

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 621.793

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КАРБИДНОГО СЛОЯ
ПРИ ДИФфуЗИОННОМ ХРОМОВАНАДИРОВАНИИ СТАЛИ У8***канд. техн. наук А.А. ШМАТОВ**(Белорусский национальный технический университет, Минск)*

Выполнена оптимизация составов насыщающих смесей в системе на основе Cr – V – Mn по микротвердости и износостойкости диффузионных карбидных слоев, полученных на высокоуглеродистой стали У8 (0,8 % С) методом химико-термической обработки (1100 °С). Обработка стали в оптимальной Cr – V насыщающей среде позволяет увеличить микротвердость полученного карбидного слоя до 28000 МПа, повысить его стойкость при абразивном изнашивании до 40,5 раз, а при сухом трении скольжения до 20,1 раз. Оптимизированное диффузионное Cr – V покрытие имеет структуру, состоящую из сложнoleгированных карбидов ванадия VC и V₂C. На основе термодинамики и кинетики смоделирован процесс формирования диффузионного Cr – V карбидного слоя на стали.

Введение. Создание многокомпонентных карбидных покрытий представляет научный интерес, поскольку карбиды, в отличие от других тугоплавких соединений, сочетают высокие физико-химические и механические свойства. С другой стороны, экстремум свойств достигается в сложных карбидных системах, образованных при наличии взаимной растворимости карбидов [1].

В настоящей работе для получения многокомпонентных диффузионных карбидных покрытий на высокоуглеродистой стали применили наиболее простой и недорогой метод химико-термической обработки (ХТО) с использованием герметичных контейнеров [2]. Этот способ позволяет сформировать на сталях диффузионные покрытия, состоящие из нескольких карбидов переменного состава [3 – 5].

Если вопросам кинетики и термодинамики двухкомпонентного карбидообразования при ХТО сталей посвящен ряд работ, то структурные аспекты и механизмы формирования диффузионных покрытий на основе двух и более взаимно растворимых карбидов остаются пока мало изученными [6 – 12]. В этом плане автором настоящей статьи и другими учеными ранее исследовалась микроструктура, морфология строения и фазовый состав двух- и трехкомпонентных карбидных слоев, полученных при диффузионном насыщении инструментальных сталей карбидообразующими (к.о.) элементами в 6-ти системах: Cr – Ti – V; Cr – Ti – Mn; Cr – Ti – Mo; Cr – V – Mn; Cr – V – Mo; Cr – V – Nb. Установлена взаимосвязь между структурой и свойствами полученных покрытий [3 – 5].

В данном исследовании поставлены задачи: оптимизировать по твердости и износостойкости процесс диффузионного насыщения высокоуглеродистой стали хромом, ванадием и марганцем; смоделировать процесс формирования диффузионного карбидного покрытия в оптимальной насыщающей среде на базе хрома и ванадия, которые ограниченно растворимы друг в друге.

Объекты и методика исследований. Одно-, двух- и трехкомпонентные карбидные покрытия в системе на основе Cr – V – Mn были получены на высокоуглеродистой стали У8 (0,8 % С) высокотемпературным методом ХТО. Стальные образцы помещали в контейнер из жаропрочного сплава, заполненный специально приготовленной насыщающей смесью, которую при нагреве герметично защищали плавким затвором. Контейнер со смесью загружали в электрическую печь, разогретую до температуры 1100 °С, где выдерживали в течение 6 часов. Специальную насыщающую смесь получали методом СВС путем восстановления алюминием оксидов металлов в порошковых смесях следующего состава, мас. %:

98 % (50 % Al₂O₃ + 35 % Me_xO_y + 15 % Al) + 2 % NH₄Cl, где оксиды Me_xO_y = Cr₂O₃, V₂O₅, MnO₂ являлись поставщиками к.о. металлов. Предварительно восстановленную смесь размалывали и просеивали. После добавления в нее активатора (2 % NH₄Cl) смесь для ХТО считалась готовой к употреблению.

Структуру и фазовый состав карбидных слоев изучали методами микроструктурного, дюрметрического, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов. Испытания на абразивную износостойкость карбидных слоев проводили на машине типа ХБ-4 по методике (ГОСТ 17367-71) при скорости вращения абразивного (электрокорунд) круга 0,5 м/с, радиальной подаче испытываемого образца 1 мм на оборот и статической нагрузке 1 МПа. Испытания на износостойкость карбидных слоев в условиях сухого трения скольжения проводили на машине типа Шкоды – Савина; при этом износ поверхности

оценивали объемом лунки, образованной за 20 минут диском из ВКЗ при нагрузке 1 МПа и скорости его вращения 1 м/с. Показатель относительной износостойкости K_w карбидных покрытий при обоих видах износа определяли по формуле:

$$K_w = \Delta m_2 / \Delta m_1 (V_2 / V_1),$$

где Δm_1 – потеря массы образца с покрытием; Δm_2 – то же без покрытия (в условиях абразивного изнашивания); V_1 – объем лунки для образца с покрытием; V_2 – то же с хромированным покрытием (при сухом трении скольжения).

Оптимизацию составов насыщающих смесей по свойствам карбидных покрытий осуществляли методом симплекс-планирования по 19 экспериментальным опытам [3; 13]. На основании рассчитанных математических моделей построены диаграммы «состав – свойство».

