

УДК 621.7

**ОДНО-, ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИФФУЗИОННЫЕ КАРБИДНЫЕ СЛОИ
НА ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВАХ***канд. техн. наук А.А. ШМАТОВ**(Белорусский национальный технический университет, Минск)*

Исследуются свойства одно-, двух- и трехкомпонентных диффузионных карбидных слоев на железоуглеродистых сплавах. Проведено сравнение микротвердости и абразивной износостойкости многокомпонентных карбидных покрытий, полученных путем высокотемпературной химико-термической обработки железоуглеродистых сплавов. Показано, что наиболее высокими значениями микротвердости ($H_{\mu} = 40000$ МПа) и абразивной износостойкости ($K_w = 70,5$) обладают многокомпонентные карбидные покрытия в системах на основе Cr–Ti–V, Cr–Ti–Mn. Установлена статистически значимая линейная связь между микротвердостью и абразивной износостойкостью одно-, двух-, и трехкомпонентных карбидных слоев. Разработанные многокомпонентные диффузионные карбидные покрытия существенно повышают эксплуатационную стойкость абразивно изнашиваемого инструмента.

Введение. Наиболее перспективным направлением в области повышения износостойкости и долговечности инструмента и деталей машин является разработка многокомпонентных покрытий на основе карбидов, которые обладают комплексом высоких физико-химических и механических свойств [1]. Однако процессы нанесения многокомпонентных карбидных покрытий на железоуглеродистые сплавы изучены недостаточно. Наибольшее число работ посвящено двухкомпонентным карбидным покрытиям, а по трех- и четырехкомпонентным карбидным покрытиям информация крайне ограничена [2 – 8].

Известные методы поверхностного упрочнения не всегда могут сформировать карбидные покрытия, одновременно легированные несколькими тугоплавкими металлами. К лучшим способам осаждения на поверхность изделий тугоплавких соединений относится CVD-процесс, активируемый плазмой. Этот метод позволяет получать многослойные и многокомпонентные покрытия, однако каждый слой состоит из тугоплавких соединений, в том числе карбидов, на основе одного и редко двух легирующих металлов. Данный процесс трудоемок и энергоемок, мало производителен и требует применения дорогостоящего вакуумного оборудования [9]. До настоящего времени широкое промышленное применение получил порошок способ химико-термической обработки (ХТО) с использованием герметичных контейнеров [7]. Вместе с тем этот простой и недорогой метод позволяет быстро разрабатывать различные типы многокомпонентных карбидных покрытий.

Цель настоящей работы – провести сравнение свойств одно-, двух- и трехкомпонентных диффузионных карбидных слоев, полученных на Fe–C сплавах методом ХТО; выбрать оптимальные составы порошковых сред, химико-термическая обработка в которых обеспечивает сталям максимальную абразивную износостойкость.

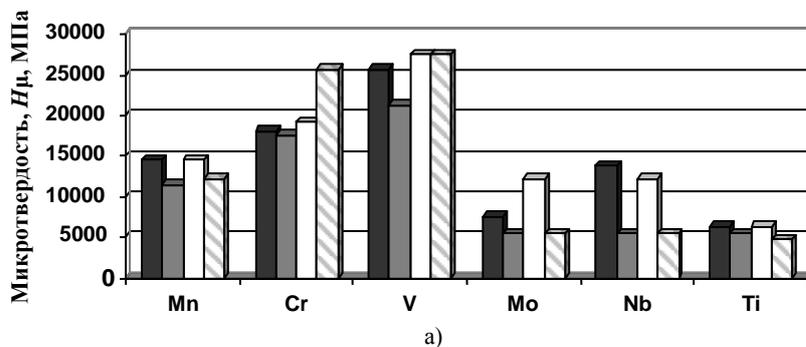
Методы исследований. Одно-, двух- и трехкомпонентные карбидные покрытия в системах на основе Cr–Ti–V, Cr–Ti–Mn, Cr–Ti–Mo, Cr–V–Mo, Cr–V–Mn и Cr–V–Nb были получены на инструментальных сталях: У8 (0,8 % C); 7Х3 (0,7 % C, 3 % Cr); Х12 (2 % C, 12 % Cr), и сером чугуна СЧ 20 высокотемпературным методом ХТО. Образцы из сталей и чугуна помещали в контейнер из жаропрочной стали, заполненный специально приготовленной порошковой насыщающей смесью, которую герметично защищали плавким затвором. Затем контейнер с образцами загружали в электрическую печь, разогретую до температуры 1100 °С, и выдерживали в течение 6 ч. Насыщающую смесь получали методом алюминотермии путем восстановления оксидов металлов алюминием в порошковых смесях следующего состава (мас. %): 98 % (50 % Al₂O₃ + 35 % Me_xO_y + 15 % Al) + 2 % NH₄Cl, где оксиды Me_xO_y = Cr₂O₃, TiO₂, V₂O₅, MoO₃, Nb₂O₅ являлись поставщиком карбидообразующих металлов. Предварительно восстановленную смесь размалывали и просеивали. Когда в нее добавляли активатор (2 % NH₄Cl), смесь для ХТО была готова к употреблению.

