

ФОРМИРОВАНИЕ ДИФфуЗИОННОГО Cr-Ti-V КАРБИДНОГО ПОКРЫТИЯ НА СТАЛИ

Введение. Создание многокомпонентных карбидных покрытий представляет большой научный интерес, поскольку карбиды, в отличие от других тугоплавких соединений, обладают целым комплексом высоких физико-химических и механических свойств. С другой стороны, экстремум свойств достигается в сложных карбидных системах, образованных при наличии взаимной растворимости карбидов или их изоморфной смесимости [1, 2].

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 [3]. Этот способ позволяет сформировать на сталях диффузионные покрытия, состоящие из нескольких карбидов: переменного состава и сложнелегированных [4–7].

Если вопросам кинетики и термодинамики двухкомпонентного карбидообразования при ХТО сталей посвящен ряд работ [8–14], то структурные аспекты и механизмы формирования трехкомпонентных карбидных диффузионных покрытий на сталях остаются пока мало изученными [15–18]. В этом плане авторы настоящей статьи ранее исследовали микроструктуру, морфологию строения и фазовый состав двух- и трехкомпонентных карбидных слоев, полученных при диффузионном насыщении инструментальных сталей карбидообразующими (к.о.) элементами в 6 системах: Cr-Ti-V, Cr-Ti-Mn, Cr-Ti-Mo, Cr-V-Mn, Cr-V-Mo и Cr-V-Nb; установлена взаимосвязь между структурой и свойствами полученных покрытий [4–7].

В настоящей работе поставлены задачи: 1 – оптимизировать процесс диффузионного насыщения высокоуглеродистой стали хромом, титаном и ванадием, 2 – смоделировать процесс формирования на стали трехкомпонентного Cr-Ti-V карбидного покрытия с наилучшими износостойкими свойствами.

Объекты и методика исследований. Одно-, двух- и трехкомпонентные карбидные покрытия в системе на основе Cr-Ti-V были получены на высокоуглеродистой нелегированной стали У8 (0,8% C) высокотемпературным методом ХТО. Стальные образцы помещали в контейнер из жаропрочного сплава, заполненный специально приготовленной насыщающей смесью и которую при нагреве герметично защищали плавким затвором. Этот контейнер 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 % $Al_2O_3 + 35\% Me_xO_y + 15\% Al$) + 1 % NH_4Cl , где оксиды $Me_xO_y = Cr_2O_3, TiO_2, V_2O_5$ являлись поставщиками к.о. металлов. Предварительно восстановленную смесь размалывали и просеивали. Когда в нее дополнительно добавляли активатор (2% NH_4Cl) смесь для ХТО считалась готовой к употреблению.

Структуру и фазовый состав карбидных слоев изучали методами микроструктурного, дюрOMETрического, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов. Испытания на абразивную износостойкость карбидных слоев проводили на машине типа ХБ-4 при скорости вращения абразивного (электрокорунд) круга 0,5 м/с, радиальной подаче испытываемого образца 1 мм на оборот и статической нагрузке 1 МПа. Показатель относительной износостойкости карбидных 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.

Оптимизацию составов насыщающих смесей по износостойкости

твердых сплавов осуществляли методом симплекс - планирования по 19 экспериментальным опытам [19]. На основании рассчитанных математических моделей построены диаграммы «состав – свойство».

С целью выяснения химизма процессов ХТО были проведены термодинамические (ТД) расчеты. О возможности самопроизвольного протекания реакции судили по величине изменения изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) ΔG^0_T ; реакция считается ТД возможной, если $\Delta G^0_T < 0$ [20]. ТД анализ проводили двумя способами [4]: (1) классическим способом по методу Л.П. Владимировой [20, 21] путем вычисления ΔG^0_T большого числа предполагаемых химических реакций карбидообразования в температурном интервале 500–1100 °С с использованием справочных данных [22, 23] и (2) современным методом ТД моделирования (ТДМ) с использованием универсальной программы АСТРА-4 [24, 25] для вычисления состава активной газовой фазы и газотранспортных реакций при температуре 1100 °С.

Результаты исследований. Все исследования проведены на карбидных покрытиях, полученных в системе насыщающих компонентов $Cr_2O_3-TiO_2-V_2O_5$, в которой сталь У8 приобретает максимальную износостойкие свойства при абразивном изнашивании [4–7].

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, представлены в табл. 1; причем сумма оксидов $Me_xO_y: Cr_2O_3 + TiO_2 + V_2O_5$ в порошковой смеси была постоянной, равной 100% (1 в долевом соотношении). Из табл.1 видно, что трехкомпонентные Cr-Ti-V диффузионные карбидные слои превосходят по износостойкости и микротвердости однокомпонентные слои.

В результате оптимизации в исследуемой системе выявлены три области оптимальных составов порошковой среды, в которых при ХТО стали У8 его относительная износостойкость повышается в 23–70 раз, а микротвердость – до 30000–35000 МПа (рис. 1).

Для изучения вопроса структурообразования при ХТО стали выбрано оптимизированное по износостойкости покрытие, полученное при соотношении оксидов в порошковой насыщающей смеси: $1/3Cr_2O_3 : 1/3TiO_2 : 1/3V_2O_5$ (в центре концентрационного треугольника).