С целью выяснения химизма процессов ХТО были проведены термодинамические расчеты. О возможности самопроизвольного протекания реакции судили по величине изменения изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) ΔG_T^0 ; реакция считается термодинамически возможной, если $\Delta G_T^0 < 0$ [14]. Термодинамический анализ проводили двумя способами [3]:

1) классическим способом по методу Л.П. Владимирова [14] путем вычисления ΔG_T^0 большого числа предполагаемых химических реакций карбидообразования в интервале температур 500...1100 °С с использованием справочных данных [15; 16];

2) современным методом термодинамического моделирования с использованием универсальной программы АСТРА-4 [17] для вычисления состава активной газовой фазы и газотранспортных реакций при 1100 °С.

Результаты исследований. Все исследования проведены на карбидных покрытиях, полученных в системе насыщающих компонентов $Cr_2O_3 - V_2O_5 - MnO_2$, в которой сталь У8 приобретает максимально износостойкие свойства одновременно при абразивном изнашивании и сухом трении скольжения [3 – 5].

Оптимизация процессов многокомпонентного насыщения стали к.о. элементами. Сравнительные данные по абразивной износостойкости, микротвердости, толщине и фазовому составу одно-, двух- и трехкомпонентных карбидных покрытий, полученных на стали У8 в соответствии с матрицей планирования в Cr – V – Mn системе, представлены в таблице 1, причем сумма оксидов Me_xO_y : $Cr_2O_3 + V_2O_5 + MnO_2$, в порошковой смеси была постоянной, равной 100 % (1 в долевом соотношении).

Таблица 1

Результаты исследования слоев на стали У8 в Cr – V – Mn карбидной системе

Соотношение оксидов, в долях			Микротвердость слоя H_{μ} , МПа	Износостойкость K_w в условиях		Фазовый состав карбидной зоны диффузионного слоя			Толщина карбидной зоны, мкм
Cr_2O_3	V_2O_5	MnO_2		абразивного износа	сухого скольжения	карбиды хрома	карбид марганца	карбиды ванадия	
1	0	0	18000	2,3	1,0	$Cr_7C_3, Cr_{23}C_6$	–	–	25
3/4	1/4	0	9100*	1,1	4,9	$Cr_7C_3, Cr_{23}C_6$	–	–	15...19
1/2	1/2	0	9100*	1,5	4,5	$Cr_7C_3, Cr_{23}C_6$	–	V_2C	24...26
1/4	3/4	0	24400	38,7	9,8	–	–	V_2C	28
0	1	0	25700	21,4	24,5	–	–	VC, V_2C	35
0	3/4	1/4	7500*	1,3	11,1	–	$(MnFe)_3C$	VC	45...55
0	1/2	1/2	14500	1,1	7,2	–	$(MnFe)_3C$	VC	45...55
0	1/4	3/4	13800	1,5	4,9	–	$(MnFe)_3C$	VC	60
0	0	1	14500	1,1	6,3	–	$(MnFe)_3C$	–	14
1/4	0	3/4	15300	1,1	8,8	$Cr_{23}C_6$	$(MnFe)_3C$	–	32...45
1/2	0	1/2	20300	1,5	12,3	$Cr_7C_3, Cr_{23}C_6$	$(MnFe)_3C$	–	40
3/4	0	1/4	20300	1,3	13,6	$Cr_7C_3, Cr_{23}C_6$	$(MnFe)_3C$	–	30
1/2	1/4	1/4	17400	1,1	14,4	$Cr_{23}C_6$	$(MnFe)_3C$	–	30...36
1/4	1/2	1/4	18600	1,2	7,9	$Cr_{23}C_6$	$(MnFe)_3C$	VC	21
1/4	1/4	1/2	17400	1,4	11,1	$Cr_{23}C_6$	$(MnFe)_3C$	VC	18
1/3	1/3	1/3	17400	1,4	8,8	–	$(MnFe)_3C$	VC	37
3/4	1/8	1/8	19700	1,7	10,2				
1/8	3/4	1/8	16300	13,3	8,8				
1/8	1/8	3/4	17400	2,0	4,9				

* – формируются диффузионные слои из α -твердого раствора с включениями карбидов хрома, марганца или ванадия, твердость которых не удается точно замерить.

Параметрами оптимизации (γ) являлись свойства покрытий. После проверки по t -критерию моделей второго, третьего и четвертого порядков, описывающих изменение износостойкости и микротвердости карбидных слоев от состава насыщающей смеси, адекватными оказались только модели четвертой степени. В геометрической интерпретации данные модели описываются диаграммами (рис. 1). Выявлена область оптимальных составов порошковой среды на основе Cr – V – Mn (в ванадиевом углу), ХТО в которой стали У8 повышает ее абразивную износостойкость в 20...40 раз, износостойкость при сухом трении скольжения в 10...24,5 раз по сравнению с базовым состоянием, а микротвердость полученных карбидных слоев превышает 24500 МПа.