Для изучения структуры и фазового состава карбидных покрытий применяли микроструктурный, рентгеноструктурный, дорометрический и микрорентгеноспектральный анализы. Испытания на абразивную износостойкость карбидных слоев проводили на машине типа ХБ-4 при скорости вращения абразивного круга 0,5 м/с, радиальной подаче испытываемого образца 1 мм на оборот и статической нагрузке 1 МПа. Показатель относительной износостойкости K_w карбидных диффузионных покрытий при абразивном изнашивании определяли по формуле: $K_w = \Delta m_2 / \Delta m_1$, где Δm_1 – потеря массы образца с покрытием; Δm_2 – то же без покрытия.

При построении сравнительных диаграмм для данного сочетания насыщающих элементов учитывали только тот состав порошковой смеси, при котором достигаются наибольшие значения свойств. При этом при двухкомпонентном насыщении Fe–C сплавов варьировали три состава смесей, а при трехкомпонентном насыщении – семь составов.

Результаты и их обсуждение. Высокотемпературная химико-термическая обработка Fe–C сплавов в синтезированных многокомпонентных порошковых средах приводит к формированию сплошных многокомпонентных покрытий на основе комплексных карбидов толщиной 25...80 мкм на сталях и 55...140 мкм – на чугуне.

Результаты исследований микротвердости H_{μ} и абразивной износостойкости одно-, двух- и трехкомпонентных карбидных покрытий, полученных на различных Fe–C сплавах, в Cr–Ti–V, Cr–Ti–Mn, Cr–Ti–Mo, Cr–V–Mo, Cr–V–Mn и Cr–V–Nb системах насыщающих элементов приведены на рисунках 1, 2.



Примечание. При насыщении Fe–C сплавов **Mo**, **Nb** и **Ti** получен диффузионный слой, состоящий из тонкой несплошной карбидной зоны, твердость которой не удается точно замерить, и зоны α -твердого раствора

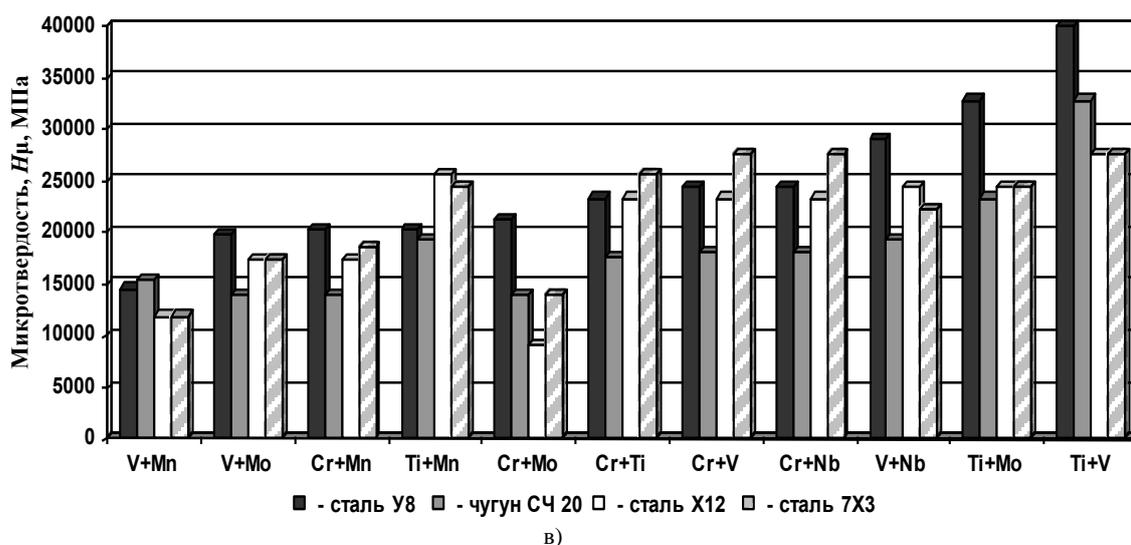
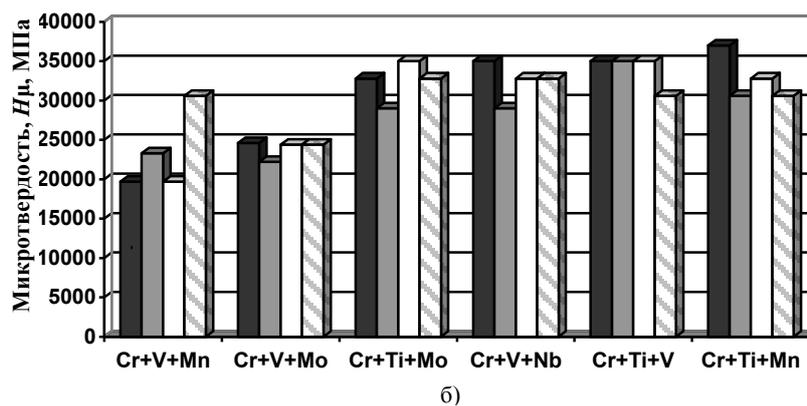


Рис. 1. Сравнительная диаграмма микротвердости однокомпонентных (а), трехкомпонентных (б) и двухкомпонентных (в) карбидных диффузионных покрытий.
Режим ХТО: $T = 1100$ °C; $\tau = 6$ ч

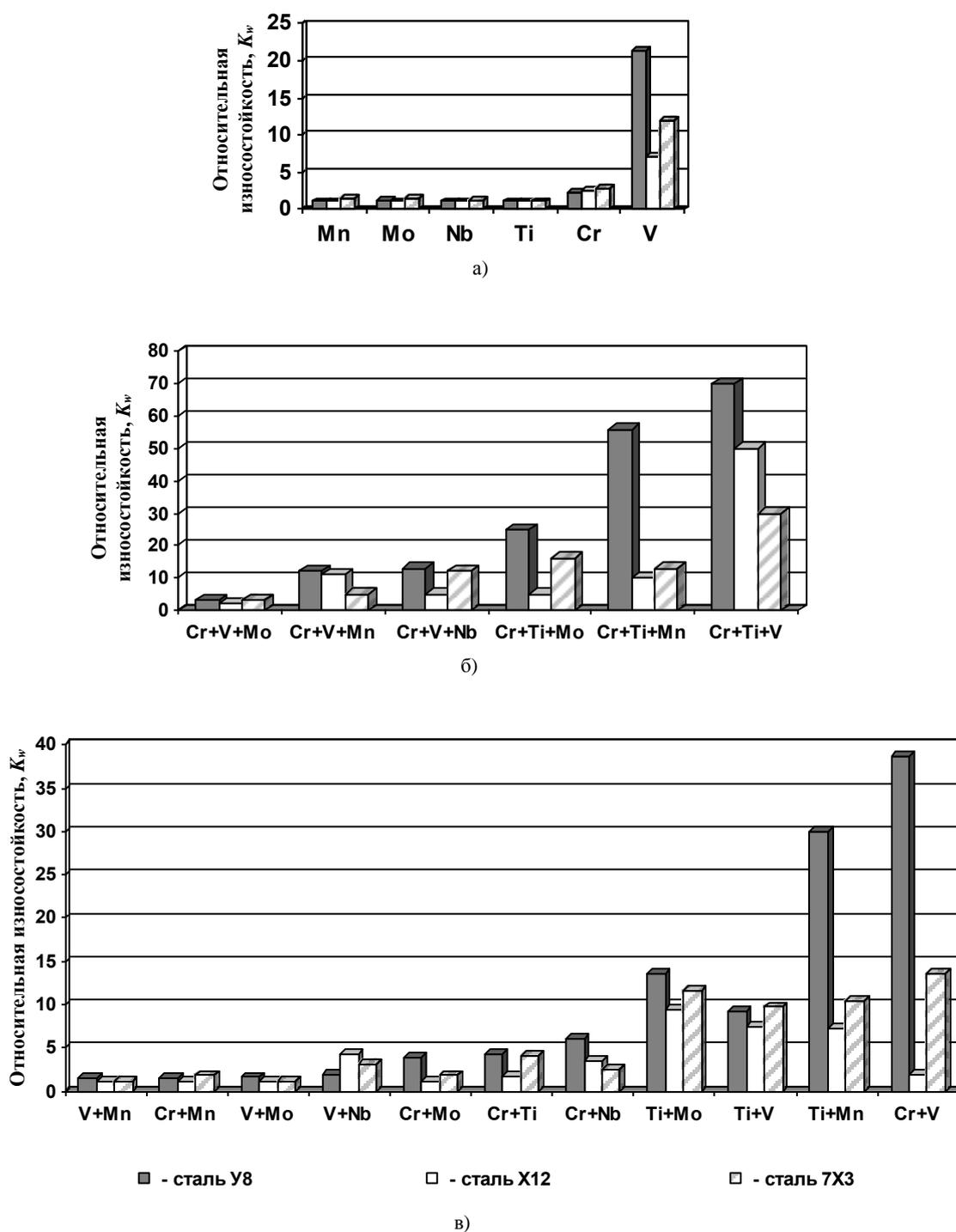


Рис. 2. Сравнительная диаграмма износостойкости однокомпонентных (а), трехкомпонентных (б) и двухкомпонентных (в) карбидных диффузионных покрытий при абразивном изнашивании. Режим ХТО: $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\tau = 6$ ч; условия испытаний: $p = 1$ МПа, $v = 0,5$ м/с, абразив – электрокорунд

Из рисунков 1, 2 видно, что наиболее высокими значениями микротвердости ($H_{\mu} = 40000$ МПа) и абразивной износостойкости ($K_w = 70,5$) обладают двух- и трехкомпонентные карбидные покрытия в системах на основе Cr–Ti–V, Cr–Ti–Mn.

Сравнительные данные также свидетельствуют о том, что величина микротвердости и абразивной износостойкости карбидных слоев зависит от содержания углерода и легирующих элементов в насыщаемом сплаве. Отмечено, что карбидные покрытия, полученные на стали У8, как правило, превосходят по

свойствам другие Fe–C сплавы. Объяснить такую закономерность можно с точки зрения конфигурационной теории локализации валентных электронов, согласно которой повышение или снижение механических свойств карбидов обусловлено усилением или ослаблением связей Me–Me и Me–C [10]. Присутствие хрома в сталях X12, 7X3 связывает углерод матрицы в устойчивые карбиды, что сопровождается снижением мощности диффузионного потока углерода, подводимого к поверхности насыщаемого металла [11]. Поскольку скорость массопереноса углерода в легированной стали при температуре насыщения лимитируется скоростью растворения карбидов в аустените, содержание углерода в карбидном покрытии снижается, а количество железа – увеличивается. Последнее приводит к ослаблению связей Me–C и Me–Me в карбидной фазе, а значит и к снижению свойств карбидных слоев, образованных на поверхности легированных сталей [12].

Следует отметить, что высокие значения абразивной износостойкости карбидных покрытий, которые они показали в системах Cr–Ti–V, Cr–Ti–Mn обусловлены крайне высокими показателями микротвердости карбидных фаз в диффузионном слое, соизмеримыми с твердостью абразивных частиц, так как износостойкость зависит от соотношения этих величин [13, 14]. Хотя абразивная износостойкость компактных материалов определяется не только их твердостью, но и структурой, структура при абразивном изнашивании является менее чувствительным критерием оценки износостойкости, нежели твердость [13].

В работе проведен корреляционный анализ исследуемых свойств карбидных покрытий в тройных системах на основе Cr–Ti–V, Cr–Ti–Mn в соответствии с известной методикой [15, 16]. Приведенные данные (табл. 1, 2) указывают на наличие статистически значимой линейной связи между абразивной износостойкостью и микротвердостью карбидных слоев для всех Fe–C сплавов, кроме стали 7X3 в Cr–Ti–Mn системе, поскольку коэффициент парной корреляции между этими свойствами изменяется в интервале 0,46..0,73 и выполняется условие $|r| \geq r_{кр}$ ($r_{кр} = 0,45$ при $f = 17$, $\alpha = 0,05$) [15]. Эти результаты хорошо согласуются с работой А.В. Белякова [12].

Таблица 1

Коэффициенты парной корреляции
между свойствами карбидных покрытий в системе Cr–Ti–V

Свойства		Микротвердость				Абразивная износостойкость		
		У8	X12	7X3	СЧ20	У8	X12	7X3
Микротвердость	У8	1				0,73		
	X12		1				0,56	
	7X3			1				0,51
	СЧ20				1			
Абразивная износостойкость	У8					1		
	X12						1	
	7X3							1

Таблица 2

Коэффициенты парной корреляции
между свойствами карбидных покрытий в системе Cr–Ti–Mn

Свойства		Микротвердость				Абразивная износостойкость		
		У8	X12	7X3	СЧ20	У8	X12	7X3
Микротвердость	У8	1				0,46		
	X12		1				0,51	
	7X3			1				0,22
	СЧ20				1			
Абразивная износостойкость	У8					1		
	X12						1	
	7X3							1

Абразивную износостойкость и микротвердость двух- и трехкомпонентных карбидных покрытий иллюстрируют рисунки 1, 2 и данные таблицы 3.

Таблица 3

Относительная износостойкость K_w , толщина δ , и микротвердость H_μ , диффузионных карбидных покрытий, полученных на стали У8

Вид покрытий	K_w	$H_\mu, 10^3$ МПа	δ , мкм
Однокомпонентные	1,1...21,4	13,8...25,7	7...35
Двухкомпонентные	1,5...38,7	14,5...40,0	15...80
Трехкомпонентные	3,9...70,5	19,7...37,1	20...75

Видно, что эти покрытия превосходят однокомпонентные покрытия. Последнее обусловлено следующими факторами:

- преобладанием в покрытии карбидов, имеющих в силу своей физической и кристаллохимической природы высокие механические свойства, т.е. карбидов TiC и VC;
- наличием взаимной растворимости карбидов (5...30 %), входящих в состав многокомпонентных диффузионных слоев;
- высокой текстурированностью (до 98 % от теоретических значений) карбидных зерен на основе ванадия.

Повышение износостойкости диффузионных карбидных слоев напрямую зависит от их толщины (см. табл. 3), если рассматриваются карбиды одного структурного типа и физико-химической природы.

Установлено, что трехкомпонентные Cr–Ti–V и Ti–V–Mn карбидные покрытия с гетерогенной структурой, содержащей до 80 % комплексных карбидов титана, обладают наибольшей абразивной износостойкостью.

В результате сравнительного анализа всех исследуемых карбидных систем выбраны следующие оптимальные составы трехкомпонентных порошковых сред, при которых абразивная износостойкость карбидных покрытий на стали У8 максимально повысилась (в частности, Cr–Ti–Mn слоев – в 57 раз; Cr–Ti–V слоев – в 70,5 раза):

- для Cr–Ti–V системы – 25 % Cr₂O₃ + 50 % TiO₂ + 25 % V₂O₅;
- для Cr–Ti–Mn системы – 12,5 % Cr₂O₃ + 12,5 % TiO₂ + 75 % MnO₂.

Структуры трехкомпонентных карбидных слоев на стали У8, полученных в оптимальных насыщающих смесях, представлены на рисунке 3.

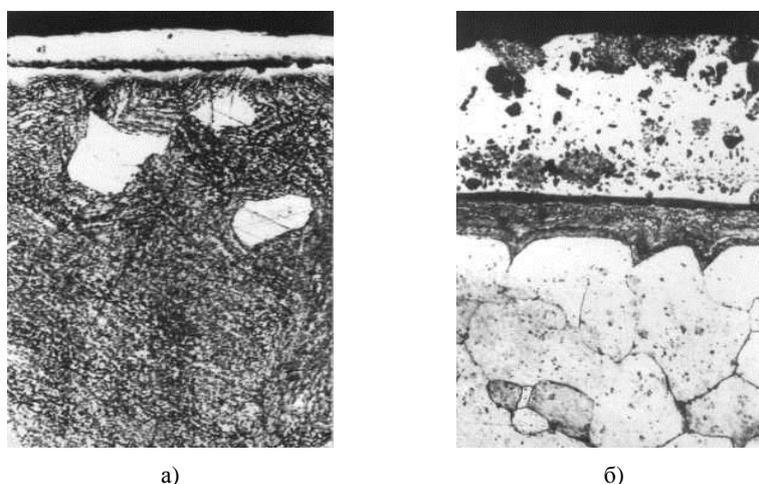
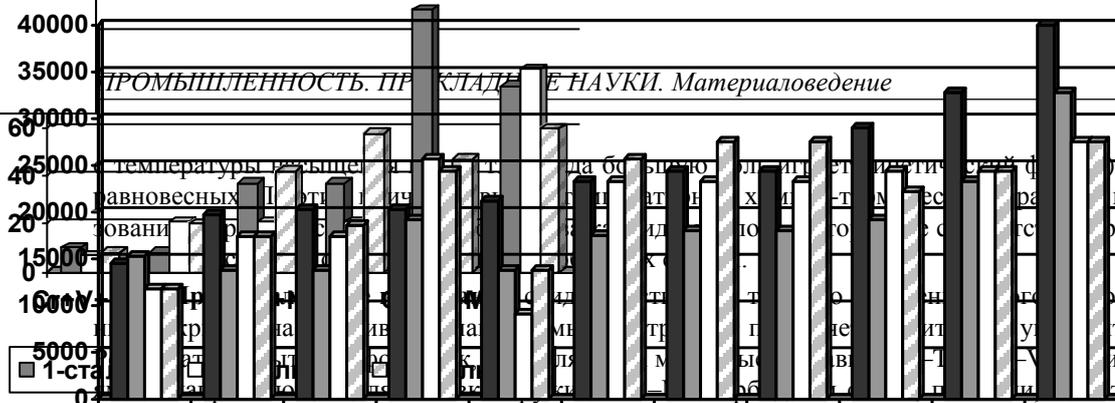


Рис. 3. Микроструктуры оптимальных карбидных слоев на стали У8, полученных при $T = 1100$ °С и $\tau = 6$ ч ($\times 320$).

