

УДК 621.793, 621.794.6 (088.8)

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ, СФОРМИРОВАННЫЕ ПРИ ДИФФУЗИОННОМ НАСЫЩЕНИИ СТАЛИ НЕСКОЛЬКИМИ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

А. А. Шматов

Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь

Исследованы структура и свойства сталей, подвергнутых химико-термической обработке (ХТО) в многокомпонентных карбидообразующих средах. В результате в насыщаемой стали формируются 2 типа композиционных структур (КС). Установлены закономерности формирования поликарбидных диффузионных покрытий. На основе термодинамики и кинетики смоделированы процессы комплексного диффузионного насыщения стали переходными металлами.

Ключевые слова: сталь, ХТО, поликарбидные покрытия, композиционные структуры

COMPOSITE STRUCTURES FORMED IN STEEL AT THE DIFFUSION SATURATION BY SEVERAL TRANSITION METALS

A. A. Shmatov

Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

The structure and properties of steels subjected to thermochemical heat treatment in multi-carbide forming media are studied. As a result, two types of composite structures (CS) are formed. Regularities in the formation of diffusion multi-carbide coatings are installed. New models of complex diffusion saturation for steel by transition metals is proposed on based of thermodynamics and kinetics.

Ключевые слова: steel, thermochemical heat treatment, multi-carbide coatings, composite structures

Введение. Уровень развития современной техники характеризуется высокой интенсивностью эксплуатации стальных инструментов и деталей машин. Это требует существенного улучшения их эксплуатационных свойств, что можно достичь формированием в сталях композиционной структуры путем упрочняющей обработки. Большой научный и практический интерес в этом плане представляет процесс химико-термической обработки (ХТО) для получения многокомпонентных карбидных покрытий [1 – 8]. Это обусловлено тем, что карбиды, в отличие от других тугоплавких соединений, обладают целым комплексом высоких физико-химических и механических свойств, а согласно закономерностям Н. С. Курнакова при наличии взаимной растворимости между карбидами достигается экстремум этих свойств [1, 9].

Большинство авторов [9 – 13] рассматривает упрочнение, как повышение эксплуатационных свойств сталей и сплавов, и преж-

де всего их конструкционной прочности (КП). Основными критериями КП являются надежность, долговечность, прочность и жесткость [10, 13]. Для инструментов и деталей машин очень важно иметь максимальную КП. Однако существующий антагонизм критериев прочности и надежности значительно снижает КП. Усиление или «синергизм» этих взаимно противоположных характеристик можно достичь формированием в сталях и сплавах композиционной структуры (КС). Помимо традиционного подхода, когда КС создают в композиционных материалах (КМ), из которых потом изготавливают изделия, существуют и нетрадиционные подходы, когда КС формируют в результате упрочняющей обработки самих изделий; и в этом случае инструменты и детали машин в паре с защитными покрытиями, а также имеющие дискретную или градиентную структуры, рассматриваются, как своеобразные КМ [14 – 21].

На основании анализа установлено, что

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ, СФОРМИРОВАННЫЕ ПРИ ДИФфуЗИОННОМ НАСЫЩЕНИИ СТАЛИ НЕСКОЛЬКИМИ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

с помощью упрочняющей обработки сталей и сплавов можно создать различные структурные композиции (СК), в которых достигается синергизм ее основных критериев прочности и надежности (рисунок 1). СК, полученная путем обработки, может быть многоуровневая и построена из макроэлементов (слой, матрица), микро- и наноэлементов (зерно, субзерно, частица); при рациональном составлении этих элементов в композицию ком-

плексно сочетаются их противоположные свойства. На рисунке 1 приведены некоторые практически реализуемые варианты структурных композиций. Отмечены большие перспективы для развития таких упрочняющих технологий, которые могут сформировать в инструментах и деталях машин композиционные нанокристаллические, градиентные, дискретные и мозаично - дискретные структуры [14 – 21].

