

PACSnumbers: 62.20.mj, 62.20.Qp, 68.55.Ln, 68.55.Nq, 73.20.At, 81.65.Lp, 82.80.Pv

## Електронна будова та мікротвердість карбідних покриттів Ti, V, Cr на сталі У10А

Я. В. Заулічний, В. Г. Хижняк, Н. С. Лазарев, О. В. Хижняк

Національний технічний університет України «КПІ»,  
просп. Перемоги, 37,  
03056 Київ, Україна

Покриття на сталі У10А, одержані з трикомпонентних насичувальних сумішей за участю Ti, V, Cr, з максимальною мікротвердістю і товщиною, які були оптимізовані методом симплексних ґратниць Шеффе, було досліджено методом м'якої рентгенівської спектроскопії. Досліджено міжатоому взаємодію по товщині покриттів типу TiC і (Ti,V,Cr)C на сталі У10А. Показано, що максимальна кількість вуглецю в покриттях типу TiC і (Ti,V,Cr)C знаходиться відповідно в зовнішніх і центральних зонах. Зниження кількості вуглецю в покритті (Ti,V,Cr)C, в порівнянні з покриттям TiC, знаходить відображення в істотному звуженні  $TiL_{\alpha}$ -смуг в області енергій *spd*-гібридних зв'язків. Взаємодія титану і заліза в центральних і внутрішніх зонах карбідного шару відображається в  $TiL_{\alpha}$ -смугах. Крім того, невеликі відмінності в положеннях довгохвильового контуру  $СК_{\alpha}$ -смуг від поверхні і внутрішньої зони покриття (Ti,V,Cr)C пов'язані з невеликим зменшенням вмісту вуглецю в цій зоні в порівнянні з поверхнею. При цьому слід зазначити, що вміст вуглецю у внутрішніх зонах покриття (Ti,V,Cr)C у порівнянні з поверхневою і центральною зонами, як і для покриття TiC, виявляється мінімальним. У центральних і внутрішніх зонах покриттів формуються зв'язки Ti-Fe-C, що проявляється в приферміївському напльві  $TiL_{\alpha}$ - і  $СК_{\alpha}$ -смуг. Ці ефекти проявляють себе навіть в разі зведення всіх  $СК_{\alpha}$ -смуг в однаковій інтенсивності. При переході до центральних і внутрішніх зон карбідного покриття вста-

Corresponding author: Yaroslav Vasylyovych Zaulychny  
E-mail: zaulychnyy@ukr.net

National Technical University of Ukraine 'KPI',  
37 Peremogy Ave., 03056 Kyiv, Ukraine

Please cite this article as: Ya. V. Zaulychny, V. H. Khyzhniak, N. S. Lazarev, and O. V. Khyzhniak, Electronic Structure and Microhardness of Ti, V, Cr Carbide Coatings on Steel U10A, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 4: 531–544 (2016) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.38.04.0531.

новлено збільшення інтенсивності  $СК_{\alpha}$ -смуг в приферміївській області, що приводить до їх розширення до 0,6 еВ. Встановлено, що зміна мікротвердості, мікрокрихкості по товщині покриттів добре узгоджується з рівнем міжатомової взаємодії в різних зонах карбідних фаз.

**Ключові слова:** покриття, мікротвердість, карбіди, рентгеноструктурний аналіз, м'яка рентгенівська спектроскопія.

Покриття на сталі У10А, полученные из трёхкомпонентных насыщающих смесей с участием Ti, V, Cr, с максимальной микротвёрдостью и толщиной, оптимизированные методом симплексных решёток Шеффе, были исследованы методом мягкой рентгеновской спектроскопии. Исследовано межатомное взаимодействие по толщине покрытий типа TiC и (Ti,V,Cr)C на стали У10А. Показано, что максимальное количество углерода в покрытиях типа TiC и (Ti,V,Cr)C находится соответственно во внешних и центральных зонах. Снижение количества углерода в покрытии (Ti,V,Cr)C, в сравнении с покрытием TiC, находит отображение в существенном сужении  $TiL_{\alpha}$ -полос в области энергий *spd*-гибридных связей. Взаимодействие титана и железа в центральных и внутренних зонах карбидного слоя отображается в  $TiL_{\alpha}$ -полосах. Кроме того, небольшие различия в положениях длинноволнового контура  $СК_{\alpha}$ -полос от поверхности и внутренней зоны покрытия (Ti,V,Cr)C связаны с небольшим уменьшением содержания углерода в этой зоне по сравнению с поверхностью. При этом следует отметить, что содержание углерода во внутренних зонах покрытия (Ti,V,Cr)C по сравнению с поверхностной и центральной зонами, как и для покрытия TiC, оказывается минимальным. В центральных и внутренних зонах покрытий формируются связи Ti-Fe-C, что проявляется в прифермитовском наплыве  $TiL_{\alpha}$ - и  $СК_{\alpha}$ -полос. Эти эффекты проявляют себя даже в случае сведения всех  $СК_{\alpha}$ -полос в одинаковой интенсивности. При переходе к центральным и внутренним зонам карбидного покрытия установлено увеличение интенсивности  $СК_{\alpha}$ -полос в прифермитовской области, что приводит к их расширению до 0,6 эВ. Установлено, что изменение микротвёрдости, микрокрихкости по толщине покрытий хорошо согласуется с уровнем межатомного взаимодействия в разных зонах карбидных фаз.