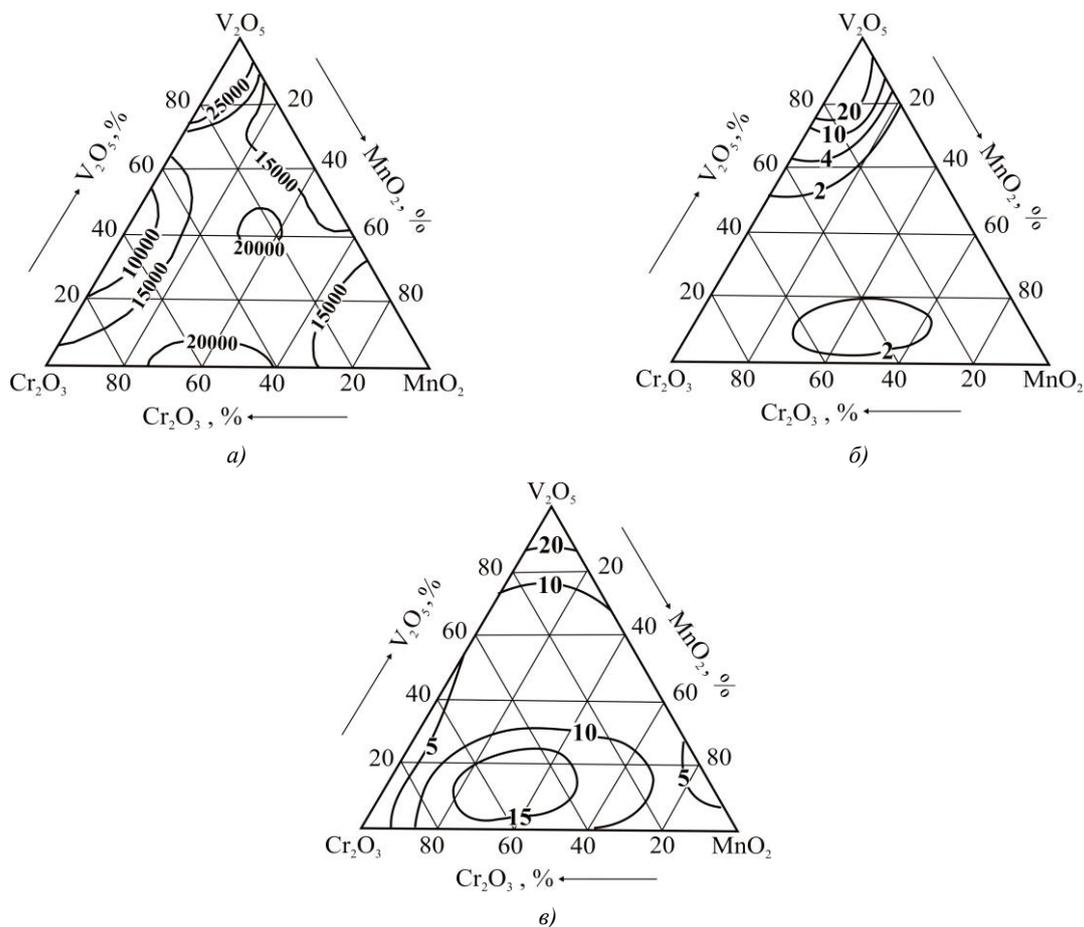


Рис. 1. Зависимость микротвердости (а), абразивной износостойкости (б) и износостойкости при сухом трении скольжения (в) карбидных слоев на стали У8 от состава насыщающей смеси в системе на основе Cr – V – Mn

Для изучения вопроса структурообразования при ХТО стали У8 выбрано (см. рис. 1) оптимизированное по микротвердости ($H_H = 28000$ МПа), абразивной износостойкости ($K_w = 40,5$) и стойкости при сухом трении скольжения ($K_w = 20,1$) поликарбидное покрытие, полученное в порошковой насыщающей смеси при соотношении оксидов 15 % Cr_2O_3 : 85 % V_2O_5 . Сформированное диффузионное покрытие (рис. 4) состоит только из легированных карбидов ванадия VC и V_2C . Отмечено, что данный двухкомпонентный карбидный слой превосходят по абразивной износостойкости и микротвердости однокомпонентные слои.

Известно [2; 18; 19], что ХТО сплавов в порошковых насыщающих смесях включает несколько основных стадий: образование активной газовой фазы и перенос ее к поверхности сплава; физико-химические процессы, проходящие на границе «насыщаемый сплав – насыщающая газовая среда»; диффузию насыщающих элементов в насыщаемый сплав; формирование и рост диффузионного слоя.

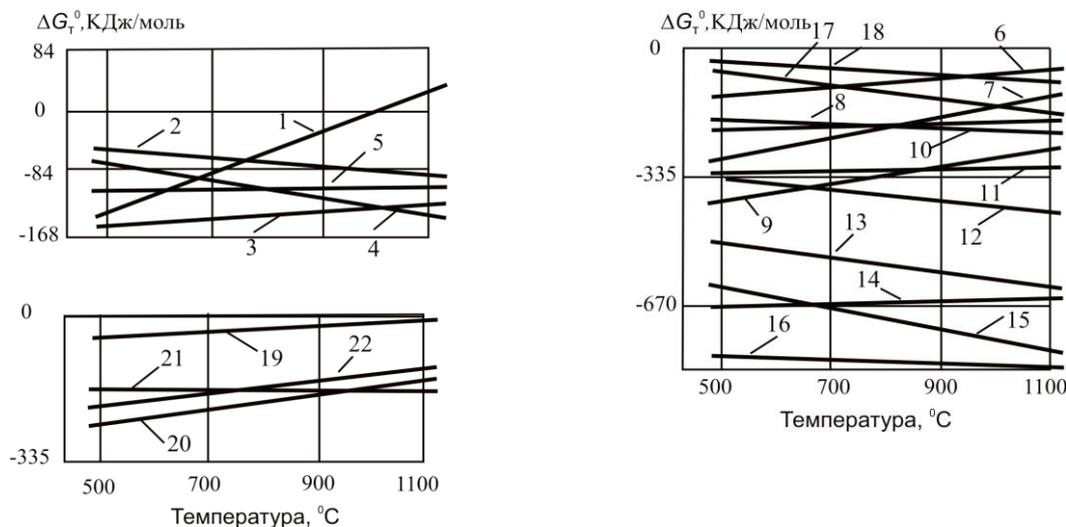
Термодинамический анализ процессов многокомпонентного насыщения стали к.о. элементами. Термодинамическое моделирование осуществляли в несколько этапов: сначала определяли продукты алюминотермического восстановления оксидов насыщающих смесей, затем равновесные составы насы-

шающих сред, на их базе предложены газотранспортные механизмы доставки атомов насыщающих элементов к стальной поверхности.