1. Структурная композиция (СК) из чередующихся макроэлементов (матрица, слой) с различными свойствами

- СК «твердый слой – переходный слой – вязкая матрица»
- СК «твердосмазочный слой – переходный слой – твердая матрица»
- СК «слой с дискретной структурой – переходный слой – твердая матрица»

2. Структурная композиция (СК) из чередующихся микро(нано)элементов (зерен, субзерен, частиц) с различными свойствами

- СК «матрица, состоящая из чередующихся субзерен (зерен) мало- и высокоуглеродистого мартенсита»
- СК «слой, состоящий из чередующихся зерен твердой и мягкой фазы»
- СК «матрица или слой, состоящие из чередующихся нано- и поликристаллитов»
- СК «пластичный слой, дисперсионно упрочненный твердыми соединениями»

3. Структурная композиция (СК) из микро (нано) элементов, которые направленно меняют свои свойства

- Функционально-градиентные покрытия, в которых твердость снижается от поверхности к сердцевине
- Функционально-градиентные материалы, в которых твердость и другие свойства снижаются или повышаются от поверхности к сердцевине

Рисунок 1 – Классификация композиционных структур, сформированных путем упрочняющей обработки сплавов

В настоящей работе поставлены задачи: (а) изучить кинетику и закономерности формирования поликарбидных покрытий на сталях, (б) определить структурные композиции, созданные при многокомпонентном диффузионном насыщении сталей карбидообразующими металлами; (в) провести моделирование процессов получения диффузионных поликарбидных покрытий; (г) изучить механические свойства поликарбидных слоев и установить характер их упрочняющего эффекта.

Методы исследований. Одно-, двух- и трехкомпонентные карбидные покрытия в *Ползуновский альманах № 2 2015*

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 % С), 7Х3 (0,7 % С, 3 % Cr) и Х12 (2 % С, 12 % Cr) методом ХТО. Стальные образцы вместе с порошковой насыщающей смесью упаковывали в жаропрочный контейнер, который герметично защищали плавким затвором. Этот контейнер загружали в электрическую печь, разогретую до температуры 1100 °С, где выдерживали в течение 6 часов. Насыщающую смесь получали методом алюминотермии путем восстановления оксидов

металлов алюминием в порошковых смесях следующего состава, мас. %: 98 % (50 % Al_2O_3 + 35 % Me_xO_y + 15 % Al) + 2 % NH_4Cl , где оксиды $Me_xO_y = Cr_2O_3, TiO_2, V_2O_5, MoO_3, Nb_2O_5$ являлись поставщиком карбидообразующих металлов. Предварительно восстановленную смесь размалывали и просеивали. Когда в нее добавляли активатор (2 % NH_4Cl), смесь для ХТО считалась готовой к употреблению.

Структуру и фазовый состав поликарбидных слоев изучали методами микроструктурного, дюрOMETрического, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов. Испытания на абразивную износостойкость диффузионных 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 покрытий определяли по формуле $K_w = \Delta m_2 / \Delta m_1$, где Δm_1 – потеря массы образца с покрытием, Δm_2 – тоже без покрытия.

Результаты исследований. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований широкой гаммы (более 100 типов) многокомпонентных карбидных покрытий многофункционального назначения, полученных на инструментальных сталях У8, 7Х3, Х12 методом ХТО в алюминотермических насыщающих средах систем оксидов на основе Cr, Ti, V, Mn, Mo, Nb. В основу разработки новых процессов ХТО положены структурно-энергетические принципы, предусматривающие создание метастабильной, многокомпонентной и многофазной структуры диффузионных покрытий при изоморфной смесимости карбидов.

В работе проведен системный анализ структуры и фазового состава двух- и трехкомпонентных диффузионных карбидных слоев и изучены закономерности их формирования в зависимости от сочетания и количества насыщающих карбидообразующих (к. о.) элементов, содержания углерода в стальной подложке, температурно-временных условий обработки. Результаты обобщены в симплекс-системах оксидов Cr – Ti – V, Cr – Ti – Mn (рисунок 2) и Cr – Mn – V для карбидных слоев на стали У8.