Многокомпонентное диффузионное насыщение сплавов в порошковых смесях включает несколько основных стадий [3, 26–28]: (а) образование активной газовой фазы и перенос ее к поверхности сплава; (б) физико-химические процессы, проходящие на границе «насыщаемый сплав – насыщающая газовая среда»; (в) диффузия насыщающих элементов в насыщаемый сплав; (г) формирование и рост диффузионного слоя.

Термодинамический анализ процессов многокомпонентного насыщения стали к.о. элементами. ТДМ осуществляли в несколько этапов: сначала определяли продукты алюминотермического восстановления оксидов насыщающих смесей, затем равновесные составы насыщающих сред, на их базе предложены газотранспортные механизмы доставки атомов насыщающих элементов к стальной поверхности. Результаты ТДМ показали [9], что: (1) алюминотермически восстановленные смеси определенных составов могут содержать до 2,6 % свободного (не вступившего в реакцию) алюминия; (2) многокомпонентная газовая среда находится в ТД равновесии с частицами всех конденсированных (твердых и жидких) соединений в данной системе; (3) равновесный состав газовой среды, ответственной за

Таблица 1. Результаты исследования толщины, фазового состава и свойств диффузионных карбидных слоев на стали У8 для Cr-Ti-V системы

Соотношение оксидов, в долях			Микротвердость слоя H_{μ} , МПа	Относительная износостойкость K_w	Длина пути трения	Фазовый состав карбидной зоны диффузионного слоя			Толщина сплошной карбидной зоны, мкм
Cr ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅				карбиды хрома	карбид титана	карбиды ванадия	
1	0	0	18000	2,3/4,9		Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆	-	-	25
3/4	1/4	0	22800	2,4/3,2		Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆	TiC	-	20-23
1/2	1/2	0	23300	4,3/11,8		Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆	TiC	-	27-30
1/4	3/4	0	23300	4,0/7,9		Cr ₂₃ C ₆	TiC	-	23
0	1	0	6300	1,1/1,0		-	TiC	-	7-10
0	3/4	1/4	40000	13,6/34,6		-	TiC	VC	25-28
0	1/2	1/2	24400	6,6/16,3		-	TiC	VC, V ₂ C	22-28
0	1/4	3/4	25700	8,6/21,5		-	TiC	VC, V ₂ C	34
0	0	1	25700	21,4/34,6		-	-	VC, V ₂ C	35
1/4	0	3/4	24400	38,7/35,7		-	-	V ₂ C	28
1/2	0	1/2	9100	1,5/2,0		Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆	-	V ₂ C	24-26
3/4	0	1/4	9100	1,1/1,0		Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆	-	-	15-19
1/2	1/4	1/4	27500	4,5/11,8		Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆	TiC	-	28-35
1/4	1/2	1/4	35000	70,5/81,3		-	TiC	-	16
1/4	1/4	1/2	32800	6,8/30,4		-	TiC	VC	35-39
1/3	1/3	1/3	35000	33,3/79,1		-	TiC	VC	23-26
3/4	1/8	1/8	35000	23,0/33,4		Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆	TiC	-	28
1/8	3/4	1/8	21200	12,8/33,7		Cr ₂₃ C ₆	TiC	-	28
1/8	1/8	3/4	30600	38,7/60,9		-	-	VC, V ₂ C	35

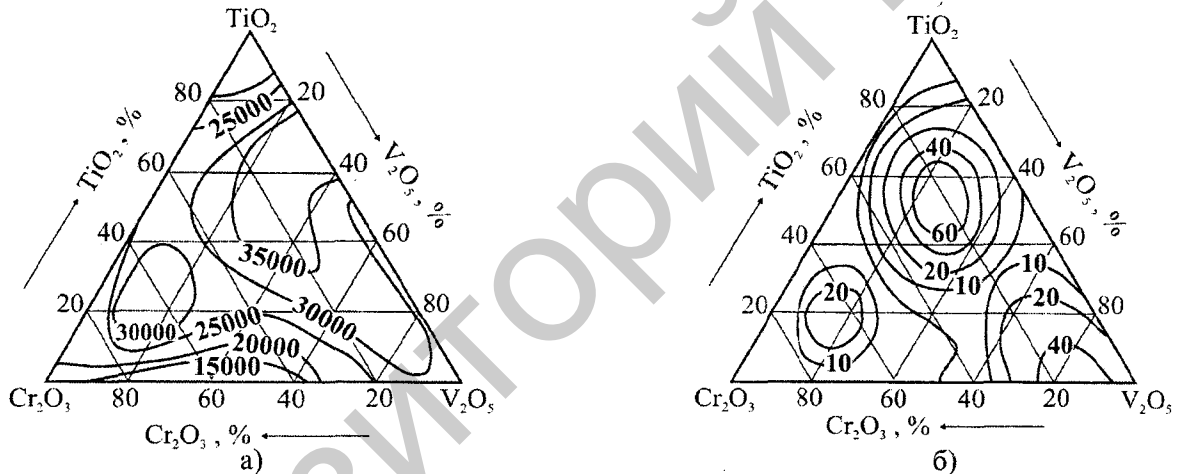


Рис. 1. Зависимость микротвердости (а) и абразивной износостойкости (б) карбидных слоев на стали У8 от состава насыщающей смеси в системе на основе Cr-Ti-V