Результаты термодинамического моделирования показали [3]:

- 1) алюминотермически восстановленные смеси определенных составов могут содержать до 2,6 % свободного (не вступившего в реакцию) алюминия;
- 2) многокомпонентная газовая среда находится в термодинамическом равновесии с частицами всех конденсированных (твердых и жидких) соединений в данной системе;
- 3) равновесный состав газовой среды, ответственной за газотранспортные процессы, зависит от наличия тех или иных конденсированных фаз;
- 4) из-за взаимодействия различных фаз состав насыщающей среды со временем меняется до полного ее истощения;
- 5) основные газотранспортные механизмы переноса к поверхности атомов к.о. металлов осуществляются через газовую фазу их хлоридов;
- 6) на начальной стадии ХТО, когда процессы зародышеобразования карбидов зависят от локальной структуры и состава поверхности, а также других причин, превалирует кинетический фактор и формирование зерен новой карбидной фазы не всегда определяется термодинамическими параметрами; последовательность образования фаз может отклоняться от равновесной диаграммы;
- 7) стадия роста карбидов, которая осуществляется за счет твердофазной диффузии, является более медленным (значительно) процессом, чем зародышеобразование; при достаточно длительном времени на межфазных границах устанавливается термодинамическое равновесие;
- 8) лимитирующей стадией формирования карбидных диффузионных покрытий является преимущественно диффузионный массоперенос углерода через слой образующейся карбидной фазы на поверхности стали, поскольку коэффициент диффузии углерода на несколько порядков выше, чем металла; при этом рост слоя карбида происходит на его внешней поверхности за счет взаимодействия атомов углерода основы с активными атомами к.о. металла либо его хлоридов.

Образование карбидов на поверхности сплава происходит в результате выделения из хлоридов переходных металлов и их взаимодействия с углеродом матрицы. Термодинамические расчеты позволили установить химические реакции карбидообразования при Cr + V насыщении стали У8 (рис. 2).



№ п/п	Химическая реакция	№ п/п	Химическая реакция
1	$\text{CrCl}_4 + 2\text{Fe} \rightarrow \text{Cr} + 2\text{FeCl}_2$	12	$23\text{CrCl}_3 + 6\text{Fe}_3\text{C} + 5\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 23\text{FeCl}_3$
2	$\text{CrCl}_3 + \text{Fe} \rightarrow \text{Cr} + \text{FeCl}_3$	13	$7\text{CrCl}_2 + 3\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + 14/3\text{FeCl}_3 + 13/3\text{Fe}$
3	$\text{CrCl}_3 + 3/2\text{Fe} \rightarrow \text{Cr} + 3/2\text{FeCl}_2$	14	$7\text{CrCl}_2 + 3\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + 7\text{FeCl}_2 + 2\text{Fe}$
4	$\text{CrCl}_2 + 2/3\text{Fe} \rightarrow \text{Cr} + 2/3\text{FeCl}_3$	15	$23\text{CrCl}_2 + 6\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 18\text{FeCl}_3 + 8/3\text{Fe}$
5	$\text{CrCl}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{Cr} + \text{FeCl}_2$	16	$23\text{CrCl}_2 + 6\text{Fe}_3\text{C} + 5\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 23\text{FeCl}_2$
6	$7\text{CrCl}_4 + 3\text{Fe}_3\text{C} + 1/3\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + 8/3\text{FeCl}_3$	17	$4\text{CrCl}_3 \rightarrow 3\text{CrCl}_4 + \text{Cr}$
7	$7\text{CrCl}_4 + 3\text{Fe}_3\text{C} + 5\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + 14\text{FeCl}_2$	18	$3\text{CrCl}_2 \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + \text{Cr}$
8	$23\text{CrCl}_4 + 6\text{Fe}_3\text{C} + 28/3\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 92/3\text{FeCl}_3$	19	$\text{VCl}_4 + 2\text{Fe} \rightarrow \text{V} + 2\text{FeCl}_2$
9	$23\text{CrCl}_4 + 6\text{Fe}_3\text{C} + 28\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 46\text{FeCl}_2$	20	$\text{VCl}_4 + 2\text{Fe} + \text{C} \rightarrow \text{VC} + 2\text{FeCl}_2$
10	$7\text{CrCl}_3 + 3\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + 7\text{FeCl}_3 + 2\text{Fe}$	21	$2\text{VCl}_4 + 4\text{Fe} + \text{C} \rightarrow \text{V}_2\text{C} + 4\text{FeCl}_2$
11	$7\text{CrCl}_3 + 3\text{Fe}_3\text{C}_3 + 3/2\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + 21/2\text{FeCl}_2$	22	$\text{VCl}_4 + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{VC} + 2\text{FeCl}_2 + \text{Fe}$

Рис. 2. Изменение изобарно-изотермического потенциала термодинамически вероятных реакций карбидообразования

Особенности протекания химических реакций в многокомпонентной насыщающей среде.

Процессы насыщения стали к.о. элементами осложняются:

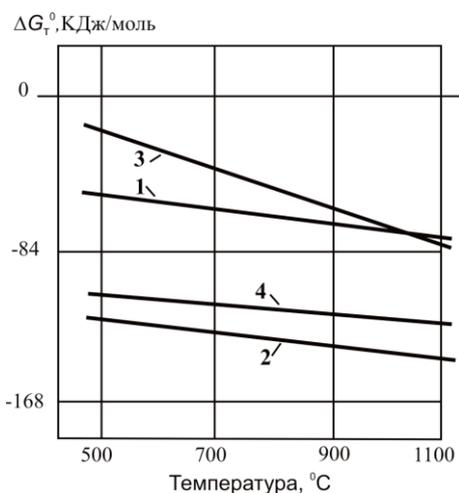
1) взаимодействием хлоридов металлов между собой, которое заключается в восстановлении высших хлоридов одних металлов низшими хлоридами других:



где n и m – целые числа.