Для каждого типа покрытий установлено свое минимальное содержание углерода (0,1 – 0,25 %) в стали, при котором образуются карбидные слои; оно повышается с увеличением насыщающих металлов и понижается до наименьшего (0,1 % С), если в насыщении участвует Mn. Отмечено, что карбидный слой

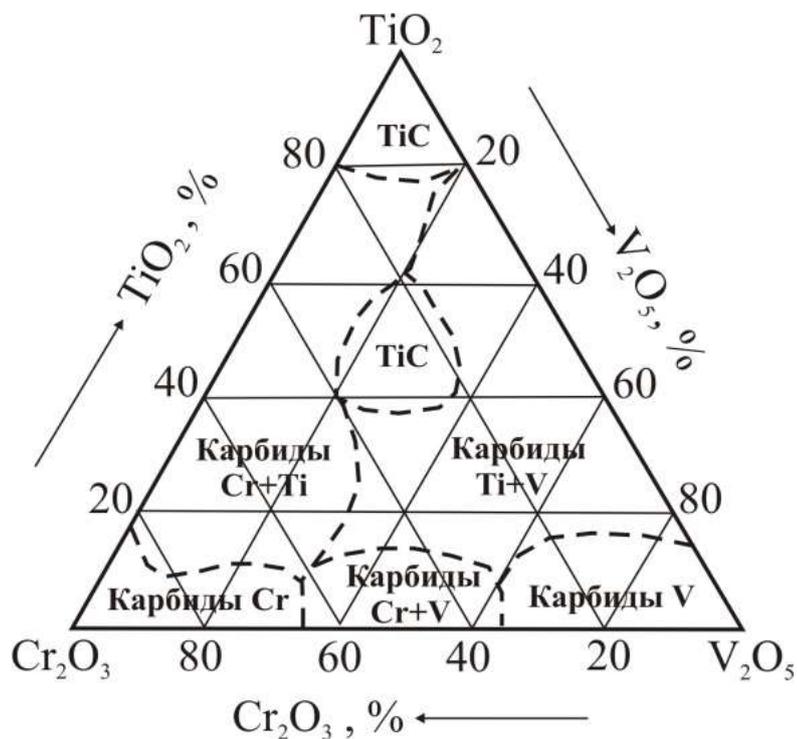
формируется вместе с зоной твердого раствора, науглероженной и обезуглероженной зонами, что в целом создает КС. Чем выше сродство к. о. элемента к углероду, тем тоньше слой твердого раствора. В равных условиях насыщения зона твердого раствора Mn в железе больше зон твердых растворов V, Ti, Cr. Толщина поликарбидных слоев зависит от сочетания металлов-диффузантов и увеличивается с ростом углерода в стали.

В работе изучены закономерности структурообразования многокомпонентных карбидных слоев: в их формировании участвуют все насыщающие к. о. металлы, которые либо образуют самостоятельные фазы, либо легируют другие карбиды. Доминирующей фазой является карбид TiC, который зарождается уже при 5 % содержании TiO_2 в смеси, однако поликарбидные слои с участием Mn образуются при наименьшем количестве 0,1 % С в подложке. V, Cr, Mo, Nb образуют собственные карбиды, когда насыщающий состав содержит более 60 % их оксидов, при меньшем содержании оксидов металлов их карбиды легируют другие карбиды. Mn формирует отдельную зону сложных карбидов $(Mn, Fe)_3C$.

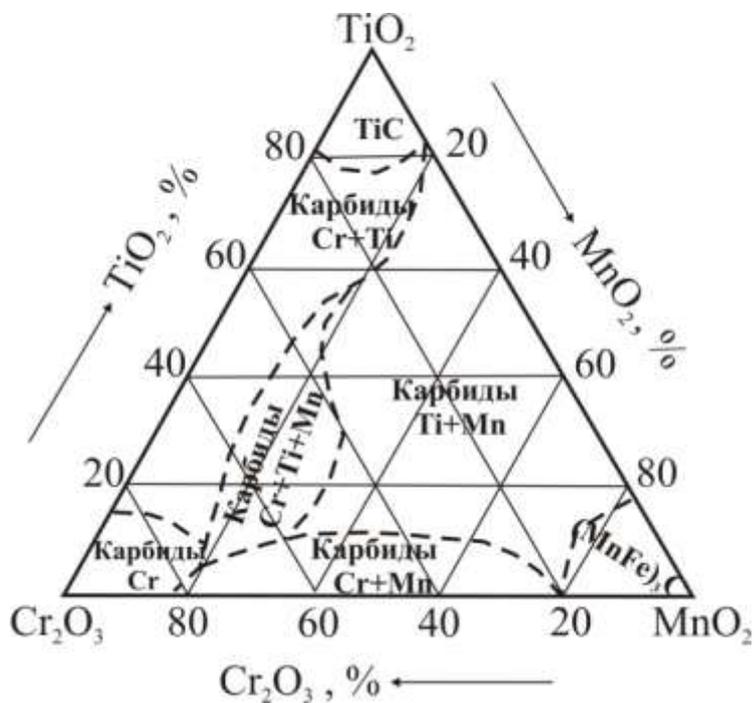
Сделана оценка степени легирования TiC по периоду решетки: кристаллическая решетка TiC сжимается при двух- и трехкомпонентном насыщении стали Ti, V, Cr и не меняется при добавлении Mn в эти составы, а с ростом углерода в стали карбид TiC формируется с меньшим дефицитом углерода. В карбиде TiC мало растворяется элементов, например, при титанованадировании – 10 – 12 % V, при титанохромировании – 4 – 6 % Cr или отсутствует растворимость Mn при титаномарганцировании. Отмечено, что формирование поликарбидных покрытий идет преимущественно при односторонней диффузии С из основы к реакционной поверхности через карбидную фазу; причем диффузионная подвижность С увеличивается в ряду: $TiC \rightarrow Cr_7C_3 \rightarrow VC \rightarrow V_2C \rightarrow Mn_3C$. Карбидный состав метастабильных многокомпонентных покрытий меняется со временем в изотермических условиях насыщения и не соответствует данным диаграммам равновесного состояния.