Режим ХТО: $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 6\text{ ч}$

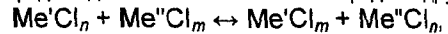
газотранспортные процессы, зависит от наличия тех или иных конденсированных фаз; (4) из-за взаимодействия различных фаз состав насыщающей среды со временем меняется до полного ее истощения; (5) основные газотранспортные механизмы переноса к поверхности атомов к.о. металлов осуществляются через газовую фазу их хлоридов; (6) на начальной стадии ХТО, когда процессы зародышеобразования карбидов зависят от локальной структуры и состава поверхности, других причин, превалирует кинетический фактор и формирование зерен новой карбидной фазы не всегда определяется ТД параметрами; последовательность образования фаз может отклоняться от равновесной диаграммы; (7) стадия роста карбидов, которая осуществляется за счет твердофазной диффузии, является значительно более медленным процессом, чем зародышеобразование; при достаточном 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. ТД расчеты позволили установить химические реакции карбидообразования при Cr+Ti+V насыщении высокоуглеродистой стали (рис. 2).

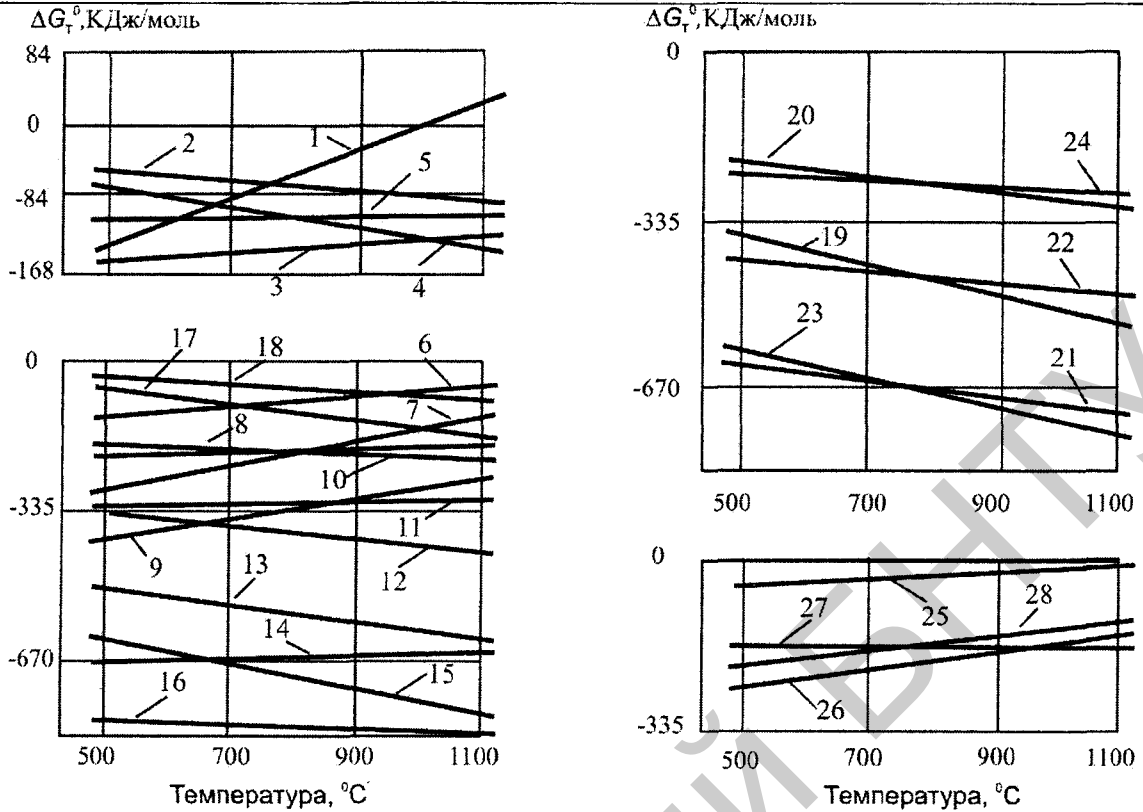
Особенности протекания химических реакций в многокомпонентной насыщающей среде. Процессы насыщения сплава к.о. элементами осложняются: (1) взаимодействием хлоридов металлов между собой, и (2) взаимодействием карбидных фаз с металлами.

(1) Взаимодействие хлоридов заключается в восстановлении высших хлоридов одного металла низшими хлоридами других:



где n и m – целые числа.