**Ключевые слова:** покрытия, микротвёрдость, карбиды, рентгеноструктурный анализ, мягкая рентгеновская спектроскопия.

The coatings on the steel U10A with maximums of thickness and microhardness derived from ternary saturating blends involving Ti, V, Cr and optimized by means of the Scheffe simplex are studied by the methods of metallographic analysis and soft X-ray spectroscopy. As shown, the concentration of carbon in TiC and (Ti,V,Cr)C coatings is maximal in the internal and central zones, respectively. Interaction of titanium and iron in the central and inner regions of the carbide layer is shown in  $TiL_{\alpha}$ -bands. Furthermore, small differences in the positions of the longwave contour of  $СК_{\alpha}$ -bands from the surface and inner area of coverage (Ti,V,Cr)C are associated with a small decrease in the carbon content in this area in comparison with the surface. It should be noted that the carbon content in the interior coverage areas (Ti,V,Cr)C compared to the surface and central zones as well as for TiC coat-

ing is minimal. The decrease of carbon amount in (Ti,V,Cr)C coating as compared with TiC coating is reflected in the considerable narrowing of  $TiL_{\alpha}$ -bands in energy band of  $spd$ -hybrid bonds. As shown, the near-Fermi overlap of  $TiL_{\alpha}$ - and  $CK_{\alpha}$ -bands, the Ti-Fe-C bonds are formed in the central and internal zones of coatings. The changes of microhardness, microbrittleness, and microstrength with the thickness of coatings conform to the level of interatomic interaction in different carbide phase zones.

**Key words:** coatings, microhardness, carbides, X-ray analysis, soft X-ray spectroscopy.

(Отримано 15 березня 2016 р.; остаточн. варіант — 8 квітня 2016 р.)

## 1. ВСТУП

При вирішенні проблем підвищення надійності та довговічності деталей машин, інструментів, оснастки велике значення мають пошук та розробка нових захисних покриттів. Вони дозволяють підвищити термін служби виробів, продуктивність праці, скоротити витрати металу на запасні частини, знизити простої обладнання, підвищити економію енергетичних ресурсів [1–3]. В теперішній час існує велика кількість способів нанесення покриттів туготопких сполук на поверхні сталей та твердих стопів: це роботи останні років, в яких викладені результати досліджень хромування сталей порошковим методом з метою підвищення зносо- та корозійності [4]; одержання шарів карбіду титана TiC з високою пористістю для використання в медицині [5]; формування методом фізичного осадження з газової фази шарів на основі багатокомпонентних нітридів перехідних металів [6, 7]; дифузійного борування сталей [8, 9]; дифузійної металізації азотованих інструментальних сталей, твердих стопів, металізація стопів з попередньо нанесеними карбідними шарами [10, 11].

Слід зауважити, що виробничий досвід показав доцільність використання в якості покриттів на твердих стопах карбідів, нітридів перехідних металів 4–6 груп періодичної системи. В першу чергу це покриття на основі карбіду та нітриду титана TiC, TiN [12, 13], для яких є типовим цілий комплекс властивостей: висока мікротвердість та корозійна стійкість, низький коефіцієнт тертя зі сталлю, значні бар'єрні властивості композиції шарів TiC, TiN.

Перспективним і практично не розробленим напрямком в ХТО є одержання на поверхні сталей і твердих стопів покриттів після двох-, трьох-компонентного насичення. Слід передбачити і припустити, що одержані таким чином покриття будуть поєднувати і в багатьох випадках підсилювати позитивні властивості покриттів після однокомпонентного насичення. В теперішній час відомі покриття за участю кількох металів на основі нітридів: (AlCrMoSiTi)N або

(Ti,Al,Cr,Zr,Nb)N [6, 7]. Подібні, так звані високоентропійні, сплави, які містять кілька компонентів, мають максимально високу ентропію змішування і, як наслідок, мінімальну Гіббсову енергію [14]. Останнє визначає стабільність структури і високі експлуатаційні властивості таких речовин.

Відповідно до сучасних уявлень відомі основні особливості високоентропійних стопів, які в деякій мірі можуть бути реалізовані в покритті (Ti,V,Cr)C: 1) висока енергія змішування; 2) викривлення кристалічної ґратниці; 3) сповільнена дифузія; 4) ефект перемішування.

В карбідних покриттях основний вплив на зниження вільної енергії має підвищення ентропії за рахунок розупорядкування кристалічної ґратниці, внаслідок заміщення атомів титану ванадієм та хромом і, як наслідок, спотворення кристалічної ґратниці.

Одною із причин високої твердості карбідів є утворення локалізованих по напрямках ковалентних Me–C-, C–C-зв'язків. Вміст вуглецю в шарі TiC буде впливати, як і концентрація V і Cr, на його мікротвердість.

Слід зазначити, що методами ХТО одержати на сталях та твердих стопах нітридні шари перехідних металів можливо лише шляхом поєднання азотування з наступним насиченням перехідним металом, наприклад, титаном. В роботах [10, 15] показано, що нітридний шар TiN утворюється після азотування з наступним титануванням лише на АРМКО-залізі. На сталях 20, 45, У8А, У10А, Х12М, твердих стопах формується двошарова композиція TiC, TiN. Шар на основі карбонітриду TiCN за прийнятих умов ХТО на сталях та твердих стопах не утворюється.