Термодинамическая вероятность восстановления высших хлоридов одного металла низшими хлоридами другого тем выше, чем левее в периоде или ниже в группе периодической системы элементов располагается второй металл по отношению к первому;

2) взаимодействием карбидных фаз с металлами (рис. 3). На границах карбидных фаз термодинамически возможно протекание реакций восстановления ранее образованных карбидов металлами, причем их восстановительная способность тем выше, чем левее они расположены в периодической системе элементов.

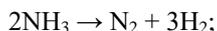


№ п/п	Химическая реакция
1	$V + 1/3Cr_7C_3 \rightarrow VC + 3/7Cr$
2	$V + 1/6Cr_{23}C_6 \rightarrow VC + 23/6Cr$
3	$2V + 1/3Cr_7C_3 \rightarrow V_2C + 7/3Cr$
4	$2V + 1/6Cr_{23}C_6 \rightarrow V_2C + 23/6Cr$

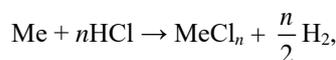
Рис. 3. Изменение изобарно-изотермического потенциала термодинамически вероятных реакций восстановления карбидов металлами

Общий химизм процессов формирования поликарбидных слоев на стали. Термодинамический анализ позволил установить следующие этапы протекающих процессов:

1) образование активной хлорирующей среды [3; 9 – 11; 20]:

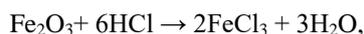


2) хлорирование насыщающих к.о. металлов [3; 9 – 11; 20]:



где n – целое число;

3) активация стальной поверхности, восстановление оксидов железа [21]:



4) зародышеобразование карбидов на стальной поверхности путем взаимодействия хлоридов насыщающих к.о. металлов с углеродом основы:

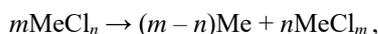
ниже температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения Fe-C сплава



выше температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения Fe-C сплава

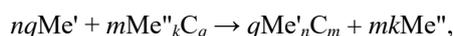


5) после формирования на поверхности стали сплошного карбидного слоя идет выделение атомов металлов по реакции диспропорционирования хлоридов:



где $m > n$ – целые числа;

б) взаимодействие выделившихся на поверхности атомов насыщающих металлов с уже образовавшимися карбидными фазами:



где Me' – насыщающий металл 1, более сильный карбидообразователь; Me'' – насыщающий металл 2, менее сильный карбидообразователь.

Кинетика формирования многокомпонентных диффузионных карбидных покрытий на стали.

С помощью термодинамического анализа можно предсказать химический состав лишь конечного равновесного состояния системы; термодинамика не дает каких-либо сведений о времени и механизме достижения этого состояния [22]. В процессе термодиффузионного насыщения, особенно в начальной стадии – при нагреве контейнера до изотермы процесса, состояние системы далеко от равновесного [19]. Структура и состав диффузионных слоев, формирующихся в этих условиях, в большой степени зависят от кинетических факторов. Поскольку рассчитать кинетические константы химических реакций не представлялось возможным, изучение кинетики поликарбидных слоев проводили путем определения последовательности образования фаз на поверхности стали в процессе ее нагрева в многокомпонентной смеси со скоростью 100 град/мин до температур 500, 700, 900 и 1100 °С и 5-минутной выдержки [3]. Кинетика формирования оптимального двухкомпонентного Cr – V карбидного покрытия на стали представлена на рисунке 4.

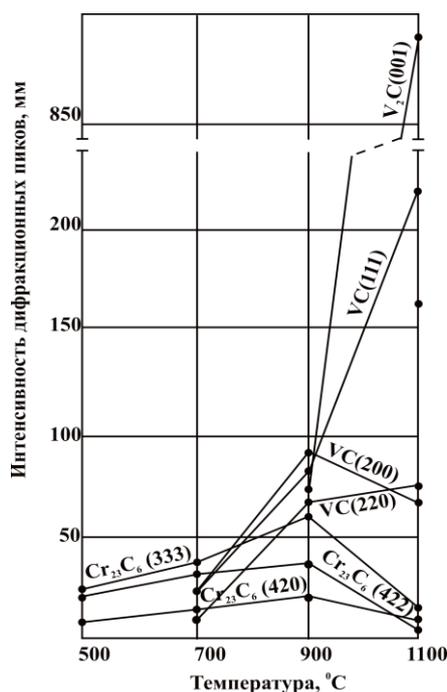


Рис. 4. Изменение интенсивности дифракционных пиков карбидных фаз в покрытии, зарегистрированное в процессе диффузионного хромованадирования стали У8

Так как скорость адсорбции металла прямо пропорциональна парциальной концентрации его хлоридов, активных составляющих газовой фазы, то температура начала хлорирования металлов $T_{\text{нх}}$ (табл. 2) определяет порядок возникновения фаз на поверхности в начальный период насыщения [23].