Составы насыщающих смесей по основным компонентам:

а – 25 % Cr₂O₃ + 50 % TiO₂ + 25 % V₂O₅; б – 12,5 % Cr₂O₃ + 12,5 % TiO₂ + 75 % MnO₂

С теоретической точки зрения высокотемпературные процессы формирования многокомпонентных и многофазовых карбидных покрытий имеют сложную природу и являются результатом диффузионного взаимодействия насыщающих карбидообразующих металлов с углеродом Fe–C матрицы. Диффузионное насыщение поверхности сталей и чугуна карбидообразующими металлами в порошковых средах сопровождается перераспределением элементов подложки из-за влияния насыщающих элементов (например, градиент химического потенциала хрома влияет на диффузионный поток углерода и т.д.). Сами условия формирования многокомпонентных диффузионных карбидных слоев (небольшая продолжительность насыщения, большая мощность диффузионного источника, сравнительно быстрое охлаждение



температуры резки и температуры закалки. Также далеки от равновесных состояний, что приводит к образованию неравновесных диаграмм. Это приводит к образованию карбидов, что повышает его стойкость. Металлы с такими покрытиями являются идеальными покрытиями для инструментов. Стойкость инструментов с такими покрытиями повышается в 2...3 раза по сравнению с твердосплавными.

■ 1 - сталь У8 ■ 2 - чугун СЧ 20 □ 3 - сталь Х12 □ 4 - сталь 7Х3

превосходят по микротвердости и абразивной износостойкости однокомпонентные.

2. Наиболее высокими значениями микротвердости ($H_{\mu} = 40000$ МПа) и абразивной износостойкости ($K_w = 70,5$) обладают многокомпонентные карбидные покрытия в системах на основе Cr-Ti-V, Cr-Ti-Mn.

3. Установлена статистически значимая линейная связь между микротвердостью и абразивной износостойкостью многокомпонентных карбидных слоев в системах Cr-Ti-V и Cr-Ti-Mn

ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения / Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
2. Лунина, М.Н. Упрочнение поверхности стали карбидами Ti и Cr / М.Н. Лунина // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1993. – № 2. – С. 18 – 20.
3. Многокомпонентное диффузионное насыщение сталей карбидообразующими элементами / Н.Я. Кудрявцева [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1994. – № 6. – С. 40 – 43.
4. Хижняк, В.Г. Физико-химические условия нанесения двухкомпонентных карбидных покрытий в хлорных средах / В.Г. Хижняк // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1998. – № 7. – С. 6 – 10.
5. Лоскутова, Т.В. Комплексное насыщение углеродистых сталей и твердых сплавов ниобием и хромом: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / Т.В. Лоскутова; КПИ. – Киев, 2004. – 20 с.
6. 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.
7. Многокомпонентные диффузионные покрытия / Л.С. Ляхович [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1974. – 288 с.
8. Мартынюк, М.Н. Исследование и оптимизация процессов получения износостойких диффузионных покрытий: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 / М.Н. Мартынюк. – Минск, 1973. – 214 с.
9. Hocking, M.G. Metallic and Ceramic Coatings. Production, Properties and Applications / M.G. Hocking, V. Vasantasree, P.S. Sidky. – London, New York, 2000. – 518 p.
10. Самсонов, Г.В. Физическое материаловедение карбидов / Г.В. Самсонов, Г.Ш. Упадхая, В.С. Нешпор. – Киев: Наукова думка, 1974. – 456 с.
11. Гуляев, А.П. Металловедение / А.П. Гуляев. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1978. – 648 с.
12. Бякова, А.В. Изучение условий получения, состава и свойств карбидных покрытий на железе и сталях: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / А.В. Бякова. – Киев, 1976. – 24 с.
13. Хрущов, М.М. Абразивное изнашивание / М.М. Хрущов, М.А. Бабичев. – М.: Наука, 1970. – 252 с.
14. Крагельский, И.В. Основы расчетов на трение и износ / И.В. Крагельский, М.Н. Добычин, В.С. Комбалов. – М.: Машиностроение, 1977. – 526 с.
15. Новик, Ф.С. Математические методы планирования экспериментов в металлловедении / Ф.С. Новик. – М.: МиСИС, 1970. – Раздел III. – 106 с.
16. Шторм, Р. Теория вероятностей. Математическая статистика. Статистический контроль качества / Р. Шторм. – М.: Мир, 1970. – 368 с.

Поступила 23.04.2008