

Металлургия и материаловедение

УДК 621.9.025.7

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ ИЗ КАРБИДА НИОБИЯ НА ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ПОДЛОЖКАХ

А.Н. Белов

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Представлен метод нанесения карбида ниобия на инструментальные твердосплавные подложки из парогазовой фазы. Коротко рассмотрены методы, которые применялись для исследования структуры и свойств покрытия из карбида ниобия. Представлены микрофотографии поверхности покрытия с различным увеличением, а также фотографии поперечных шлифов покрытия на твердосплавной подложке. Даны результаты исследования влияния компонентов парогазовой среды на микротвердость и параметр решетки покрытия, а также графические зависимости микротвердости и параметров решетки от соотношения компонентов газовой фазы.

Ключевые слова: покрытие, карбид ниобия, твердосплавная подложка, поперечный шлиф, микроструктура покрытия.

Нанесение карбида ниобия осуществлялось на экспериментальной установке методом CVD (осаждение из газовой фазы) при пониженном давлении. Суть метода состоит в том, что парогазовая смесь, содержащая пары летучих соединений металлов, чаще хлориды, и углеродсодержащий газ, пропускаются над образцами, нагретыми до температуры 900÷1000 °С. В реакционном объеме происходит реакция восстановления и диспропорционирования хлоридов, в результате чего выделяется металл. Выделившийся металл, взаимодействуя с углеродом, образует карбид [1].

Исходными компонентами для реакции осаждения карбида ниобия являлись пентахлорид ниобия ($NbCl_5$) и метан (CH_4).

Термодинамическим анализом установлено, что наиболее вероятной является реакция



Для исследования структуры и свойств покрытий из карбида ниобия применялись металлографический, электронно-микроскопический, дюрOMETрический, рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализы.

Металлографический анализ покрытий NbC проводился на световых микроскопах МИМ-7 и ММВ на поперечных и косых шлифах, а также с поверхности образцов. Для приготовления поперечного шлифа образец заливался быстро-

твердеющей пластмассой «Протакрил», затем снимался слой покрытия на алмазном круге вручную.

Поверхность шлифа доводилась на стекле с алмазной пастой различной зернистости. После доводки на стекле шлифы полировались на фотобумаге с нанесенной на ее обратную сторону алмазной пастой.

Подготовленные таким образом шлифы промывались ацетоном и спиртом и просушивались обеззоленной фильтровальной бумагой.

Для выявления микроструктуры покрытия и переходной зоны между покрытием и основой шлифы подвергались травлению в различных реактивах: кипящем 3%-м растворе перекиси водорода, растворе «Муροками», смеси плавиковой и азотной кислот и в «царской водке».

Изучение тонкой структуры покрытия и диффузионной зоны проводилось на электронном микроскопе ЭММА с помощью серебряно-угольных реплик, получаемых с подготовленных указанным способом шлифов. Образцы из твердых сплавов ВК-8, Т15К6 и Т15К4, покрытые карбидом ниобия, подвергались предварительному осмотру с помощью лупы Бринеля.

В большинстве случаев покрытие имело светло-коричневый цвет с металлическим блеском. Микроструктура поверхности покрытия на твердом сплаве ВК8 показана на рис. 1. Структура покрытия мелкозернистая, размер зерна изменяется в пределах 0,5–1,0 мкм.

Микроструктура NbC , полученная на электронном микроскопе, представлена на рис. 2.