По кинетике формирования поликарбидных покрытий можно разделить на 2 основные группы (рисунок 3): покрытия, образованные из нерастворимых карбидов (1 – 3) и покрытия, образованные из взаимно растворимых карбидов (4 – 6). Зависимость толщины всех слоев от времени процесса близка к параболической, а от температуры – к экспоненциальной.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ, СФОРМИРОВАННЫЕ ПРИ ДИФфуЗИОННОМ НАСЫЩЕНИИ
СТАЛИ НЕСКОЛЬКИМИ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ



а)



б)

Рисунок 2 – Зависимость фазового состава карбидных слоев на стали У8 от насыщающего состава в системах оксидов Cr – Ti – V (а), Cr – Ti – Mn (б)

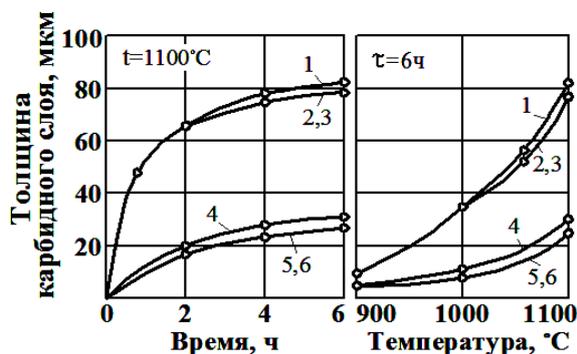


Рисунок 3 – Влияние условий насыщения на толщину Ti – Mn (1 – 3) и Cr – Ti – V (4 – 6) карбидных слоев. Насыщаемые стали: 1, 4 – сталь У8; 2, 5 – сталь 7Х3; 3, 6 – сталь Х12

Впервые установлен эффект аномально-го роста (в 2,7 – 3,2 раза) Ti-Mn и Cr-Ti-Mn карбидных слоев с композиционной структурой при ХТО сталей в алюминотермических

смесях на основе 25 % TiO₂+75 % MnO₂ и 25 % Cr₂O₃+25 % TiO₂+75 % MnO₂, обусловленный ускорением диффузии элементов и синтеза карбидов в жидкометаллической фазе на базе алюминия [3, 6].

В результате структурного анализа установлено, что при ХТО инструментальных сталей в карбидообразующих средах формируются 2 типа композиционных структур (КС), построенных из макро- и микроэлементов с различными свойствами: КС покрытий, состоящих из слоев взаимно нерастворимых карбидов с Al-содержащими включениями (рисунок 4а) и КС сплава типа «высокопрочный карбидный слой – переходный слой – вязкая матрица» (рисунок 4б).

На основании кинетики изменения карбидного состава покрытий и термодинамических расчетов смоделированы процессы формирования на стали двух- и трехкомпонентных карбидных слоев в различных системах элементов [3, 5 – 8], подобно представленному на рисунке 5.