При двокомпонентному насиченні стопів, наприклад, Zr і Ti, Ti і V, Ti і Cr та ін., утворюються шари на основі карбідів металів більш схильних до карбідоутворення та легованих іншим насичуючим елементом [16]. Склад вихідної насичуючої суміші металів суттєво впливає на мікротвердість, товщину, пористість та інші властивості покриттів.

В роботі [17] наведено результати оптимізації методом симплексних ґратниць Шеффе складів трикомпонентних насичувальних сумішей за участю Ti, V, Cr, що дозволило одержати покриття на сталі У10А з максимальною мікротвердістю і товщиною. Покриття запропоновано наносити в закритому реакційному просторі за умов зниженого тиску та з використанням в якості активатора чотирохлористого вуглецю.

## 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Викладений у вступній частині аналіз літературних джерел свідчить про недостатню вивченість процесів одержання дифузійних

титано-ванадій-хромових покриттів на сталях і твердих стопах. Таким чином метою роботи є подальше розширення уявлень щодо формування, будови, властивостей покриттів (Ti,V,Cr)C на сталях і твердих стопах; в роботі буде визначено доцільність практичного використання покриттів.

### 3. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В якості об'єктів дослідження були вибрані сталь У10А та твердий стоп ВК6, для нанесення на поверхню карбідних покриттів була використана методика дифузійного насичення в закритому реакційному просторі за умов зниженого тиску з використанням в якості вихідних компонентів порошоків або суміші порошоків перехідних металів (Ti, V, Cr) та деревного вугілля. Процес проводили за температури 950°C протягом 2–6 годин. В якості активатора застосовували  $CCl_4$ , який вводили в реакційний простір за температури металізації [2].

Рентгенівські  $TiL_{\alpha}$ -,  $FeL_{\alpha}$ - та  $CK_{\alpha}$ -спектри було одержано у вакуумі  $10^{-6}$  мм рт. ст. на ультрадовгохвильовому рентгенівському спектрометрі РСМ-500 з дифракційною ґратницею типу «ешелет» з радіусом кривизни  $R = 6026$  мм і кількістю штрихів  $600 \text{ мм}^{-1}$  [18]. Для відсікання високих порядків відбивання використовували фільтруюче дзеркало з радіусом кривизни 4000 мм. Вимірювання  $TiL_{\alpha}$ -,  $FeL_{\alpha}$ - і  $CK_{\alpha}$ -емісійних смуг проводили в кількох положеннях фокусної плями на косому шліфі карбідного шару на сталі У10А (табл. 1). Кожну смугу записували шість разів, а результати вимірювань усереднювали. Мікроміцність і мікрокрихкість карбідних покриттів визначали за методикою [19] шляхом аналізу кривої зусилля-деформація, одержаної при реєстрації процесу втиснення алмазного індентора приладу ПМТ-3. В разі утворення радіальної тріщини довжиною  $S$  на кривій зусилля-деформація спостерігалася площа-

**ТАБЛИЦЯ 1.** Спектральні характеристики і механічні властивості карбідних шарів на сталі У10А.

**TABLE 1.** Spectral characteristics and mechanical properties of carbide layers on steel У10А.

Зони карбідного покриття	Спектральні характеристики				Механічні властивості					
	$TiL_{\alpha}/TiL_1$		$CK_{\alpha}/TiL_1$		Мікротвердість, ГПа		Мікроміцність, ГПа		Мікрокрихкість, ГПа	
	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
Зовнішня	1,0	1,0	4,8	3,2	41,5	30,5	0,32	0,51	120	80
Центральна	1,0	1,1	3,9	3,8	40,5	33,6	0,3	0,47	130,5	86,4
Внутрішня	–	1,1	3,1	3,0	36,0	32,0	0,21	0,26	129	81,5

дка при навантаженні  $P_{тр}$ , що дозволяла визначити мікротвердість за виразом

$$\sigma_{МП} = \frac{P_{тр}}{C^2}.$$

Використання  $\sigma_{МП}$ , як характеристики мікроміцності матеріалу, є правомірним. Тріщина як продовження діагоналі відбитку Віккерсової піраміди збільшується в тому випадку, коли розклинювальні напруження перевищують межу міцності, та зростає доти, доки напруження на кінці тріщини не дорівнюватиме межі міцності. З точки зору проведення розрахунків, тріщина на межі розділу карбід–сталь справедливо відбиває напруження відшарування ( $\sigma_{ВП}$ ) покриття типу ТіС і сталі У10А.