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



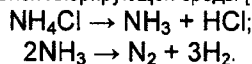
№ п/п	Химическая реакция	№ п/п	Химическая реакция
1	$\text{CrCl}_4 + 2\text{Fe} \rightarrow \text{Cr} + 2\text{FeCl}_2$	15	$23\text{CrCl}_2 + 6\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 18\text{FeCl}_3 + 8/3\text{Fe}$
2	$\text{CrCl}_3 + \text{Fe} \rightarrow \text{Cr} + \text{FeCl}_3$	16	$23\text{CrCl}_2 + 6\text{Fe}_3\text{C} + 5\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 23\text{FeCl}_2$
3	$\text{CrCl}_3 + 3/2\text{Fe} \rightarrow \text{Cr} + 3/2\text{FeCl}_2$	17	$4\text{CrCl}_3 \rightarrow 3\text{CrC}_14 + \text{Cr}$
4	$\text{CrCl}_2 + 2/3\text{Fe} \rightarrow \text{Cr} + 2/3\text{FeCl}_3$	18	$3\text{CrC}_12 \rightarrow 2\text{CrC}_13 + \text{Cr}$
5	$\text{CrCl}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{Cr} + \text{FeCl}_2$	19	$3\text{TiC}_12 \rightarrow \text{Ti} + 2\text{TiC}_13$
6	$7\text{CrCl}_4 + 3\text{Fe}_3\text{C} + 1/3\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + 8/3\text{FeCl}_3$	20	$4\text{TiC}_13 \rightarrow \text{Ti} + 3\text{TiC}_14$
7	$7\text{CrCl}_4 + 3\text{Fe}_3\text{C} + 5\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + 14\text{FeCl}_2$	21	$3\text{TiC}_12 + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + 2\text{TiC}_13$
8	$23\text{CrCl}_4 + 6\text{Fe}_3\text{C} + 28/3\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 92/3\text{FeCl}_3$	22	$4\text{TiC}_13 + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + 3\text{TiC}_14$
9	$23\text{CrCl}_4 + 6\text{Fe}_3\text{C} + 28\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 46\text{FeCl}_2$	23	$\text{TiC}_12 + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{TiC} + 2/3\text{FeC}_13 + 7/3\text{Fe}$
10	$7\text{CrCl}_3 + 3\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + 7\text{FeCl}_3 + 2\text{Fe}$	24	$\text{TiC}_12 + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{FeCl}_2 + 2\text{Fe}$
11	$23\text{CrCl}_3 + 6\text{Fe}_3\text{C} + 5\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 23\text{FeCl}_3$	25	$\text{VCl}_4 + 2\text{Fe} \rightarrow \text{V} + 2\text{FeCl}_2$
12	$23\text{CrCl}_3 + 6\text{Fe}_3\text{C} + 33/2\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 69/2\text{FeCl}_2$	26	$\text{VCl}_4 + 2\text{Fe} + \text{C} \rightarrow \text{VC} + 2\text{FeCl}_2$
13	$7\text{CrCl}_2 + 3\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + 14/3\text{FeCl}_3 + 13/3\text{Fe}$	27	$2\text{VCl}_4 + 4\text{Fe} + \text{C} \rightarrow \text{V}_2\text{C} + 4\text{FeCl}_2$
14	$7\text{CrCl}_2 + 3\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + 7\text{FeCl}_2 + 2\text{Fe}$	28	$\text{VCl}_4 + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{VC} + 2\text{FeCl}_2 + \text{Fe}$

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

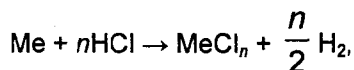
(2) На границах карбидных фаз ТД возможно протекание реакций восстановления ранее образованных карбидов металлами (рис. 3), причем их восстановительная способность тем выше, чем левее они расположены в ПСЭ.

Общий химизм процессов формирования карбидных слоев при комплексном насыщении стали. ТД анализ позволил установить следующие этапы протекающих процессов:

1. Образование активной хлорирующей среды [4, 12-15, 29]:

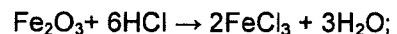
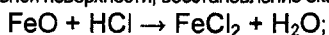


2. Хлорирование насыщающих к.о. металлов:



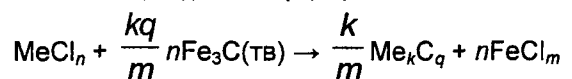
где n – целое число.

3. Активация стальной поверхности, восстановление оксидов железа [30]:

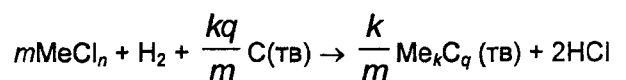
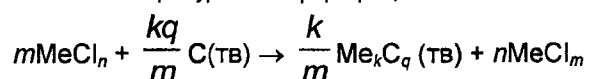


4. Зародышеобразование карбидов на стальной поверхности путем взаимодействия хлоридов насыщающих к.о. металлов с углеродом основы:

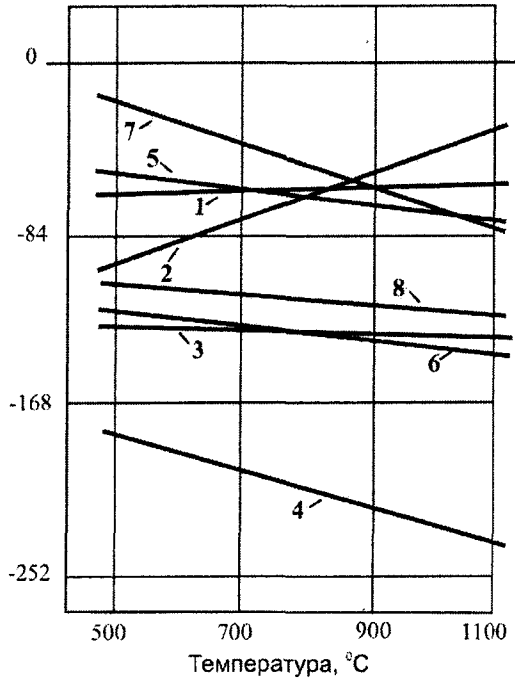
ниже температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения Fe-C сплава



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



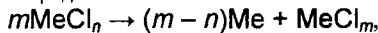
$\Delta G_r^0, \text{КДж/моль}$



№ n/n	Химическая реакция
1	$\text{Ti} + \text{VC} \rightarrow \text{TiC} + \text{V}$
2	$\text{Ti} + \text{V}_2\text{C} \rightarrow \text{TiC} + 2\text{V}$
3	$\text{Ti} + 1/3\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{TiC} + 7/3\text{Cr}$
4	$\text{Ti} + 1/6\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{TiC} + 23/6\text{Cr}$
5	$\text{V} + 1/3\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{VC} + 3/7\text{Cr}$
6	$\text{V} + 1/6\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{VC} + 23/6\text{Cr}$
7	$2\text{V} + 1/3\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{V}_2\text{C} + 7/3\text{Cr}$
8	$2\text{V} + 1/6\text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{V}_2\text{C} + 23/6\text{Cr}$

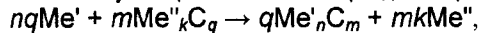
Рис. 3. Изменение изобарно-изотермического потенциала термодинамически вероятных химических реакций восстановления карбидов металлами

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



где $m > n$ – целые числа.

6. 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. С помощью ТД анализа можно предсказать химический состав лишь конечного равновесного состояния системы; термодинамика не дает каких-либо сведений о времени и механизме достижения этого состояния [31]. В процессе термодиффузионного насыщения, особенно в начальной стадии – при нагреве контейнера до изотермы процесса, состояние системы далеко от равновесного [32]. 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 формирования карбидных слоев проводили экспериментальным путем. Для этого исследовали последовательность образования фаз на поверхности стали в процессе их нагрева в многокомпонентных смесях (с равным соотношением оксидов насыщающих металлов) со скоростью 100 градусов/мин до температур 500, 700, 900 и 1100 °С и 5 минутной выдержки [4].

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 [33].

Таблица 2. Температура начала хлорирования переходных металлов

Элемент	Mn	Cr	Ti	V
$T_{\text{НХ}}, \text{°C}$	200	250	340	460

Кинетические исследования [4] показали, что независимо от числа насыщающих элементов при нагреве стали до 1100 °С на ее поверхности образуются зародыши карбидной фазы с простой кубической решеткой в последовательности: $\text{Me}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \text{TiC} \rightarrow \text{VC}$.

Гексагональный карбид V_2C появляется лишь в результате длительной выдержки при температуре 1100 °С. При многокомпонентном насыщении стали образование карбидов с высокой энергией связи (карбидов Ti, V) подавляет зарождение и рост менее ТД устойчивых карбидов (карбидов Mn, Mo, Cr).

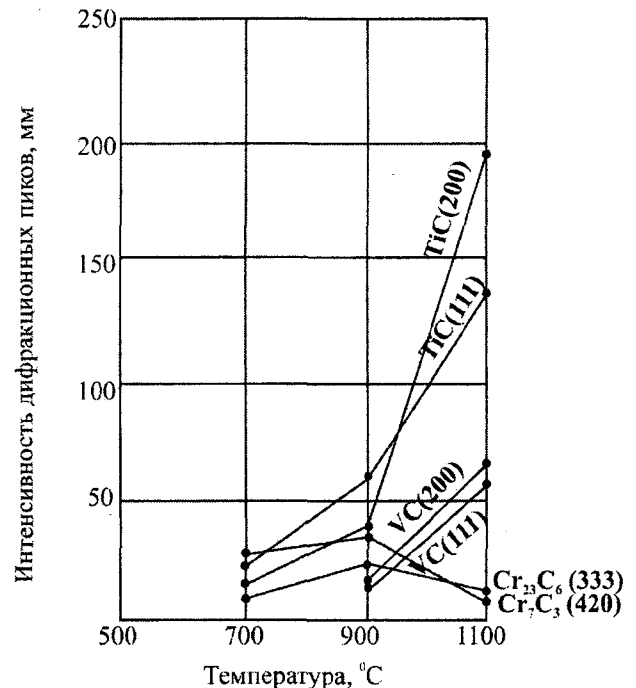


Рис. 4. Изменение интенсивности дифракционных пиков карбидных фаз в покрытии в процессе диффузионного хромтитанованадирования стали У8. Соотношение оксидов в насыщающей смеси $1/3\text{Cr}_2\text{O}_3 : 1/3\text{TiO}_2 : 1/3\text{V}_2\text{O}_5$