Таблица 2

Температура начала хлорирования переходных металлов

Элемент	Mn	Cr	Ti	V
---------	----	----	----	---

$T_{\text{нк}}, ^\circ\text{C}$	200	250	340	460
---------------------------------	-----	-----	-----	-----

Кинетические исследования [3] показали, что независимо от числа насыщающих элементов при нагреве до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в той же последовательности на поверхности стали появляются зародыши карбидной фазы с простой кубической решеткой $\text{Me}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{TiC} \rightarrow \text{VC}$. Со временем при многокомпонентном насыщении стали образование карбидов с высокой энергией связи (карбидов Ti, V) подавляет зарождение и рост менее термодинамически устойчивых карбидов (карбидов Mn, Mo, Cr). Гексагональный карбид V_2C появляется лишь в результате длительной выдержки при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Максимально износостойкими свойствами в Cr – V – Mn насыщающей системе обладает оптимизированное Cr – V покрытие на стали У8. Как видно из кинетики его формирования (см. рис. 4), при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ на поверхности стали появляются первые кристаллы карбида Cr_{23}C_6 ; выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ зарождаются и растут нетекстурованные зерна карбида VC. Начиная с $900\text{ }^\circ\text{C}$ может образовываться дикарбид V_2C , текстурованный ($P_t = 4,9$) в направлении [001]; кроме того идет полное растворение карбидов хрома в карбидах ванадия VC, V_2C .

Возможный механизм формирования Cr – V карбидного слоя на стали. Большинство исследователей [3; 19; 24; 25] считают, что лимитирующей стадией формирования карбидных диффузионных покрытий является встречная диффузия взаимодействующих элементов в слое образующейся фазы. Диффузионные процессы на границе двух материалов имеют односторонний характер – в основном происходит диффузия углерода в соединение, поскольку коэффициент диффузии атомов углерода на несколько порядков превосходит коэффициент диффузии металла в карбидах [25]. В отличие от однокомпонентных, формирование многокомпонентных диффузионных покрытий зависит от равновесного состава насыщающей среды, который меняется с течением времени и температурой процесса.

По структуре, кинетике и механизму формирования диффузионные поликарбидные слои условно можно разделить на две группы [3]: 1) покрытия, образованные из взаимно растворимых карбидов (из карбидов металлов IV – VI групп); 2) покрытия, образованные на базе карбидов, не имеющих взаимной растворимости (из карбидов металлов IV и VII групп). Первый механизм формирования многокомпонентных карбидных покрытий реализуется при диффузионном хромованадировании стали.

Термодинамический анализ и кинетика образования карбидных фаз [3] позволили смоделировать процесс диффузионного хромованадирования стали в насыщающей смеси оптимального состава ($15\% \text{Cr}_2\text{O}_3 : 85\% \text{V}_2\text{O}_5$); он включает следующие стадии (рис. 5):

1) в интервале температур $300\dots 500\text{ }^\circ\text{C}$ происходит разложение хлористого аммония с образованием газообразного водорода, азота и сухих паров, вытеснение ими воздуха из реакционного пространства, разрушение оксидных пленок на поверхности стали, формирование активной хлорирующей среды;

2) дальнейшее нагревание контейнера в диапазоне $500\dots 730\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к появлению на обрабатываемой поверхности зародышей карбидной фазы хрома Cr_{23}C_6 . Этому предшествует образование в насыщающей среде хлоридов всех насыщающих металлов. Однако только хлориды хрома имеют высокое парциальное давление, при котором возможен газотранспорт его атомов на поверхность стали. Насыщаемая сталь имеет перлитную структуру. Основным источником углерода является цементит, на его поверхности идет и процесс зародышеобразования карбидов. Рост центров кристаллизации карбидной фазы Cr_{23}C_6 в плоскости стыка приводит к образованию на обрабатываемой поверхности сплошной карбидной «корочки». Скорость формирования покрытия определяется сродством к.о. металла к углероду, соотношением скоростей диффузии углерода в карбидных фазах, подвода хлоридов хрома к поверхности и отвода продуктов реакции. Диффузия углерода при низких температурах наиболее предпочтительна по границам и поверхности карбидных зерен [1]. Зародышеобразование карбидов идет непрерывно;

3) выше температуры $730\text{ }^\circ\text{C}$ в стали проходит $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение, которое приводит к полному растворению цементита в аустените, меняется механизм образования всех карбидов. Продолжается осаждение на поверхности карбида хрома Cr_{23}C_6 . Кроме того, выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ повышается парциальное давление хлоридов ванадия, достаточное для газопереноса и зародышеобразования монокарбида ванадия VC. Синтез этих карбидов идет за счет взаимодействия хлоридов металлов (Cr, V) и их восстановленных атомов с углеродом, поступающим из стальной основы через образованную карбидную «корочку»;

4) с повышением температуры и времени проведения процесса ХТО размеры зерен увеличиваются, протяженность их границ уменьшается, доля объемной диффузии возрастает и общий диффузионный поток углерода через растущий карбидный слой уменьшается; в результате преобладает формирование карбидов с меньшим содержанием углерода. Поэтому после $900\text{ }^\circ\text{C}$ кристаллизуется дикарбид V_2C , текстурованный ($P_t = 4,9$) в направлении [001]. С другой стороны, выше $900\text{ }^\circ\text{C}$ парциальное давление хлоридов хрома снижается настолько, что газотранспорт атомов хрома к поверхности стали прекращается.