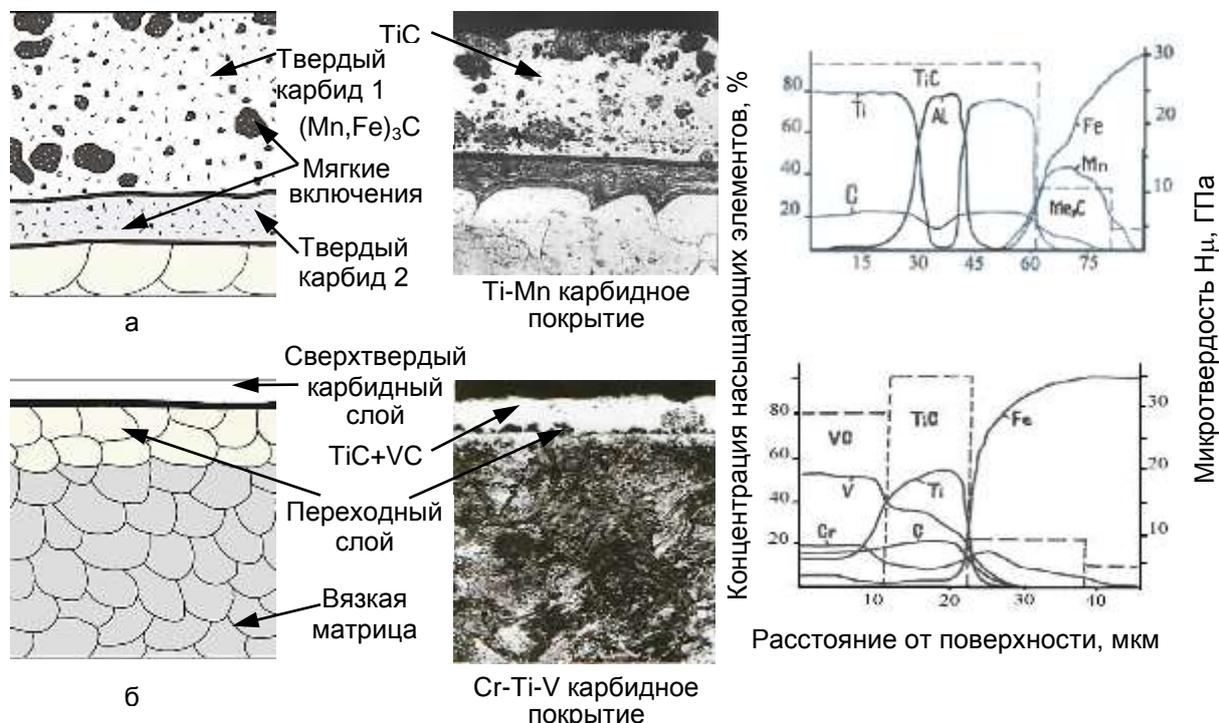


Рисунок 4 – Схематическое изображение композиционных структур (КС) на примерах поликарбидных покрытий, создаваемых при ХТО стали

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ, СФОРМИРОВАННЫЕ ПРИ ДИФфуЗИОННОМ НАСЫЩЕНИИ СТАЛИ НЕСКОЛЬКИМИ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