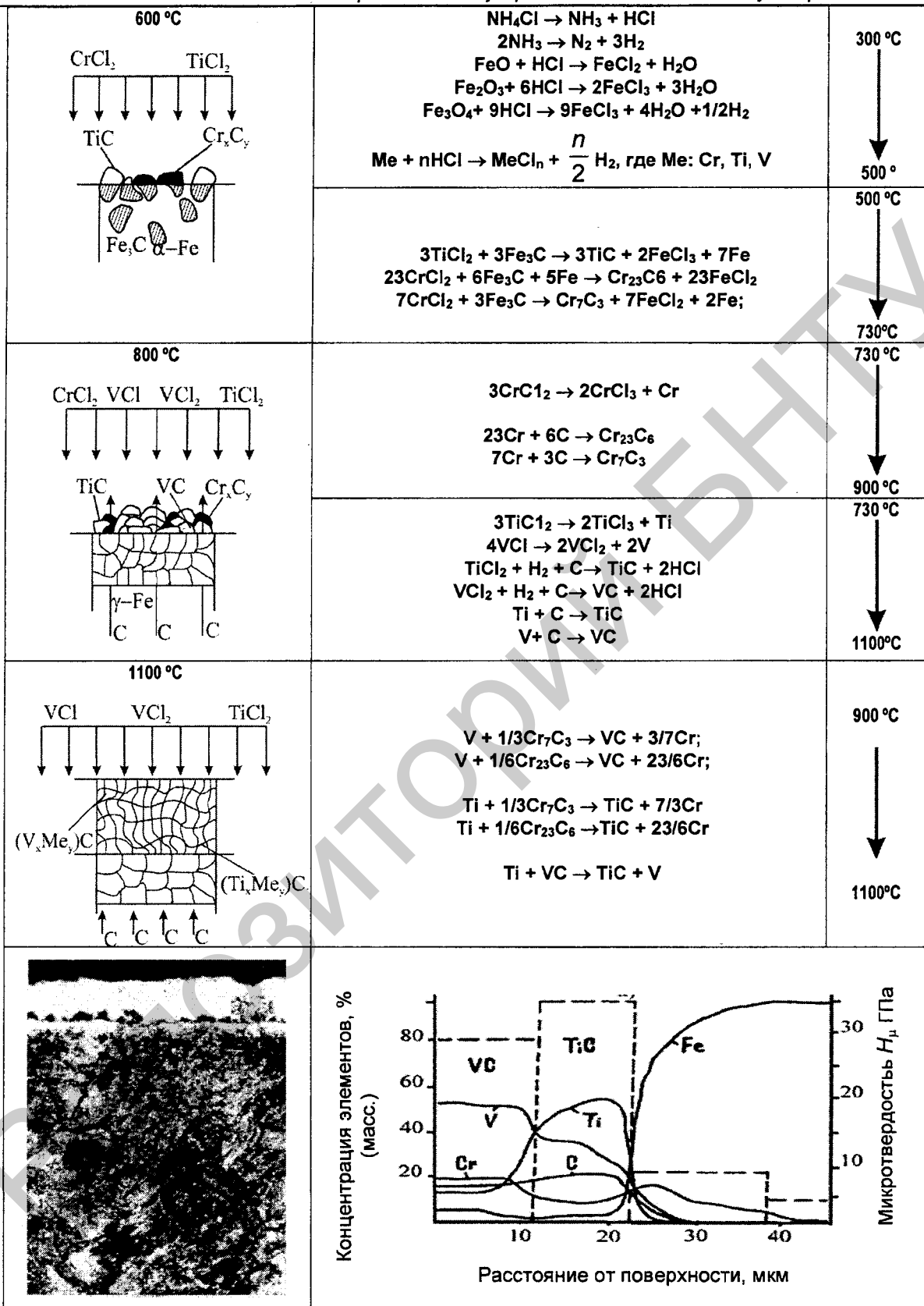


Рис. 5. Схема процесса формирования диффузионного Cr-Ti-V карбидного покрытия на стали У8

Максимально износостойкими свойствами обладают трехкомпонентные Cr+Ti+V карбидные покрытия на стали У8; кинетика его формирования представлена на рис. 4. При хромотитанованадировании в интервале температур 500–900°С на поверхности стали образуются и растут карбиды TiC, Cr₂₃C₆ и Cr₇C₃; после 900°С идет

синтез только карбидов TiC и VC и полное растворение в них карбидов хрома.

Возможный механизм формирования Cr-Ti-V карбидного покрытия на стали. Большинство исследователей [32, 34, 35] считают, что лимитирующей стадией формирования карбидных диффузионных покры-

тий 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 [35]. 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 [4]: (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 VI групп). Первый механизм формирования многокомпонентных карбидных покрытий реализуется при диффузионном хромтитанованадировании стали.

ТД анализ и кинетика образования карбидных фаз [4] позволили смоделировать процесс хромтитанованадирования высокоуглеродистой стали в насыщающей смеси оптимального состава ($1/3\text{Cr}_2\text{O}_3 : 1/3\text{TiO}_2 : 1/3\text{V}_2\text{O}_5$); он включает следующие стадии (рис. 5).