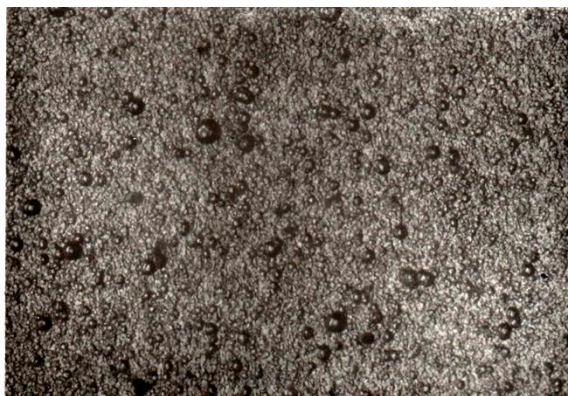


Рис. 1. Микроструктура поверхности карбида ниобия. X 1000

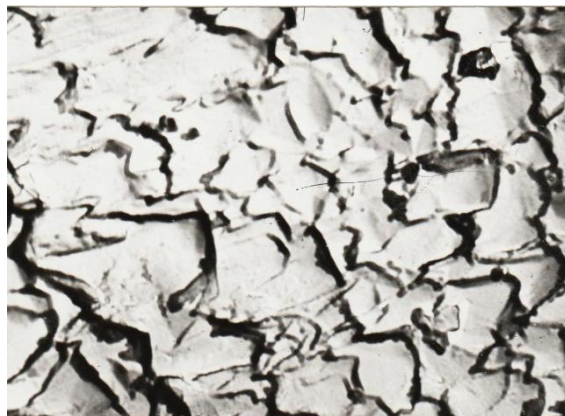


Рис. 2. Микроструктура поверхности карбида ниобия. X 15000

При большом увеличении на поверхности покрытия наблюдается характерная ступенчатая структура. Отметим, что покрытие достаточно плотное, пор практически нет.

Поперечный шлиф твердосплавного образца из ВК8 с покрытием представлен на рис. 3.

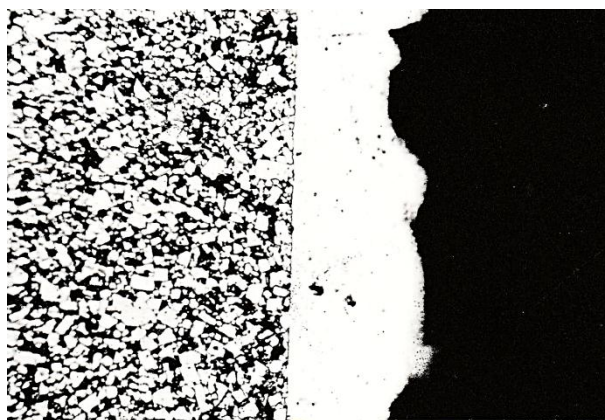


Рис. 3. Поперечное сечение покрытия на твердосплавной подложке ВК8 Х1400

На микрофотографии отчетливо виден слой покрытия, твердосплавная подложка и четкая граница раздела покрытия и основы.

Практический интерес представляет изучение микротвердости карбида ниобия, нанесенного на твердосплавную подложку.

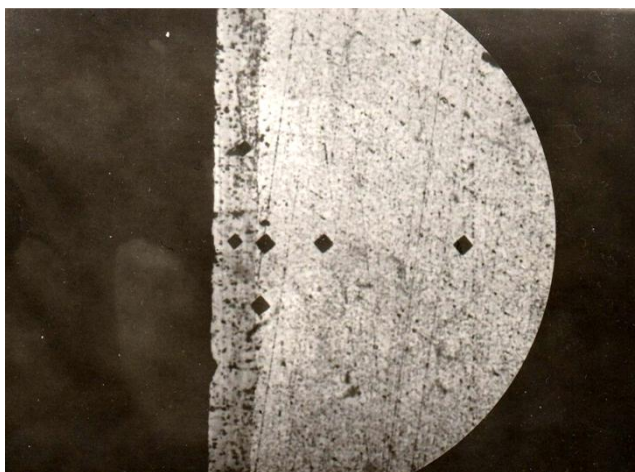


Рис. 4. Поперечное сечение покрытия на твердосплавной подложке ВК8 Х440

Карбид ниобия является соединением переменного состава, имеющим широкую область гомогенности, в пределах которой изменяются свойства, в том числе и такие, как микротвердость и параметр решетки. Проведенные исследования покрытия NbC , полученные при различных режимах осаждения, показали, что его микротвердость изменяется в широких пределах. На рис. 4 в качестве иллюстрации к исследованиям микротвердости дано поперечное сечение покрытия на твердосплавной подложке с отпечатками уколов.

Исследованиям на микротвердость подвергались образцы с покрытием, полученные при постоянном расходе пентахлорида ниобия ($NbCl_5$), равном 10 г/ч, различном расходе метана – от 0,4 до 2,0 л/ч и соответственно различном соотношении компонентов в газовой среде [2].

Соотношение компонентов $CH_4/NbCl_5$ изменялась от 0,5 до 2,5. Установленная зависимость микротвердости и параметра решетки покрытия карбида ниобия от соотношения компонентов парогазовой смеси иллюстрируется на рис. 5.

С ростом соотношения $CH_4/NbCl_5$ от 0,5 до 2,5 микротвердость карбида ниобия непрерывно уменьшается от 320 до 170 МПа.

С изменением микротвердости и состава карбида меняется и параметр кристаллической решетки. Изучались образцы с различной микротвердостью – от 170 до 296 МПа.

Параметр решетки определялся рентгенографически в камере РКЭ с использованием медного излучения с точностью $\pm 0,001 \text{ \AA}$.

Как показали измерения параметра решетки, с увеличением соотношения $CH_4/NbCl_5$ параметр решетки возрастает.

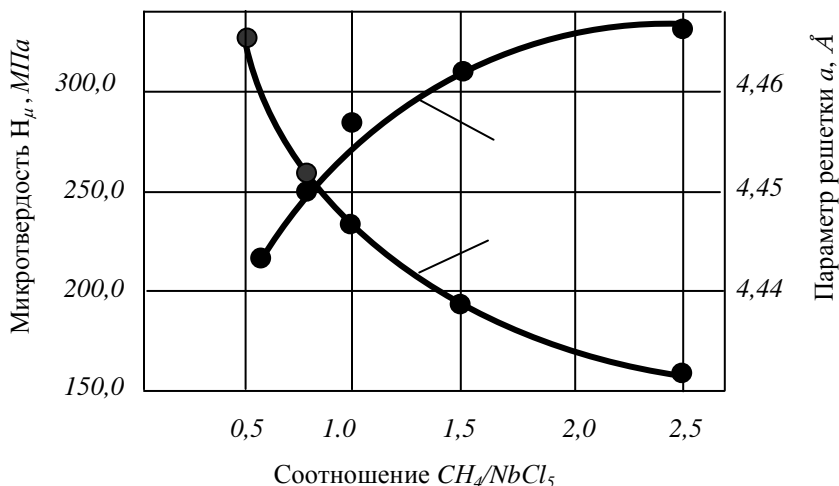


Рис. 5. Зависимость микротвердости и параметра решетки карбида ниобия от соотношения $CH_4/NbCl_5$:

1 – параметр решетки; 2 – микротвердость

Важным технологическим параметром наряду с микротвердостью и параметром решетки является фазовый состав покрытия.

Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что состав покрытия в целом однофазный и представляет собой монокарбид ниобия. Однако необходимо отметить, что в некоторых случаях при отклонениях от стандартных условий осаждения отмечались следы Nb_2C и Nb . Это говорит о том, что получение однофазного покрытия возможно лишь в узких пределах концентрации газовой смеси. При этом необходимо точно выдерживать и тщательно контролировать расходы метана и пентахлорида ниобия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Белов А.Н. Исследование технологических показателей процесса обработки титановых сплавов твердосплавными резцами с покрытием NbC: автореферат дисс. ... канд. техн. наук: 05.02.08 / Куйбышев: Куйбыш. политехн. ин-т, 1979. – 16 с.
2. Белов А.Н. Исследование характера износа инструмента с покрытием NbC // Актуальные проблемы автотранспортного комплекса: Межвуз. сб. науч. статей. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2015. – С. 3–10.

Статья поступила в редакцию 25 марта 2016 г.

RESEARCH OF NIOBIUM CARBIDE COVERINGS STRUCTURE AND CHARACTERISTICS ON HARD ALLOYED BASES

A.N. Belov

Samara State Technical University
224, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

The method of niobium carbide covering on hard-alloyed tool bases from a steam-gas phase is presented. The method, which have been used for investigations of niobium carbide coverings structure and characteristics, are briefly examined. The microphotographs of the covering surfaces with various enlargement as well as the photographs of the transverse grinds for coverings on the hard-alloyed base are introduced. The investigations results of steam-gas medium influence on micro hardness and a parameter of a covering grating are given as well as graphic dependence of micro hardness and the grating parameters on proportion of gas phase components.

Keywords: *covering, niobium carbide, hard-alloyed base, transverse grind, covering's microstructure.*

УДК 620.197

АНАЛИЗ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ СТАЛЬНЫХ И МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Н.Г. Кац

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Рассмотрены вопросы электрохимического исследования стальных металлических и магниевых сплавов. Для проведения исследований использовался потенциостат марки ИРС-рО. Представлены поляризационные характеристики стальных сплавов и магниевых протекторных сплавов, которые могут быть использованы для защиты нефтяных резервуаров от коррозионного разрушения. Проведен анализ поляризационных данных с целью выявления возможности применения магниевых сплавов в качестве протекторной защиты в зависимости от концентрации раствора, в котором они используются. Показано, что стальные сплавы, из которой сделано днище резервуара, и магниевый сплав, служащий для защиты днища от коррозионного разрушения, имеют похожие коррозионные поляризационные характеристики при низком и высоком содержании солей в подтоварных водах. Сделан вывод о возможности их использования в тех или иных условиях.

Ключевые слова: *потенциостат, протекторная защита, стальное днище, магниевый протектор, поляризационные кривые, анализ поляризационных кривых.*

Поляризационные исследования позволяют произвести расчеты скорости коррозии не только для простых коррозионных систем, но и для случаев сложной коррозии металлов. Для этого необходимо определить положение опытных анодных и катодных кривых, т. е. построить зависимость потенциала в функции тока (плотности тока). Такие кривые впервые предложил использовать Эванс [1].

Для построения поляризационных кривых используются приборы, называемые потенциостатами, которые автоматически устанавливают постоянство заданного электродного потенциала или запрограммированные изменения потенциалов во времени. Потенциостаты обеспечивают:

- 1) поддержание определенной величины потенциала исследуемого электрода;
- 2) изменение потенциала электрода ступенчато и по линейному закону с различной скоростью;
- 3) поддержание величины тока поляризации в заданных пределах.

Нами были проведены потенциостатические исследования металлических образцов, изготовленных из стали Ст 3 и сплава магния, цинка, алюминия и примесей пассиваторов, таких как медь, никель титан и т. д. [2]. Для проведения исследований использовался потенциостат марки ИРС-Pro, укомплектованный трехэлектродной ячейкой марки ЯСЭ-3. В качестве агрессивных сред использовались подтоварные воды различной минерализации – 5, 30, 80 и 200 г/л. Такое содержание солей определяется степенью минерали-

зации современных подтоварных вод, находящихся в резервуарном парке [3].

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1. Из графика видно, что с ростом потенциала поляризации наблюдается явный рост силы тока. Это свидетельствует о том, что процесс разрушения металлов протекает с участием реакции перенапряжения ионизации кислорода. Для кислых растворов такой реакцией является образование молекулярного иона кислорода, а для щелочных сред – образование перегидроксил-иона.

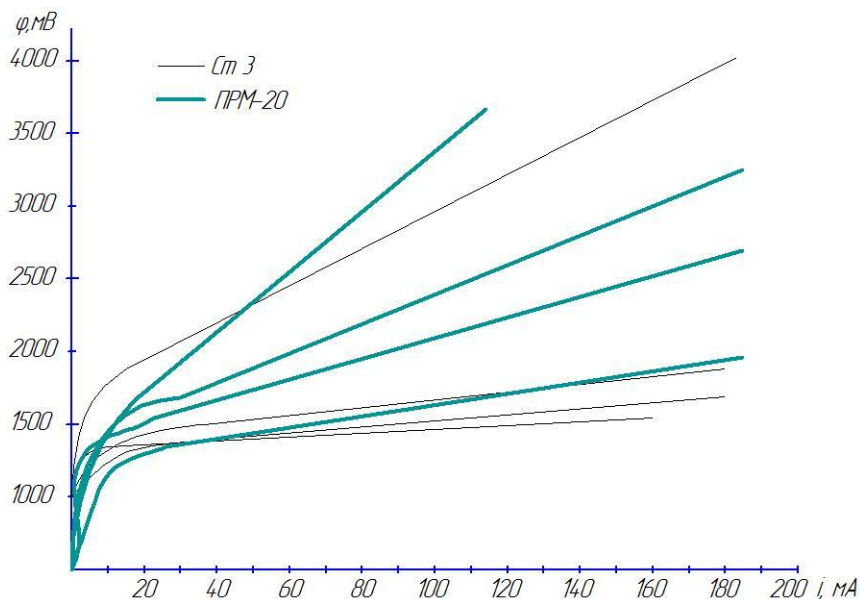


Рис. 1. Поляризационные кривые для стальных и магниевых сплавов.
Концентрация раствора: 1 – 5 г/л, 2 – 30 г/л, 3 – 80 г/л, 4 – 200 г/л

Из представленного графика видно, что при силе тока 40 мА для концентрации раствора 5 и 200 г/л значения потенциалов как для стальных, так и для протекторных сплавов одинаковы. В то же время при концентрации раствора от 30 до 80 г/л это значение резко изменяется: так, при концентрации 30 г/л для стальных образцов $\varphi = 1400$ мВ, а для протекторных сплавов $\varphi = 1800$ мВ. При концентрации 80 г/л для стальных образцов $\varphi = 1300$ мВ, а для магниевых сплавов $\varphi = 1600$ мВ. И в том, и в другом случае $\Delta\varphi = 300 - 400$ мВ. С ростом силы тока эта закономерность становится более очевидной.

Для более глубокого анализа был проведен анализ представленных данных на рис. 1 и построены графики зависимости потенциала поляризации от концентрации раствора при силе тока 120 мА (рис. 2) и 40 мА (рис. 3).

Из представленных данных видно, что при низких концентрациях раствора активность ионов еще не очень велика и металл не успевает обмениваться электронами, т. е. скорость коррозии металла незначительна. При высоких концентрациях раствора металлы поляризуются, скорость их растворения высока и наступает процесс саморастворения. В области концентраций от 30 до 80 г/л происходят коррозионные процессы по обмену ионами, замещающая их в кристаллической решетке металла. При этом более отрица-

тальный металл растворяется сильнее $\Delta\varphi = 300$ мВ, а более положительный слабее $\Delta\varphi = 400$ мВ.

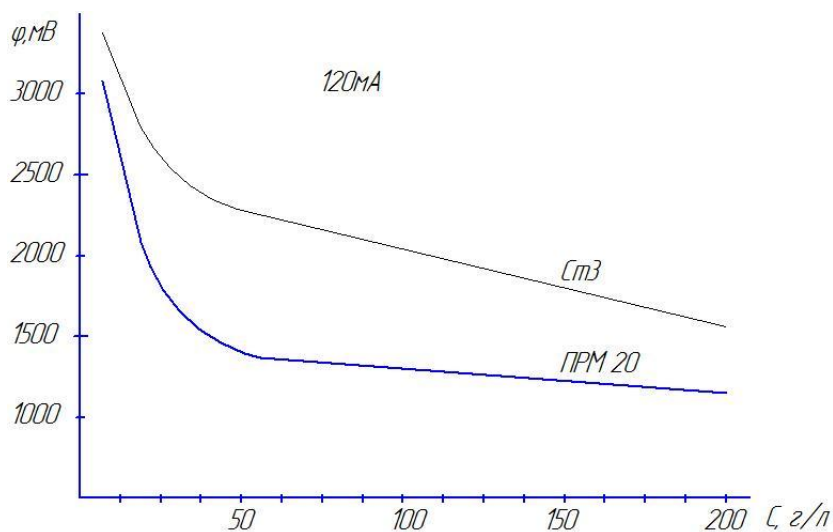


Рис. 2. Зависимость потенциала поляризации от концентрации раствора для металлических образцов при силе тока 120 мА

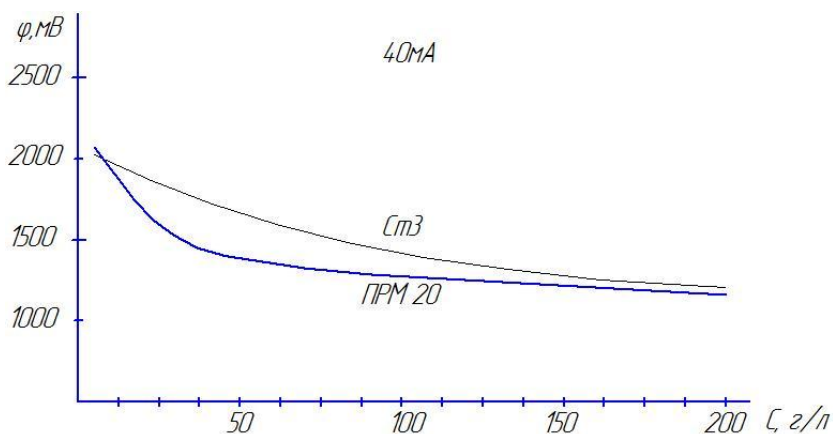


Рис. 3. Зависимость потенциала поляризации от концентрации раствора для металлических образцов при силе тока 40 мА

На рис. 3 представлены такие же данные, но при силе тока 40 мА. Представленные данные подтверждают сделанные ранее выводы. Можно с уверенностью сказать, что при концентрации раствора 200 г/л применение протекторной защиты нецелесообразно, равно как и при 5 г/л. Отличие заключается в том, что при сильной концентрации раствора магниевый сплав растворяется намного сильнее. В области концентраций от 30 до 80 г/л эффективность протекторной защиты велика, т. к. стальной сплав корродирует намного медленнее, чем магниевый, и их совместное использование может быть эффективным.

Для защиты от коррозии при высоких концентрациях раствора лучше всего использовать менее электроотрицательные сплавы, например сплавы

из вторичного алюминия [3–5], что подтверждается практическими данными, представленными в указанной работе.

Выводы

1. Представлены потенциостатические данные металлических материалов, используемых в водных растворах различной минерализации.

2. Проведен анализ полученных потенциостатических поляризационных данных с целью выявления возможности совместного использования исследованных образцов как гальванической пары.

3. Показано, что высокая концентрация раствора приводит к саморастворению металлических сплавов и неэффективности их контакта с целью защиты стали от коррозии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Васильев С.В., Кац Н.Г., Парфенова С.Н., Живаева В.В., Доровских И.В. Общая характеристика и свойства подтоварных вод // ВНИИОЭНГ. Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2011. – № 12. – С. 41–42.
2. Сулин В.А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. – Л.: Химия, 1946. – С. 40–41.
3. Кац Н.Г., Коноваленко Д.В., Васильев С.В. Анализ разрушений магниевых протекторных сплавов // Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. Технические науки. – 2015. – № 4(48). – С. 130–134.
4. Кобылин С.Б., Коноваленко Д.В., Кац Н.Г. Модель распределения потенциала в резервуаре с протектором // Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. Технические науки. – 2015. – № 1(45). – С. 185–188.
5. Кац Н.Г., Васильев С.В. Эффективность протекторных сплавов // Сборник научных трудов Международной научно-практической конференции «Современное общество, образование и наука». Россия, Тамбов, 30 июня 2014. Ч. 6.

Статья поступила в редакцию 4 марта 2016 г.

ANALYSIS OF THE STEEL AND MAGNESIUM ALLOYS POTENTIOSTATIC CURVES

N.G. Katz

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

The aspects of steel and magnesium alloys electrochemical researches are considered. IPC-Pro potentiostat was used. Polarization curves used to oil reservoirs corrosion protection are presented. The polarization curves analysis was offered. The use of the magnesium alloys as protectors in various concentrations is discovered. As is determined steel and magnesium alloys have similar polarization characteristics at low and high salt concentrations. A conclusion of using these alloys possibility in different conditions is drawn.

Keywords: *potentiostat, sacrificial protection, steel and magnesium bottom tread polarization curves.*

Nikolay G. Katz (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.