За критерій мікрокрихкості було запропоновано обрати безрозмірний показник  $\gamma$ , який відображує вплив зони ушкодження  $C$  (діагональ) та навантаження утворення тріщини  $P_{тр}$

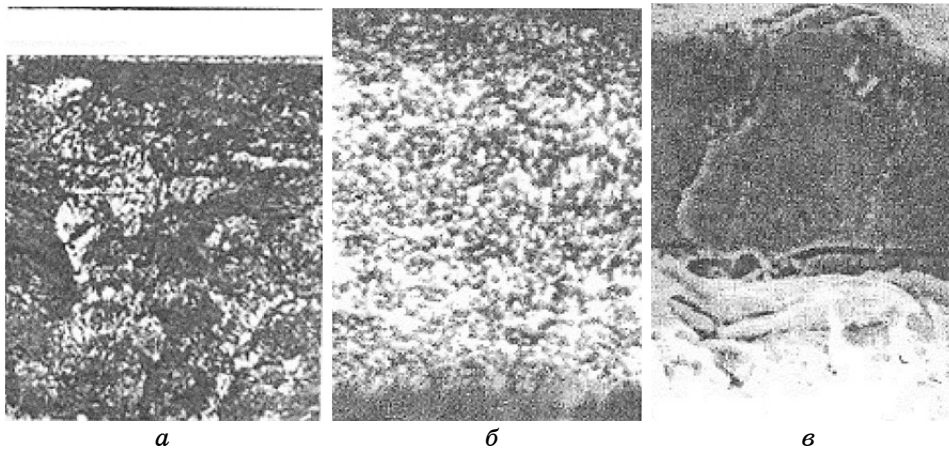
$$\gamma = \frac{C^2}{P_{тр}}.$$

Можна вважати, що показник мікрокрихкості — структурно-чутлива характеристика, яка відображає емпіричну залежність між мікротвердістю і мікроміцністю карбідного покриття при певному напруженому стані.

Структуру, фазовий та хімічний склад покриттів визначали сучасними методами металознавства.

#### 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Зображення структур сталі У10А з карбідними покриттями, одержані методами світлової і растрової електронної мікроскопії, наведено на рис. 1. Карбідні фази ТіС і (Ті, V, Cr)С після травлення трипроцентним розчином азотної кислоти в етиловому спирті проявляються у вигляді світлих зон із чіткою межею розділу карбід–сталь. Безпосередньо під карбідною зоною покриття знаходиться темнощавлена зона сталі У10А. Висока щавленість зони пов'язана з дисперсністю її складових. Треба відзначити, що про фазовий склад цієї зони можна судити по результатах рентгеноспектральних досліджень з урахуванням результатів аналізу діаграм рівноважного стану. Травленням реактивом Мураками вдалося встановити форму і розмір зерен карбідної зони. При титануванні і титано-ванадій хромуванні за вибраних умов насичення покриття складаються по всій товщині з дрібних рівновісних зерен розмірами 0,8–1,0 мкм і 0,5–0,6 мкм відповідно.



**Рис. 1.** Структура сталі У10А з покриттям TiC (а) і (Ti,V,Cr)C (б, в); травлення тривідсотковим розчином азотної кислоти в етиловому спирті (а); травлення реактивом Муракамі (б); злам (в);  $\times 300$  (а);  $\times 1400$  (б);  $\times 1000$  (в).

**Fig. 1.** Structure of steel U10A coated with TiC (a) and (Ti, V, Cr)C (b, c); etching by three-percent solution of nitric acid in ethanol (a); etching by reagent Murakami (b); fracture (c);  $\times 300$  (a);  $\times 1400$  (b);  $\times 1000$  (c).

Для фрактограм обох карбідів характерна майже плоска поверхня крихкого транскристалітного зламу без слідів пластичності по всій товщині покриття. Окремі фасетні і розетні поверхні зламів відсутні. Поверхні відколу в такому випадку не можна віднести до однієї з кристалографічних площин. Розгалуження при переході відколу через межу зерна, що зумовлено різницею у кристалографічній орієнтації окремих зерен, не відбувається. При цьому поверхня карбідних покриттів складається з окремих сфероїдів (каплеподібних утворень), розміри яких у кілька разів більші за розміри зерен.

Межі зерен, відповідно до відомих уявлень [4], можуть або перешкоджати рухові тріщин, або сприяти їх збільшенню і поширенню. Міжзеренне руйнування, як правило, є небажаним явищем [4]. Зміна механізму від транскристалітного до руйнування по границях зерен супроводжується різким падінням механічних властивостей матеріалу — зменшенням руйнівального напруження та характеристик пластичності. Слід зазначити, що механізм впливу зерен на тріщиностійкість тяжкотопких сполук зараз достатньою мірою нез'ясований.

Відмічене в [4] падіння тріщиностійкості деяких тяжкотопких сполук із зменшенням розміру зерен може бути пов'язане як з впливом стехіометрії сполуки, так і з наявністю домішок. Таким чином, структурний аналіз дозволив стверджувати, що транскрис-

талітний характер руйнування карбідних покриттів  $TiC$  і  $(Ti, V, Cr)C$  пов'язаний з високим рівним когезійної взаємодії між окремими зернами карбідної фази, що рівна без значних ушкоджень і руйнувань границя розділу карбід–сталь зумовлена значною адгезією покриття і сталі У10А та що рівноважна форма зерен по всій товщині, брак морфологічної текстури і незначна аксіальна кристалографічна текстура визначають ізотропність властивостей.