1. В интервале температур 300–500 °С 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 500–700 °С приводит к появлению на обрабатываемой поверхности зародышей карбидных фаз хрома Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 и титана TiC. Этому предшествует образование в насыщающей среде хлоридов всех насыщающих металлов. Однако только хлориды хрома и титана имеют высокое парциальное давление, при котором возможен газотранспорт их 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 карбидных фаз Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 и TiC в плоскости стыка приводит к образованию на обрабатываемой поверхности сплошной карбидной «корочки». Скорость формирования покрытия определяется соотношением к.о. металла к углероду, соотношением скоростей диффузии углерода в карбидных фазах, подвода хлоридов хрома, титана к поверхности и отвода продуктов реакции. Диффузия углерода при низких температурах наиболее предпочтительна по границам и поверхности карбидных зерен [2]. Зародыши монокарбида титана, как более сильного карбидообразователя, появляются раньше, чем зародыши карбидов хрома. Зародышеобразование карбидов идет непрерывно; в результате формируется смешанная структура.

3. В интервале температур 730–900 °С в стали проходит $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение, которое приводит к полному растворению цементита в аустените, и меняется механизм образования карбидов. Повышается парциальное давление хлоридов ванадия, достаточное для газопереноса и зародышеобразования монокарбида ванадия VC, наряду с карбидами хрома и титана. Синтез новых карбидов идет за счет взаимодействия хлоридов к.о. металлов или их восстановленных атомов с углеродом, поступающим из стальной основы через образовавшуюся ранее карбидную «корочку», состоящую из Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , TiC. Содержание карбидов в покрытии зависит не только от соотношения парциальных давлений хлоридов металлов в газовой фазе, но и от их способности адсорбироваться на поверхности образовавшегося карбидного слоя и от ТД стабильности различных карбидных фаз.

4. С ростом температуры выше 900 °С парциальное давление хлоридов хрома снижается настолько, что газотранспорт атомов хрома к поверхности стали прекращается. Из-за ТД нестабильности карбиды хрома полностью восстанавливаются титаном и ванадием, а высвободившийся хром легирует образовавшиеся карбиды TiC и VC. Аналогично титан может восстанавливать карбид ванадия и способствует росту легируемого карбида титана. Однако в часовой выдержки процесса при 1100 °С недостаточно до полного исчезновения карбидов ванадия, поэтому окончательная структура покрытия

состоит из обширной зоны карбида TiC, расположенной ближе к сердцевине, и зоны карбида VC – снаружи. Очевидно, при более длительной выдержке ванадий в диффузионном слое будет присутствовать только в качестве легирующей добавки.

Диффузионные карбидные покрытия, формирующиеся на высокоуглеродистой стали, отличаются высокой плотностью и малой толщиной.

Заключение

1. В результате оптимизации процесса получения диффузионных Cr-Ti-V карбидных слоев на стали У8 выбраны оптимальные составы насыщающих смесей, обеспечивающие увеличение микротвердости покрытий до 30000–35000 МПа и повышение износостойкости стали в 23–70 раз, по сравнению с исходной. Отмечено, что трехкомпонентные диффузионные карбидные слои превосходят по износостойкости однокомпонентные.
2. Проведено термодинамическое и кинетическое моделирование процесса формирования Cr-Ti-V карбидного слоя на высокоуглеродистой стали. Показано, что карбидообразование при многокомпонентном насыщении высокоуглеродистой стали зависит от равновесного состава насыщающей среды (газовой и конденсированных фаз), который меняется с течением времени и температурой процесса, а рост слоя при наличии в нем взаимной растворимости карбидов идет за счет диффузионного массопереноса углерода через образовавшуюся карбидную фазу. Отмечено, что в изотермических условиях насыщения стали несколькими карбидообразующими металлами выше 900 °С, фазовый состав покрытия не остается постоянным из-за непрерывного взаимного растворения карбидов хрома, ванадия и титана.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения / Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
2. Самсонов, Г.В. Физическое материаловедение карбидов / Г.В. Самсонов, Г.Ш. Упадхья, В.С. Нешпор. – Киев: Наук. думка, 1974. – 456 с.
3. Многокомпонентные диффузионные покрытия. / Л.С. Ляхович [и др.] – Минск: Наука и техника, 1974. – 288 с.
4. Многокомпонентные диффузионные карбидные покрытия на железоуглеродистых сплавах / Л.Г. Ворошнин, А.А. Шматов, Б.Б. Хина, С.Д. Бацлак. – Минск: БНТУ, 2007. – 470 с.
5. Шматов, А.А. Оптимизация процессов насыщения стали карбидообразующими элементами в системах на основе Cr-Ti-V и Cr-Ti-Mn / А.А. Шматов // Вест. Белорус. нац. тех. ун-та. Сер. Машиностроение. – 2007. – №6. – С. 35–41.
6. Шматов, А.А. Одно-, двух- и трехкомпонентные диффузионные карбидные слои на железоуглеродистых сплавах / А.А. Шматов // Вест. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Промышленность. – 2008. – №8. – С. 14–19.
7. Шматов, А.А. Износостойкие многокомпонентные карбидные покрытия на железоуглеродистых и твердых сплавах / А.А. Шматов, С.В. Побережный // Сб. науч. тр. / Прогрессивные технологии и системы машиностроения. – Донецк, 2009. – Вып. 37 – С. 277–285.
8. Бякова, А.В. Изучение условий получения, состава и свойств карбидных покрытий на железе и сталях / А.В. Бякова: дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 1976. – 210 с.
9. Борисов, Ю.С. Изучение процессов формирования тонких слоев износостойких карбидных фаз на поверхности железоуглеродистых сплавов / Ю.С. Борисов, Е.Н. Шавловский, А.Л. Борисова // Тонк. пленки и электрон.: тез. докл. Межд. симп. – Херсон, 25–29 сент. 1995. – М., 1995. – С. 142–144.
10. Чуняева, Л.О. Кинетика насыщения углеродистых сталей карбидом хрома / Л.О. Чуняева // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, № 1. – С. 50–54.
11. Развитие физико-химических аспектов технологии диффузионного карбидного поверхностного легирования / Л.Л. Тобажнянский [и др.]. // ITE: Интегр. технол. та енергозбереження. – 2003. – № 2. – С. 127–135.