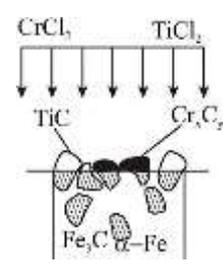
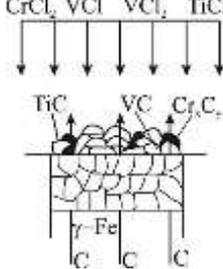
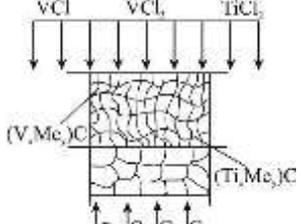
| | | |
|--|---|--|
| <p>600 °C</p>  | $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$ $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ $\text{FeO} + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 9\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{H}_2$ $\text{Me} + n\text{HCl} \rightarrow \text{MeCl}_n + \frac{n}{2} \text{H}_2$ <p>где Me: Cr, Ti, V</p> | <p>300 °C</p> <p>↓</p> <p>500 °C</p> |
| <p>800 °C</p>  | $3\text{TiCl}_2 + 3\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{TiC} + 2\text{FeCl}_3 + 7\text{Fe}$ $23\text{CrCl}_2 + 6\text{Fe}_3\text{C} + 5\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 23\text{FeCl}_2$ $7\text{CrCl}_2 + 3\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + 7\text{FeCl}_2 + 2\text{Fe};$ $3\text{CrCl}_2 \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + \text{Cr}$ $23\text{Cr} + 6\text{C} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ $7\text{Cr} + 3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$ | <p>500 °C</p> <p>↓</p> <p>730 °C</p> <p>↓</p> <p>900 °C</p> |
| <p>1100 °C</p>  | $3\text{TiCl}_2 \rightarrow 2\text{TiCl}_3 + \text{Ti}$ $4\text{VCl} \rightarrow 2\text{VCl}_2 + 2\text{V}$ $\text{TiCl}_2 + \text{H}_2 + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + 2\text{HCl}$ $\text{VCl}_2 + \text{H}_2 + \text{C} \rightarrow \text{VC} + 2\text{HCl}$ $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$ $\text{V} + \text{C} \rightarrow \text{VC}$ $\text{V} + 1/3\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{VC} + 3/7\text{Cr};$ $\text{V} + 1/6\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{VC} + 23/6\text{Cr};$ $\text{Ti} + 1/3\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{TiC} + 7/3\text{Cr}$ $\text{Ti} + 1/6\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{TiC} + 23/6\text{Cr}$ $\text{Ti} + \text{VC} \rightarrow \text{TiC} + \text{V}$ | <p>730 °C</p> <p>↓</p> <p>1100 °C</p> <p>↓</p> <p>900 °C</p> <p>↓</p> <p>1100 °C</p> |

Рисунок 5 – Схема процесса формирования диффузионного Cr – Ti – V карбидного покрытия на стали У8

В результате исследования свойств поликарбидных покрытий установлено, что двух- и трехкомпонентные слои превосходят по абразивной износостойкости и микротвердости однокомпонентные; максимальной микротвердостью и износостойкостью при абразивном изнашивании обладают покрытия на базе карбида титана, а при сухом трении скольжения – на базе карбидов ванадия. В работе проведена оптимизация процессов ХТО сталей У8, 7Х3, Х12 в 6-ти системах легирующих элементов: Cr – Ti – V, Cr – Ti – Mn, Cr – Ti – Mo, Cr – V – Mo, Cr – V – Mn, Cr – V – Nb; разработаны модели и пакет симплексидаграмм, описывающих влияние насыщающих элементов на свойства слоев. В результате абразивная износостойкость поликарбидных слоев, полученных на сталях в средах, содержащих 20 % Cr₂O₃+60 % TiO₂+20 % V₂O₅, 25 % Cr₂O₃+25 % TiO₂+75 % MnO₂,

25 % TiO₂+75 % MnO₂ повысилась в 30 – 70 раз, по сравнению с исходным состоянием; а микротвердость покрытий возросла до 28 – 40 ГПа [3 – 8].

В настоящей работе экспериментально доказано, что полученные поликарбидные слои создают большой упрочняющий эффект благодаря преобладанию в составе покрытий сверхтвердых карбидов ванадия и титана; высокой текстурованности карбидов ванадия; образованию сложнoleгированных карбидов с искаженной кристаллической решеткой; формированию гетерофазных структур с развитой поверхностью и полями напряжений. В этом случае реализуются различные диффузионные механизмы упрочнения: за счет трения кристаллической решетки силами Пайерлса-Набарро, а также твердорастворного, зернограничного и дислокационного упрочнения [9, 10, 13].

Выводы.

1. Установлено, что при ХТО инструментальных сплавов в карбидообразующих средах формируются 2 типа композиционных структур (КС), построенных из макро- и микроэлементов с различными свойствами: КС типа «сверхтвердый карбидный слой – переходный слой – вязкая матрица»; и КС покрытий, состоящие из слоев взаимно нерастворимых карбидов с алюминийсодержащими включениями.

2. Выявлены два основных механизма структурообразования покрытий: с гетерогенной структурой из взаимно растворимых карбидов и с КС на базе нерастворимых друг в друге карбидов.

3. Установлен эффект аномального роста (в 2,7 – 3,2 раза) Ti – Mn и Cr – Ti – Mn карбидных слоев с композиционной структурой.

4. На основе термодинамики и кинетики смоделированы процессы двух- и трехкомпонентного диффузионного насыщения стали переходными металлами.

5. В многокомпонентных диффузионных карбидных покрытиях реализуются диффузионные механизмы упрочнения согласно дислокационной теории прочности.