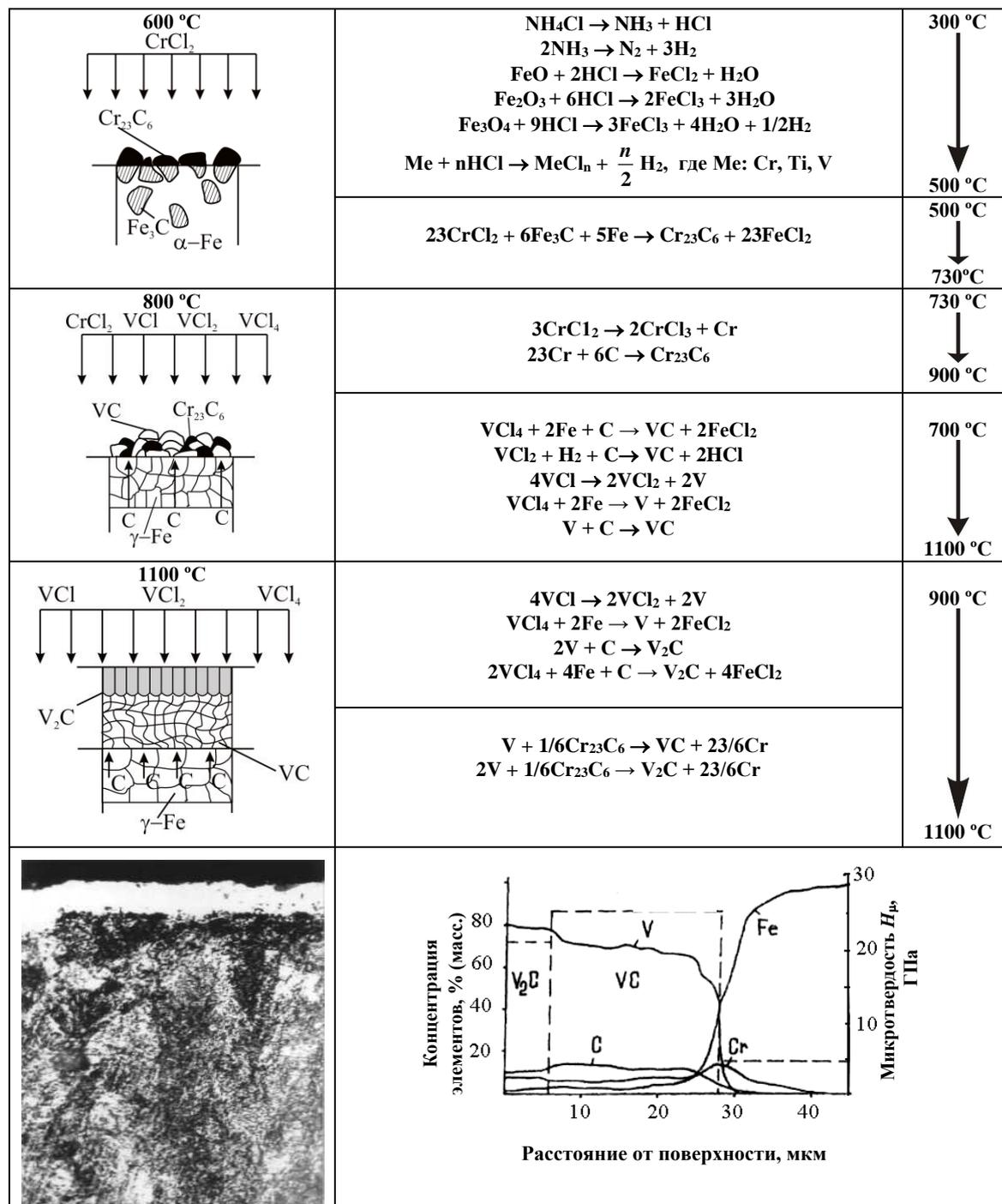


Рис. 5. Схема процесса формирования оптимизированного диффузионного Cr – V карбидного слоя на стали У8

Содержание карбидов в покрытии зависит не только от соотношения парциальных давлений хлоридов металлов, но от их способности адсорбироваться на поверхности образовавшегося карбидного слоя и от термодинамической стабильности различных карбидных фаз. Ванадий как более сильный карбидообразователь может восстанавливать карбиды хрома, а высвободившийся хром легирует образованные карбиды ванадия. Шестичасовой изотермической выдержки при 1100 °C достаточно до полного исчезновения карбидов хрома; поэтому окончательная структура покрытия состоит лишь из сложнелегированных карбидов VC и V₂C (см. рис. 5).

Диффузионный Cr – V карбидный слой с оптимальными свойствами, формирующийся на высокоуглеродистой стали, отличается высокой плотностью и малой толщиной (35 мкм).

Заключение. В результате оптимизации выбран оптимальный состав насыщающей смеси для хромованадирования стали У8, обеспечивающий увеличение микротвердости карбидных слоев до 28000 МПа и повышение стойкости при абразивном изнашивании до 40,5 раз, а при сухом трении скольжения до 20,1 раза.

Отмечено, что в Cr – V – Mn системе насыщающих элементов двухкомпонентные диффузионные карбидные слои превосходят по абразивной износостойкости и микротвердости однокомпонентные слои; диффузионное Cr – V карбидное покрытие, полученное в оптимальной алюминотермической насыщающей смеси, имеет структуру, состоящую из сложнелегированных карбидов ванадия VC и V₂C.

Проведенное термодинамическое и кинетическое моделирование процесса формирования оптимизированного Cr – V карбидного слоя на высокоуглеродистой стали показало, что карбидообразование при многокомпонентном насыщении стали зависит от равновесного состава алюминотермической насыщающей среды (газовой и конденсированных фаз), который меняется с течением времени и температурой процесса, а рост слоя при наличии взаимной растворимости карбидов идет за счет диффузионного массопереноса углерода через образовавшуюся карбидную фазу. Заметим, что в изотермических условиях насыщения стали хромом и ванадием и повышенных температурах процесса (1100 °С) фазовый состав покрытия меняется, во-первых, из-за непрерывного восстановления карбидов хрома более сильным карбидообразователем – ванадием, во-вторых, из-за снижения диффузионного потока углерода через растущий карбидный слой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов, Г.В. Физическое материаловедение карбидов / Г.В. Самсонов, Г.Ш. Упадхья, В.С. Нешпор. – Киев: Наук. думка, 1974. – 456 с.
2. Многокомпонентные диффузионные покрытия / Л.С. Ляхович [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1974. – 288 с.
3. Многокомпонентные диффузионные карбидные покрытия на железоуглеродистых сплавах / Л.Г. Ворошнин [и др.]. – Минск: БНТУ, 2007. – 470 с.
4. Шматов, А.А. Одно-, двух- и трехкомпонентные диффузионные карбидные слои на железоуглеродистых сплавах / А.А. Шматов // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Промышленность. Прикладные науки. – 2008. – № 8. – С. 14 – 19.
5. Шматов, А.А. Износостойкие многокомпонентные карбидные покрытия на железоуглеродистых и твердых сплавах / А.А. Шматов, С.В. Побережный // Прогрессивные технологии и системы машиностроения: сб. науч. тр. – Донецк, 2009. – Вып. 37. – С. 277 – 285.
6. Борисов, Ю.С. Изучение процессов формирования тонких слоев износостойких карбидных фаз на поверхности железоуглеродистых сплавов / Ю.С. Борисов, Е.Н. Шавловский, А.Л. Борисова // Тонкие пленки и электрон.: тез. докл. междунар. симпоз., Херсон, 25 – 29 сент. 1995. – М., 1995. – С. 142 – 144.
7. Чуняева, Л.О. Кинетика насыщения углеродистых сталей карбидом хрома / Л.О. Чуняева // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, № 1. – С. 50 – 54.
8. Развитие физико-химических аспектов технологии диффузионного карбидного поверхностного легирования / Л.Л. Товажнянский [и др.] // ИТЕ: Интегр. технол. та енергозбереження. – 2003. – № 2. – С. 127 – 135.
9. Хижняк, В.Г. Разработка физико-химических и технологических основ нанесения на поверхность сталей и твердых сплавов двухкомпонентных покрытий на основе карбидов переходных металлов для повышения служебных характеристик изделий: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.01 / В.Г. Хижняк; Нац. акад. наук Украины. – Киев, 1998. – 24 с.
10. Лоскутова, Т.В. Комплексное насыщение углеродистых сталей и твердых сплавов ниобием и хромом: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / Т.В. Лоскутова; Киев. политех. ин-т. – Киев, 2004. – 20 с.
11. Кудрявцева, Н.Я. Структурообразование карбидных слоев при многокомпонентном диффузионном насыщении / Н.Я. Кудрявцева, Ю.Н. Громов, В.А. Котофеев // ДЕП в Черметинформации. – 1991. – 10 с.
12. Структура, электронное строение и механические свойства покрытий на основе карбида титана на стали У10А / В.Г. Хижняк [и др.] // Наук. вісті Нац. техн. ун-ту України. – 2001. – № 3. – С. 84 – 90.
13. Новик, Ф.С. Математические методы планирования экспериментов в металлведении. Раздел III / Ф.С. Новик. – М.: МиСИС, 1970. – 106 с.
14. Владимиров, Л.П. Термодинамические расчеты равновесных металлургических реакций / Л.П. Владимиров. – М.: Металлургия, 1970. – 528 с.

15. Карапетьянц, М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. – М.: Химия, 1968. – 471 с.
16. Уикс, К.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов карбидов и нитридов / К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок. – М.: Металлургия, 1965. – 276 с.
17. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование металлургических процессов / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 432 с.
18. Самсонов, Г.В. Некоторые закономерности начальной стадии реакционной диффузии / Г.В. Самсонов, Г.Л. Жунковский // Защитные покрытия на металлах. – Киев, 1974. – Вып. 7. – С. 21 – 33.
19. Дубинин, Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов / Г.Н. Дубинин. – М.: Машиностроение, 1964. – 454 с.
20. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие покрытия / Г.В. Самсонов, П.А. Эпик. – М.: Металлургия, 1973. – 399 с.
21. Шатинский, А.Ф. Защитные диффузионные покрытия / А.Ф. Шатинский, А.И. Нестеренко. – Киев: Наук. думка, 1988. – 272 с.
22. Бенсон, С. Термохимическая кинетика / С. Бенсон. – М.: Мир, 1971. – 306 с.
23. Фурман, А.А. Неорганические хлориды / А.А. Фурман. – М.: Химия, 1980. – 416 с.
24. Минкевич, А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов / А.Н. Минкевич. – М.: Машиностроение, 1965. – 492 с.
25. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами / В.С. Дергунова [и др.]. – М.: Металлургия, 1974. – 288 с.

Поступила 10.02.2011

PROCESS MODULATION OF FORMING DIFFUSION Cr – V CARBIDE COATING ON STEEL V8

A. SHMATOV

For three-component Cr – V – Mn system, optimization of the powder mixtures was performed with respect to the wear resistance and microhardness of the diffusion carbide coatings, producing by high-temperature (1100 °C) thermochemical heat treatment for high carbon steel V8 (0,8 wt. % C). Treatment with optimal composition of the Cr – V powder media permit increasing the microhardness of the diffusion carbide coating by the factor of 28000 MPa, improving abrasive wear resistance up to 40,5 and up to 20,1. The optimal Cr – V carbide coating has heterogeneous microstructure containing complex alloyed carbides of vanadium. New model for forming diffusion Cr – V carbide coating on steel is proposed on based of thermodynamics and kinetics.