12. Хижняк, В.Г. Физико-химические условия нанесения двухкомпонентных карбидных покрытий в хлорных средах. / В.Г. Хижняк // Изв. Вузов Чер. Мет. – 1998. – № 7. – С. 6–10.
13. 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. ... докт. техн. наук: 05.16.01 / В.Г. Хижняк; Нац. акад. наук Украины. – Киев, 1998 – 24 с.
14. 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.
15. Кудрявцева, Н.Я. Структурообразование карбидных слоев при многокомпонентном диффузионном насыщении / Н.Я. Кудрявцева, Ю.Н. Громов, В.А. Котофеев // ДЕТ. в Черметинформации. – 1991. – 10 с.
16. Громов, Ю.Н. Структура и износостойкость сталей после химико-термической обработки / Ю.Н. Громов, В.А. Котофеев, Н.Я. Кудрявцева // Хим. методы обраб. поверхностей неорган. матер.: тез. докл. 3-го Всес. семинара. – М., 1991. – С. 45.
17. Хижняк, В.Г. Рентгеновские эмиссионные спектры, состав и некоторые свойства покрытий из карбида титана / В.Г. Хижняк, Я.В. Зауличный, О.В. Хижняк // Изв. вузов чер. металлургия. – 1997. – № 11. – С. 75–76.
18. 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.
19. Новик, Ф.С. Математические методы планирования экспериментов в металловедении. Раздел III / Ф.С. Новик. – М.: МиСИС, 1970. – 106 с.
20. Киреев, В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975. – 538 с.
21. Владимирова, Л.П. Термодинамические расчеты равновесных металлургических реакций / Л.П. Владимирова. – М.: Металлургия, 1970. – 528 с.
22. Карапетьянц, М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. – М.: Химия, 1968. – 471 с.
23. Уикс, К.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов карбидов и нитридов / К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок. – М.: Металлургия, 1965. – 276 с.
24. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. – М.: Наука, 1982. – 452 с.
25. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование металлургических процессов / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 432 с.
26. Дубинин, Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов / Г.Н. Дубинин. – М.: Машиностроение, 1964. – 454 с.
27. Земсков, Г.В. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов / Г.В. Земсков, Р.Л. Коган. – М.: Металлургия, 1978. – 208 с.
28. 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.
29. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие покрытия / Г.В. Самсонов, П.А. Элик. – М.: Металлургия, 1973. – 399 с.
30. Шатинский, А.Ф. Защитные диффузионные покрытия / А.Ф. Шатинский, А.И. Нестеренко. – Киев: Наук. думка, 1988. – 272 с.
31. Бенсон, С. Термохимическая кинетика / С. Бенсон. – М.: Мир, 1971. – 306 с.
32. Дубинин, Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов / Г.Н. Дубинин. – М.: Машиностроение, 1964. – 454 с.
33. Фурман, А.А. Неорганические хлориды / А.А. Фурман. – М. Химия, 1980. – 416 с.
34. Минкевич, А. Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов / А.Н. Минкевич. – М.: Машиностроение, 1965. – 492 с.
35. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами / В.С. Дергунова [и др.]. – М.: Металлургия, 1974. – 288 с.

Материал поступил в редакцию 04.10.10

SHMATOV A.A. Forming of diffusion Cr-Ti-V carbide coating on steel

For three-component Cr-Ti-V system, optimization of the powder mixtures was performed with respect to the abrasive wear resistance and microhardness of the diffusion carbide coatings, producing by high-temperature (1100°C) thermochemical heat treatment for high carbon steel У8 (0,8 wt.%C). Treatment with optimal compositions of the powder media permit increasing the abrasive wear resistance of steel by the factor of 23–70 as compared with untreated steel. The optimal Cr-Ti-V carbide coating has heterogeneous microstructure containing complex alloyed carbides. New model for forming diffusion Cr-Ti-V carbide coating on steel is proposed on based of thermodynamics and kinetics.