Список литературы

1. Фетисов, Г.П. *Материаловедение и технология металлов* / Г.П. Фетисов, Ф.А. Гарифуллин // М.: Изд-во Оникс, 2007. - 624 с.

2. *Химико-термическая обработка металлов и сплавов* / Под ред. Л. С. Ляховича. М.: Металлургия, 1981. - 424 с.

3. Ворошнин, Л.Г. *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* // Вест. Полоц. гос. ун-та. Сер. Промышленность. - 2008. - № 8. - С. 14–19.

5. Шматов, А.А. *Формирование диффузионного Cr-Ti-V карбидного покрытия на стали* // Вест. Брест. гос. тех. ун-та. Сер. Машиностроение. 2010. № 4. С. 7–13.

6. Шматов, А.А. *Формирование диффузионного Ti-Mn карбидного слоя на стали* / Вестник Гомел. гос. тех. ун-та им. П.О. Сухого. Сер. Обработка конструкционных материалов. - 2010. - № 4. - С. 69–80.

7. Шматов, А.А. *Моделирование процесса формирования диффузионного Ti-V карбидного покрытия на стали У8* / Вест. Полоц. гос. ун-та. Сер. Промышленность. - 2011. - № 3. - С. 95–102.

8. Шматов, А.А. *Моделирование процесса формирования карбидного слоя при диффузионном хромованадировании стали У8* / Вест. Полоц. гос. ун-та. Сер. Промышленность. - 2011. - № 11. - С. 113–122.

9. Лахтин, Ю. М. *Материаловедение* / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева // 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1990. - 528 с.

10. Приходько, В.М. *Металлофизические основы упрочняющих технологий* / В.М. Приходько, Л.Г. Петрова, О.В. Чудина - М.: Машиностроение, 2003. - 384 с.

11. Тушинский, Л. И. *Исследование структуры и физико-химических свойств покрытий* / Л. И. Тушинский, А. В. Плохов - Новосибирск: Наука, 1980. - 178 с.

12. Савицкий, Е. М. *Металлы космической эры* / Е. М. Савицкий, В.С. Клячко - М.: Металлургия, 1978. - 120 с.

13. *Материаловедение: учебник для вузов* / под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. - М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. - 648 с.

14. Верещака, А.С. *Режущие инструменты с износостойкими покрытиями* / А.С. Верещака, И.П. Третьяков - М.: Машиностроение, 1986. - 192 с.

15. Щерба, В.Я. *Новые композиционные материалы: учеб. - метод. Комплекс* / В.Я. Щерба, А.Л. Лисовский // Новополоцк: ПГУ, 2009. - 220 с.

16. *Справочник по композиционным материалам*. Пер. с англ. / Под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроение, 1988. - Vol. 1. - 447 р., - Vol. 2. - 581 р.

17. Антонюк, В.С. *Выбор параметров покрытий с дискретной структурой при упрочнении поверхности режущего инструмента* // В.С. Антонюк, Б.А. Ляшенко, Е.Б. Сорока // Упрочняющие технологии и покрытия. - 2005. - № 3. - С. 21–27.

18. Лыгденов, Б.Д. *Фазовые превращения в сталях с градиентными структурами, полученными химико-термической и химико-термоциклической обработкой: автореф. ... дис. канд. техн. наук: 01.04.07. Новозунецк, 2004. - 21 с.*

19. Shmatov Alexander, Lubomir Soos, Zdenko Krajny. *Thermo-Hydrochemical Treatment for Tool Materials (a monograph)*. Bratislava, Slovak Technical University, 2014. - 109 pp. (in Slovak).

20. Шматов, А.А. *Формирование композиционной структуры при термогидрохимической обработке стали* / А.А. Шматов, Г.К. Жавнерко, Ю.О. Лисовская // *Материаловедение*. - 2013. - № 1. - С. 43–50.

21. Витязь, П.А. *Упрочнение быстрорежущих и штамповых сталей методом термоциклической обработки* / П.А. Витязь, А.А. Шматов, О.Г. Девойно // Докл. НАН Беларуси. - 2014. - Т. 58 - № 4. - С. 101–105.

Шматов Александр Анатольевич – к. т. н., с. н. с., доцент, ведущий научный сотрудник НИИЛ Акустики и специальных материалов Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь