відбуваються з поглинанням енергії від 10 до 150 кДж/моль (рис. 1) [6]. Ці величини співмірні з енергіями міжатомного зв'язку у кристалічній ґратці металів, що розчиняються. Енергетичні затрати на переведення атомів металу-дифузанта із зв'язаного стану у розплав визначають температурно-часові параметри розчинення.

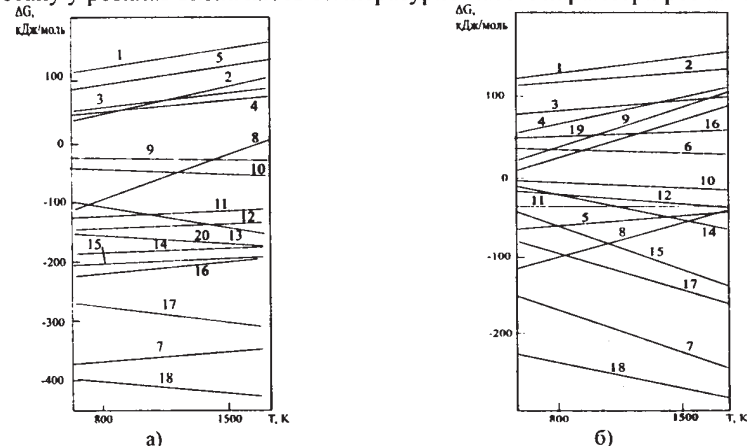


Рис. 1. Температурні залежності ізобарно-ізотермічних потенціалів розчинення металів: (1-Cr; 2-Mo; 3-Nb; 4-Fe; 5-Ti) у літії (а) та натрії (б) і відновлення металів з їх оксидів (6-TiO; 7-W₂O₃; 8-WO₃; 9-CoO; 10-NbO; 11-NiO; 12-FeO; 13-Ti₂O; 14-Fe₂O₃; 15-Cr₂O₃; 16-V₂O₅; 17-Nb₂O₅; 18-Fe₃O₄; 19-HfO₂; 20-MoO₃) літієм (а) і натрієм (б)

Відомо, що хімічні реакції відновлення металів з їх сполук можуть бути енергетично менш затратними. З метою визначення енергозатрат та імовірності протікання реакцій відновлення металів з їх оксидів, карбідів, нітридів та гідридів

у розплавах натрію і літію розраховано їх ізобарно-ізотермічні потенціали. Методу обчислень запозичено в [9]. Розрахунками підтверджено, що у температурному діапазоні 800-1500 К найменш енергозатратними є процеси відновлення металів з оксидів Nb₂O₅, Cr₂O₃, WO₃ – у натрії та з Nb₂O₅, NbO, MoO₂, Cr₂O₃, WO₃, VO, V₂O, HfO₂, TiO, Ti₂O – у літії з утворенням термодинамічно стабільних сполук Na₂O та Li₂O відповідно. На відміну від ендотермічного процесу розчинення чистих металів, їх відновлення літієм і натрієм зі сполук супроводжується виділенням від 50 до 400 кДж/моль теплоти (рис. 1). Дещо вищими є енерговитрати реакцій відновлення натрієм і літієм металів з їх гідридів. Ізобарно-ізотермічні потенціали реакцій відновлення металів з карбідів та нітридів, як правило, додатні, тому імовірність протікання таких процесів мала.

Швидкість розчинення дифузанта у розплаві тим вища, чим менша енергія активації його переходу в атомарний стан [10]. Зниження енергозатрат на цей перехід створює умови для інтенсифікації насичення транспортного розплаву дифузантом і процесу нанесення покриттів у цілому (рис. 2). Таким чином, застосування оксидів металів як джерел дифузанта перспективне для підвищення ефективності процесів дифузійної металізації у натрії та літії.

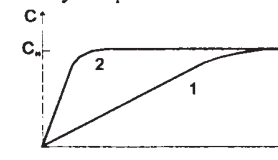


Рис. 2. Схема інтенсифікації процесу насичення транспортного розплаву дифузантом з різних джерел: 1 – з чистого металу; 2 – з оксиду металу

Проте, домішки кисню можуть підвищувати агресивність натрію щодо конструкційних матеріалів [8], тому застосування оксидів металів для нанесення покриттів у натрії недоцільне. Висока термодинамічна спорідненість літію до кисню (-598,5 кДж/моль [9]) обумовлює низьку активність останнього у розплаві, а отже і низьку корозійну агресивність літію щодо конструкційних матеріалів.

На основі теоретичних досліджень запропоновано використовувати оксиди Nb₂O₅, NbO, MoO₃, Cr₂O₃, WO₃, VO, V₂O, HfO₂, TiO, Ti₂O як джерела дифузанта для нанесення відповідних покриттів у літії.

З метою апробації альтернативних джерел дифузанта проводили ізотермічну витримку армо-заліза у розплавах Li-Cr₂O₃, Li-MoO₂, Li-W₂O₅ при 950°C протягом 10 год. Отримано хромові покриття товщиною 42 мкм, до складу якого входить твердий розчин хрому у залізі. Мікротвердість покриттів досягає 2,5 ГПа у зовнішньому шарі і плавно знижується до твердості матриці. Молібденування армо-заліза призводить до формування дифузійного шару, основною складовою якого є твердий розчин молібдену у фериті. Вольфрамові покриття на армо-залізі, отримані за даних температурно-часових умов у розплаві Li-W₂O₅, досягає 3 мкм. Таким чином, підтверджено правомірність застосування оксидів металів як джерел дифузанта для нанесення відповідних покриттів у літії. Оскільки хромові покриття широко використовуються у машинобудуванні для захисту матеріалів від зносу і корозії та розширення їх функціональних можливостей, їх вибрано об'єктом подальшого вивчення.

Досліджено кінетику формування, структуру та хімічний склад покриттів на армко-залізі та сталях 3, 45, У8, 08Х13Г14Н4, хромованих у літії. Як джерело дифузанта застосовували чистий хром та його оксид Cr_2O_3 .

Встановлено, що витримка армко-заліза і сталей у розплаві літій-хром при температурах 800-1100 °С навіть при тривалості процесу понад 25 год. дозволяє отримати покриття товщиною лише до 25-30 мкм. Структура покриттів – зерна, витягнуті у напрямку, перпендикулярному до поверхні. Мікротвердість покриттів максимальна у приповерхневій зоні товщиною до 10 мкм (2,5 ГПа для армко-заліза та 5-6 ГПа для вуглецевих та легованих сталей) і різко знижується у глибших шарах матеріалу (рис. 3,а).

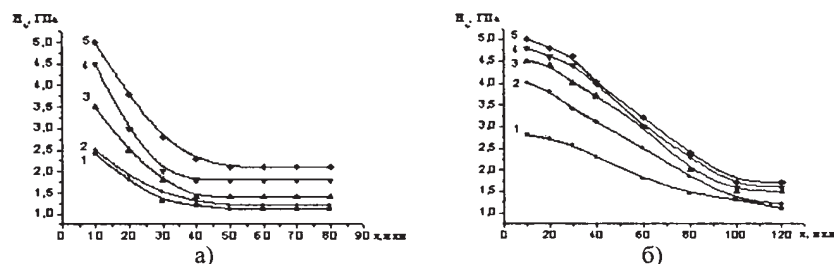


Рис. 3. Мікротвердість хромованих у розплаві Li-Cr (а) та Li-Cr₂O₃ (б) при 1000°С на протязі 25 год.: 1-армко-заліза; 2-ст.3; 3-стали 45; 4-У8; 5-08Х13Г14Н4

На основі порівняння фізико-механічних характеристик покриттів, нанесених у літії з хрому та його оксиду підтверджено ефективність використання останнього. Так, дифузійне насичення у середовищі Li-Cr₂O₃ вже при температурах 800-900 °С дозволяє отримати покриття, товщина яких у 2-4 рази вища, ніж при насиченні з розплаву Li-Cr (рис. 5). При підвищенні температури до 1000°С товщина дифузійного шару досягає 60-120 мкм залежно від тривалості процесу (від 10 до 25 год.). Подальше підвищення температури хромування (понад 1000°С) і його тривалості (понад 25 год.) несуттєво впливає на приріст товщини покриттів (рис. 5-6).

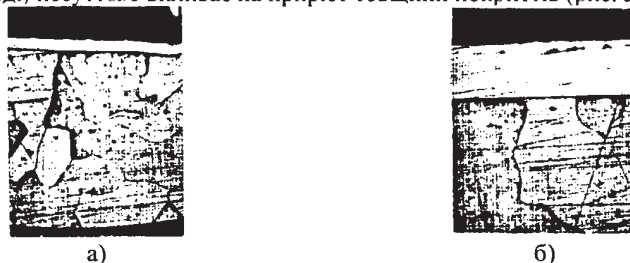


Рис. 4. Мікроструктури ст.3 після хромування у розплавах Li-Cr (а) та Li-Cr₂O₃ (б) (1000°С, 25 год.)

Мікротвердість зовнішніх шарів досягає 2,6 ГПа – на армко-залізі і 4-5 ГПа на сталях і плавно знижується з глибиною до твердості матриці (рис. 3,б). На основі рентгенографічного аналізу встановлено, що на армко-залізі формується однофазне покриття, що складається з твердого розчину хрому у фериті. У вуглецевих сталях відбувається взаємодія вуглецю з хромом з утворенням карбідів Cr_{23}C_6 ,

Cr_7C_3 , Cr_2C_3 , які локалізуються переважно у приповерхневих шарах покриттів. З відстанню від поверхні вміст карбідної фази знижується. Концентрація хрому максимальна у приповерхневих шарах покриттів, де досягає 60 мас % і плавно знижується з глибиною.

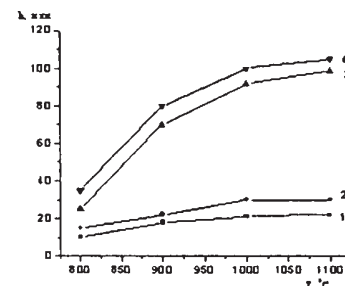


Рис. 5. Залежність товщини покриття на сталі У8 (кр. 1,3) та армко-залізі (кр. 2,4) від температури ізомермічної витримки у розплавах Li-Cr (криві 1,2) та Li-Cr₂O₃ (криві 3,4) (тривалість насичення 25 год.)

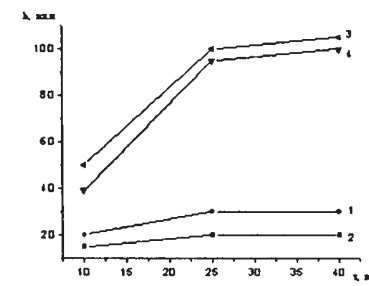


Рис. 6. Вплив тривалості ізомермічної витримки у розплавах Li-Cr (криві 1,2) та Li-Cr₂O₃ (криві 3,4) на товщину покриття на сталі У8 (кр.1,3) та армко-залізі (кр.2,4) (температура насичення 1000°С)

На основі порівняння кінетики формування покриттів у літії з різних джерел дифузанта встановлено, що при однакових температурних і часових умовах товщина покриттів, отриманих з Li-Cr₂O₃ у 2-5 разів більша, ніж з Li-Cr (рис. 5,6). Отже, застосування оксиду хрому підвищує ефективність процесу у 1,5-2 рази.

Таким чином, експериментально підтверджено доцільність застосування оксидів металів для отримання у розплаві літію покриттів на металах і сплавах.

Висновки

Аналітично обґрунтовано і експериментально підтверджено доцільність використання оксидів металів як альтернативних чистим металам джерел дифузанта для нанесення відповідних покриттів у розплаві літію.

Встановлено, що хромування армко-заліза і сталей з оксиду Cr_2O_3 дозволяє отримати рівномірні за товщиною якісні покриття з концентрацією хрому до 60 мас %. Фазовий склад покриттів – твердий розчин хрому та легуючих компонентів сталі у залізі та карбіди Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 , розташовані переважно у зовнішніх шарах.

На основі вивчення кінетики хромування з різних джерел дифузанта встановлено, що застосування Cr_2O_3 дозволяє інтенсифікувати процес нанесення покриттів у літії у 1,5-2 рази порівняно з металізацією з чистого металу.

Література

1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справ./ Под ред. Л.С. Ляховича. – М.: Металлургия, 1981. – 420 с.
2. Шатинский В.Ф., Збожняя О.М., Максимович Г.Г. Получение диффузионных покрытий у среде легкоплавких металлов. – К.: Наук. думка, 1976. – 202 с.
3. Широков В.В., Кішак М.І., Рудковський С.М., Арендар Л.А. Формування та властивості дифузійних покриттів на сталях, утворених боруванням у розплавах// ФХММ. – 1999, №2. – С. 86-91.

4. Широков В., Рудковський С. Особливості формування, властивості та технологічні аспекти нанесення дифузійних покриттів на основі паладію// Матеріали V Міжнародної конференції-виставки "Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів" (Корозія-2000). – Львів: ФМІ НАН України. – 2000, т.1. – С. 345-350.

5. Максимович Г.Г., Шатинський В.Ф., Гойхман М.С. Диффузійні покриття драгоцінними металами. – К.: Наук. думка, 1978. – 168 с.

6. Баландин Ю.Ф., Марков В.Г. Конструкционные материалы для установок с жидкотеплоносителями. – М.: Судпромгиз, 1961. – 207 с.

7. Pashechko M., Vasylyv Ch. Solubility of Metals in Low-melting Melts// Metallkunde. – 1997, №6. – Р. 484-488.

8. Бессоровайный Н.М., Нолтуховский А.Г. Конструкционные материалы и жидкотеплоносители. – М.: Атомиздат, 1983. – 164 с.

9. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свифт Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. – Л.: Химия, 1977. – 390 с.

10. Никитин В.И. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. – М.: Атомиздат, 1967. – 442 с.

УДК 621.891+621.793.4

Доц. О.В. Манько, к.т.н.; асист. А.Є. Стецько;

проф. О.П. Стецьків, д.т.н.; П.Є. Гнатюк – Українська академія друкарства

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ДИФУЗІЙНОГО ШАРУ НА ВИСОКОВУГЛЕЦЕВІЙ СТАЛІ У 10 ПІСЛЯ КЗО

Містяться результати металографічних досліджень дифузійних композиційних шарів, отриманих на високовуглецевій сталі У10 шляхом комбінованої міцніючої обробки (КЗО): дифузійне хромування з попереднім хімічним нікелькобальтфосфорним покриттям. КЗО здійснювалось при зміні параметрів рецептури хімічного покриття з метою вивчення змін у структурі композиційного дифузійного шару.

Details of forming of compositional layers on the high-carbon steel 10 after diversified hardening

Contains the results of metallographies researches and of microhardness's ones of the structures of compositional layers. That ones were formed by hardening processing (chemical Ni-Co-P surface + chromium plating) on the high-carbon steel. The hardening process was varying by change of chemical surface parameters.

У поліграфічному машинобудуванні існує ряд деталей, котрі працюють в умовах тертя (часто у реверсивному режимі) і їх відносять до класу так званих швидкозношуваних деталей з огляду на високу швидкість взаємного переміщення деталей пар тертя та великі значення контактних тисків. Виходячи з цього, гострою є проблема зміцнення поверхневих шарів пар тертя. Традиційні технології, такі як хіміко-термічна обробка (ХТО) чи поверхнева пластична деформація (ППД) (особливо остання) вже вичерпали свої можливості. Тому останнім часом для отримання зміцнених шарів підвищеної міцності та більшого експлуатаційного ресурсу використовують різного роду комбіновані зміцнюючі обробки (КЗО), метою яких є отримання поверхневих шарів гетерогенної (композиційної) будови.

На кафедрі технології матеріалів та поліграфічного машинобудування Української академії друкарства було розроблено КЗО, що полягала у дифузійному хромуванні середньовуглецевих сталей ($T = 1050^\circ\text{C}$, $\tau = 7$ год.) з попереднім нікелькобальтфосфорним покриттям. У результаті хромування при $T = 1050^\circ\text{C}$ при витримці $\tau = 7$ год. отримано покриття такої будови (рис. 1): зовнішня композиційна зона 1, яка складається з стовпчастих зерен карбіду хрому (Cr_7C_3 та

Cr_{23}C_6) (тверда фаза) та матриці (м'яка фаза) – твердого розчину хрому з товщиною 70 мкм; гомогенна зона 2 твердого розчину хрому в α -залізі товщиною 20 – 30 мкм; евтектична зона 3 товщиною 5 – 20 мкм; знеуглечена зона 4 товщиною до 250 мкм і серцевина.

Результатом застосування даної технології КЗО було зростання ресурсу пари тертя, яка працює в умовах реверсивного тертя при питомому тиску $P = 5$ МПа, куті реверсу $\gamma = 65^\circ$ та частоті циклів $n = 2,65$ ц/хв до 10 млн. ц. при повному зношенні композиційної зони. Аналогічні пари тертя, які традиційно використовуються у поліграфічному машинобудуванні (матеріал "сталь – бронза") при аналогічних режимах тертя мають ресурс – до 800 тис. ц.

Недоліками даної технології були: 1 – значна товщина знеуглеченої зони, через що при значних контактних тисках могло реалізуватись просідання зміцненого шару і у результаті – зростання лінійного зносу; 2 – відносно невелика товщина зовнішньої композиційної зони 1 ($\Delta = 70$ мкм), що підвищує ймовірність просідання зміцненого шару; 3 – значна шорсткість фізичної поверхні ($R_a = 5$ мкм), що вимагає введення додаткової фінішної операції механічної обробки. (У нашому випадку – це було ППД у згладжуючому режимі).

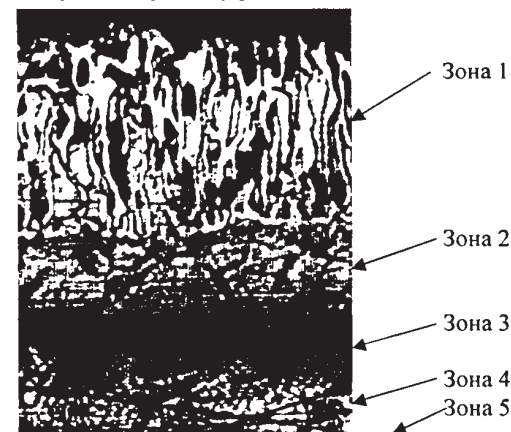


Рис. 1. Будова дифузійного шару на сталі 45 після комбінованої зміцнюючої обробки

У результаті даних недоліків на пізніх стадіях зношення, як правило, реалізується ударно-абразивний вид зношення, який пришвидшує наближення катастрофічного періоду зношення.

З метою усунення даних недоліків було запропоновано такі зміни у технології зміцнення.

1. Ізотермічну витримку при $T = 800^\circ\text{C}$ з часом витримки $\tau = 1$ год. Це забезпечує утворення товстішої (до $\Delta = 200 \dots 250$ мкм) первинної зони твердого розчину хрому в α -залізі. Згодом, при існуючому механізмі формування дифузійного шару дана зона розділиться на композиційну зону 1 та гомогенну зону 2 твердого розчину хрому в α -залізі.

2. Для зміцнення було обрано високовуглецеву сталь У 10, як таку, що містить більше вуглецю, що дозволить, по-перше, отримати щільнішу колонію кар-