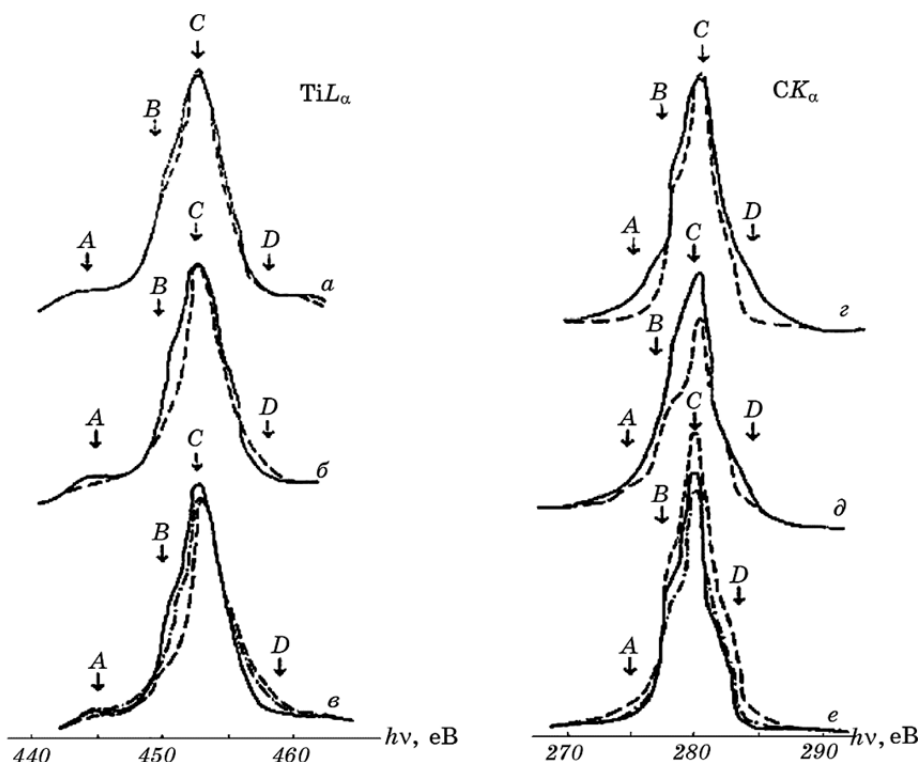
На рисунку 2, а зображено суміщені в єдиній енергетичній шкалі та приведені до однакової пікової інтенсивності  $TiL_{\alpha}$ -смуги поверхневих зон карбідів типу  $TiC$  і  $(Ti, V, Cr)C$ . Аналіз одержаних результатів показав, що форма  $TiL_{\alpha}$ -смуг в обох покриттях схожа. При цьому ширина смуги в карбіді  $(Ti, V, Cr)C$  в області енергій напливу «В» менша на 0,4 еВ, ніж в карбіді  $TiC$ . Оскільки інтенсивності цих напливів схожі, а при основі  $TiL_{\alpha}$ , їх контури повністю збігаються, то встановлене звуження відбувається внаслідок зниження інтенсивності  $TiL_{\alpha}$  в карбіді  $(Ti, V, Cr)C$  в області енергій, яка знаходиться між піком «С» і напливом «В». Як впливає із порівняння цих смуг, за даними розрахунків [20, 21], ця область відповідає мінімуму густини  $Tit_{2g}$ - і  $Tie_g$ -станів. Можна припустити, що легування карбиду титану ванадієм і хромом призводить до деякої локалізації та зсуву цих станів до енергії, яка відповідає пікові «С». Крім того, відношення пікових інтенсивностей  $TiL_{\alpha}/TiL_1$  однакові в  $TiC$  і  $(Ti, V, Cr)C$  і близькі до 1,0.

$SK_{\alpha}$ -смуги емісії в  $TiC$  і  $(Ti, V, Cr)C$  приведені для порівняння до однієї пікової інтенсивності. Але відношення пікових інтенсивностей  $TiL_{\alpha}/TiL_1$  в  $TiC$  і  $(Ti, V, Cr)C$  дорівнюють відповідно 4,8 і 3,2, що свідчить про значну вакантність вуглецевої підґратниці багатокомпонентного карбиду (див. табл. 1). Крім того,  $SK_{\alpha}$ -смуга в карбіді  $(Ti, V, Cr)C$  значно вужча, ніж в  $TiC$ , що, ймовірно, пов'язано з меншим, ніж у  $TiC$ , числом зв'язків типу  $Me-C$ . У зв'язку з цим стає зрозумілим звуження  $TiL_{\alpha}$  в області напливу «В». В даному разі розрив  $Me-C$ -зв'язків призводить до зникнення частини  $Sp + Tid$ -станів і перетворення їх в  $Me-Me$ -зв'язки з вищою енергією.

З порівняння  $TiL_{\alpha}$ -смуг, одержаних із різних зон карбідних покриттів (поверхні, центральної та внутрішньої зони), видно, що смуга, одержана з внутрішньої зони покриття  $TiC$ , значно вужча в області енергій, відповідних максимуму «В» (на 2,0 еВ) внаслідок зміщення довгохвильової частини контуру у високоенергетичний бік (рис. 2, б). Крім того, короткохвильовий контур трохи зміщений в бік низьких енергій, що призводить до ще більшого звуження смуги. Однак інтенсивність розглянутої смуги у прифермієвській області вища за рахунок виділення напливу «D».

Встановлені зміни  $TiL_{\alpha}$ -смуги при переході від поверхні до центральних і внутрішніх зон покриттів можуть бути викликані меншою кількістю  $Ti-C$ -зв'язків в названих зонах за рахунок збі-





**Рис. 2.** Рентгенівські  $TiL_{\alpha}$  (а-в) і  $CK_{\alpha}$  (г-е) емісійні смуги, одержані 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 (—) і центральної (--) зон; в — (Ti, V, Cr)C від зовнішньої (—), центральної (--) і внутрішньої (-.-) зон, г — TiC від зовнішньої (—) і внутрішньої зон (Ti, V, Cr)C (-.-); д — TiC від зовнішньої (—) і центральної (--) зон; е — (Ti, V, Cr)C від зовнішньої (—), центральної (--) і внутрішньої (-.-) зон.

**Fig. 2.** X-ray  $TiL_{\alpha}$  (а-в) and  $CK_{\alpha}$  (г-е) emission bands obtained from TiC and (Ti, V, Cr)C coatings on steel U10A: а — TiC (—) and (Ti, V, Cr)C (---) from outer zones; б — TiC from outer (—) and central (--) zones; в — (Ti, V, Cr)C of the outer (—), central (--) and inner (-.-) zones, г — TiC from outer (—) and inner zones (Ti, V, Cr)C (-.-); д — TiC from outer (—) and central (--) zones; е — (Ti, V, Cr)C from outer (—), central (--) and inner (-.-) zones.

льшення числа вуглецевих вакансій. Це підтверджується падінням відносних пікових інтенсивностей  $I_{CK_{\alpha}}/I_{TiL_{\alpha}}$ . З цими даними узгоджується виділення напливу «D», який відображає Me-Me-зв'язки [21].

На рисунку 2, д наведено пронормовані на  $TiL_{\alpha}$   $CK_{\alpha}$ -смуги від поверхневих і внутрішніх зон покриття. Видно, що інтенсивність  $CK_{\alpha}$  від внутрішніх зон покриття різко знижується в низькоенергетич-

ній області, тоді як у високоенергетичній області поблизу прифермієвського напливу «D» їх контури повністю збігаються. Слід відзначити, що при зменшенні вмісту вуглецю в карбіді титану в області гомогенності спостерігається зниження інтенсивності всіх точок контуру  $СК_\alpha$ . Однакові значення інтенсивності «D» напливів у порівнюваних  $СК_\alpha$ -смугах зумовлені збільшенням густини Cr-станів у прифермієвській області. Це можливо лише в тому випадку, коли вуглець карбіду титану утворює зв'язки з атомами, кількість валентних електронів в яких більша, ніж у титану. Такими атомами є атоми заліза. Отже, 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  $TiL_\alpha$ -смуги від різних за глибиною зон багатокомпонентного покриття (Ti, V, Cr)C наведено на рис. 2, в. Відношення пікових інтенсивностей  $I_{TiL_\alpha}/I_{TiL_L}$  близькі до одиниці при однакових формі і ширині на 0,5 висоти  $TiL_L$ -ліній у всіх зонах покриття. Як і для карбіду типу TiC, основні відмінності в  $TiL_\alpha$ -смугах спостерігаються в двох областях. В області енергій, відповідних довгохвильовому схилу і напливу «B» та в прифермієвській області. В низько енергетичній області спостерігається різке звуження  $TiL_\alpha$ -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. І навпаки, в прифермієвській області збільшується інтенсивність  $TiL_\alpha$ , що призводить до утворення розмитих «D» напливів, які зростають при наближенні до межі карбідний шар–сталь. Можна припустити, що така зміна  $TiL_\alpha$  при віддаленні фокуса від поверхні карбідної зони пов'язана з розривом Ti–C-зв'язків, а прифермієвський наплив виникає за рахунок вакансійних станів вуглецевої підґратниці. Однак, як видно з даних табл. 1, зміна вмісту вуглецю по товщині карбідного шару має екстремальний характер з максимумом у центральних зонах. Через це встановлені відмінності в спектрах не можна пов'язувати тільки з впливом вуглецевих вакансій, хоч зниження інтенсивності в області напливу «B» пов'язане з розривом Ti–C-зв'язків. Аналіз поведінки прифермієвського напливу «D» показав, що він з'являється у  $TiL_\alpha$  зі збільшенням вмісту вуглецю, а тому не може бути пов'язаний з вакансійними станами. Швидше за все, цей наплив утворюється за рахунок утворення металічних зв'язків Ti–Fe.

Аналіз  $СК_\alpha$ -смуг карбіду TiC, одержаних у різних зонах покриття, показав, що в 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 проявляють себе навіть у випадку зведення всіх  $SK_{\alpha}$ -смуг до однакової інтенсивності. При переході до центральних і внутрішніх зон карбідного покриття встановлено збільшення інтенсивності  $SK_{\alpha}$  в прифермієвській області, яка відповідає напливу «D», що приводить 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 зазначити, що в центральних зонах покриття (Ti, V, Cr)C вміст вуглецю виявляється більшим, ніж на поверхні (див. табл. 1).

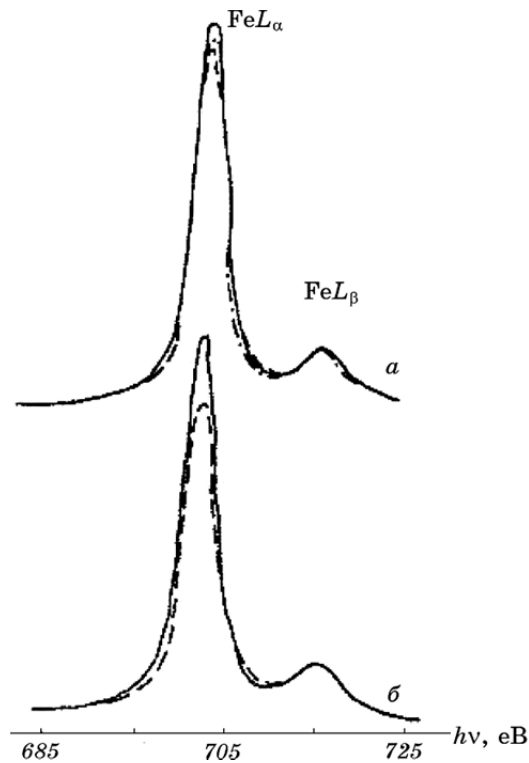
Взаємодія титану і заліза в центральних та внутрішніх зонах карбідного шару відображається у  $TiL_{\alpha}$ -смугах прифермієвського напливу «D». Крім того, невеликі відмінності в положеннях довгохвильового контуру  $SK_{\alpha}$ -смуг (звуження на 0,3 еВ вище інтенсивності напливу «В») від поверхні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

У центральних і внутрішніх зонах покриттів утворюються зв'язки типу Ti–Fe–C, що проявляється в особливостях будови  $TiL_{\alpha}$ - і  $SK_{\alpha}$ -смуг.

Дійсно, порівняння відношень пікових інтенсивностей  $I_{FeL_{\alpha}}/I_{FeL_{\beta}}$  (рис. 3) показує, що вони зменшуються при віддаленні фокусної плями від межі розділу карбідний шар–сталь у напрямку поверхні. Це свідчить про те, що частина електронів заліза переходить в область, близьку до вуглецю і титану, з утворенням Ti–Fe–C-гібридних зв'язків.

## 5. ВИСНОВКИ

Встановлено, що на поверхні сталі У10А залежно 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. Різде зниження вмісту вуглецю в поверхневих зонах покриття (Ti, V, Cr)C призводить до розриву Ti–C-зв'язків і впливає на істотне звуження  $TiL_{\alpha}$ -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 напливі  $TiL_{\alpha}$ -,  $SK_{\alpha}$ -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 вищою, а міцність і напруження



**Рис. 3.** Рентгенівські  $FeL_{\alpha}$ -емісійні смуги, нормовані на  $FeL_{\beta}$ -лінії: *a* —  $(Ti, V, Cr)C$  від центральної (--) і внутрішньої (-·-) зон та сталі (-); *б* —  $TiC$  від центральної (--) зони та сталі (-).

**Fig. 3.** X-ray  $FeL_{\alpha}$ -emission bands normalized on  $FeL_{\beta}$ -line: *a*— $(Ti, V, Cr)C$  of the central (--) and inner (-·-) zones, and steel (-); *б*—the central  $TiC$  (--) zone and steel (-).

відшарування нижчими, ніж у покриття  $(Ti, V, Cr)C$ .

### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Л. Г. Ворошнин, О. Л. Менделева, В. А. Сметкин, *Теория и технология химико-термической обработки* (Минск: Новое знание: 2010).
2. В. В. Лоскутов, В. Г. Хижняк, Ю. А. Куницкий, М. В. Киндрачук, *Диффузионные карбидные покрытия* (Киев: Техніка: 1991).
3. А. С. Верещака, *Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями* (Москва: Машиностроение: 1993).
4. N-Ming Lin, Fa-Gin Xie, Jun Zhou, Tao Zhong, Xiang Ging Wu, and Wei Tian, *J. Central South University Technol.*, **177**: 1155 (2010).
5. Yong Luo, Shirong Ge Zhongmin Jin, and John Fisher, *Appl. Phys. A*, **198**: 765 (2010).

6. И. В. Блинков, А. О. Волхонский, В. Н. Аникин, М. И. Петржик, Д. Е. Деревцова, *Физика и химия обработки материалов*, № 4: 37 (2010).
7. Hui-Wen Chang, Ping-Kang Huang, Jien-Wei Yeh, and Andrew Davison, *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 3360 (2008).
8. J. Zuno-Silva, M. Ortiz-Domínguez, M. Keddam, M. Elias-Espinosa, O. Damián-Meia, G. E. Cardoso-Legorreta, and M. Abreu-Quijano, *J. Min. Metall. Sect. B-Metall. B*, **50** (2): 101 (2014).
9. I. Campos-Silva, *JESTECH*, **15**, No. 2: 53 (2012).
10. В. Г. Хижняк, Г. Ю. Калашніков, Н. А. Харченко, Т. П. Говорун, О. В. Хижняк, В. Ю. Долгих, О. О. Голишевський, *Журнал нано- та електронної фізики*, **7**, № 4: 04033-1 (2015).
11. А. І. Дегула, Т. П. Говорун, Н. А. Харченко, В. Г. Хижняк, М. В. Карпець, О. М. Мисливченко, Р. С. Сметанін, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 11: 1461 (2015).
12. H. J. Boving and H. E. Hinterman, *JPAT Workshop: Wear Resistant Coat. (May 26–27, 1988, Amsterdam)* (Edinburgh: 1988), p. 85.
13. G. Bhat and P. Woerner, *J. Metals*, **38**: 68(1986).
14. Jien-Wei Yeh, Yu-Liang Chen, Su-Jien Lin, and Swe-Kai Chen, *Mater. Sci. Forum*, **560**: 1 (2007).
15. Н. А. Харченко, В. Г. Хижняк, В. І. Сігова, *Ультрадисперсні дифузійні покриття на сталях та твердих сплавах* (Суми: СОІІПО: 2011).
16. В. Г. Хижняк, *Металознавство та обробка металів*, № 2: 38 (1997).
17. О. В. Хижняк, О. А. Курдибайло, В. Г. Хижняк, *Проблеми тертя та зношування*, № 2 (67): 34 (2015).
18. Ч. С. Баррет, Т. Б. Масальский, *Структура металлов* (Москва: Металлургия: 1984).
19. В. Г. Хижняк, А. И. Дудка, О. В. Хижняк, *Изв. вузов. Чёрная металлургия*, № 9: 83 (1996).
20. A. Neckel, P. Rasti, R. Eibler, P. Weinberg, and K. Schwarz, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **9**: 579 (1976).
21. В. И. Иващенко, *Металлофизика*, **12**, № 3: 28 (1990).

## REFERENCES

1. L. G. Voroshnin, O. L. Mendeleva, and V. A. Smetkin, *Teoriya i Tekhnologiya Khimiko-Termicheskoy Obrabotki* (Minsk: Novoe Znanie: 2010) (in Russian).
2. V. V. Loskutov, V. G. Khizhnyak, Yu. A. Kunitskiy, and M. V. Kindrachuk, *Diffuzionnye Karbidnye Pokrytiya* (Kiev: Tekhnika: 1991) (in Russian).
3. A. S. Vereshchaka, *Rabotosposobnost' Rezhushchego Instrumenta s Iznosostoykimi Pokrytiyami* (Moscow: Mashinostroenie: 1993) (in Russian).
4. N-Ming Lin, Fa-Gin Xie, Jun Zhou, Tao Zhong, Xiang Ging Wu, and Wei Tian, *J. Central South University Technol.*, **177**: 1155 (2010).
5. Yong Luo, Shirong Ge Zhongmin Jin, and John Fisher, *Appl. Phys. A*, **198**: 765 (2010).
6. I. V. Blinkov, A. O. Volkhonskiy, V. N. Anikin, M. I. Petrzhik, and D. E. Derevtsova, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, No. 4: 37 (2010) (in Russian).
7. Hui-Wen Chang, Ping-Kang Huang, Jien-Wei Yeh, and Andrew Davison, *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 3360 (2008).

8. J. Zuno-Silva, M. Ortiz-Domínguez, M. Keddám, M. Elias-Espinosa, O. Damián-Meía, G. E. Cardoso-Legorreta, and M. Abreu-Quijano, *J. Min. Metall. Sect. B-Metall. B*, **50** (2): 101 (2014).
9. I. Campos-Silva, *JESTECH*, **15**, No. 2: 53 (2012).
10. V. G. Hyzhnjak, G. Yu. Kalashnikov, N. A. Harchenko, T. P. Govorun, O. V. Hyzhnjak, V. Yu. Dolgyh, and O. O. Golyshevs'kyj, *Zhurnal Nano- ta Elektronnoi Fizyky*, **7**, No. 4: 04033-1 (2015) (in Ukrainian).
11. A. I. Degula, T. P. Govorun, N. A. Kharchenko, V. G. Khyzhnyak, M. V. Karpets, O. M. Myslyvchenko, and R. S. Smetanin, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 11: 1461 (2015) (in Ukrainian).
12. H. J. Boving and H. E. Hinterman, *JPAT Workshop: Wear Resistant Coat. (May 26–27, 1988, Amsterdam)* (Edinburgh: 1988), p. 85.
13. G. Bhat and P. Woerner, *J. Metals*, **38**: 68(1986).
14. Jien-Wei Yeh, Yu-Liang Chen, Su-Jien Lin, and Swe-Kai Chen, *Mater. Sci. Forum*, **560**: 1 (2007).
15. N. A. Harchenko, V. G. Hyzhnjak, and V. I. Sigova, *Ul'tradyspersni Dyfuziyni Pokryttya na Stalyakh ta Tverdykh Splavakh* (Sumy: SOIPPO: 2011), p. 112 (in Ukrainian).
16. V. G. Hyzhnjak, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, No. 2: 38 (1997) (in Ukrainian).
17. O. V. Hyzhnjak, O. A. Kurdybajlo, and V. G. Hyzhnjak, *Problemy Tertya ta Znoshuvannya*, No. 2 (67) 34 (2015) (in Ukrainian).
18. Ch. S. Barret and T. B. Masal'skyj, *Struktura Metallov* (Moscow: Metallurgiya: 1984) (in Russian).
19. V. G. Hizhnjak, A. I. Dudka, and O. V. Hizhnjak, *Izv. Vuzov. Chernaya Metallurgiya*, No. 9: 83 (1996) (in Russian).
20. A. Neckel, P. Rasti, R. Eibler, P. Weinberg, and K. Schwarz, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **9**: 579 (1976).
21. V. I. Ivashhenko, *Metallofizika*, **12**, No. 3: 28 (1990) (in Russian).