

УДК 621.793

А. А. Шматов, доктор технических наук, профессор,
Мэй Шун Чи, кандидат технических наук, профессор
Уханьский текстильный университет, пр-т Миньцу, 1, 430073 Ухань,
Китайская Народная Республика, +86 (135) 88 561 418, dr.shmatov2014@yandex.ru

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ КАРБИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

В статье представлены результаты анализа структуры и фазового состава двух- и трехкомпонентных карбидных покрытий, полученных методом химико-термической обработки. Процесс получения диффузионных карбидных покрытий включает два этапа: 1) предварительное приготовление насыщающей смеси путем синтеза металлов из оксидов в составе 98 % (50 % Al_2O_3 + 50 % (70 % Me_xO_y + 30 % Al)) + 2 % NH_4Cl , где Me_xO_y = оксиды Cr_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , MnO_2 ; 2) химико-термическую обработку стали У8 (0,8 %) в синтезированной порошковой смеси при 1 100 °С в течение 6 ч. Обобщены результаты фазового анализа карбидных слоев в насыщающих системах на основе оксидов Cr-Ti-V, Cr-Ti-Mn, Cr-V-Mn. Проведен структурный и фазово-химический анализ оптимальных Cr-V, Ti-Mn, Cr-Ti-V и Cr-Ti-Mn карбидных покрытий, в которых достигаются наивысшие показатели микротвердости и износостойкости. После нанесения многокомпонентных диффузионных карбидных покрытий эксплуатационная стойкость стальных штампов и техоснастки повысилась в 2...10 раз по сравнению с традиционными.

Ключевые слова: химико-термическая обработка; высокоуглеродистая сталь; многокомпонентные диффузионные карбидные покрытия.

Рис. 2. Табл. 2. Библиогр.: 8 назв.

A. Shmatov, DSc in Technical Sciences, Professor,
Mei Shunqi, PhD in Technical Sciences, Professor
Wuhan Textile University, 1 Mintsu Ave., 430073 Wuhan,
The People's Republic of China, +86 (135) 88 561 418, dr.shmatov2014@yandex.ru

COMPARATIVE STRUCTURAL-PHASE ANALYSIS OF MULTI-COMPONENT DIFFUSION CARBIDE COATINGS ON TOOL HIGH CARBON STEEL

The results of an analysis of the structure and phase composition of two- and three-component carbide coatings obtained by thermochemical treatment are presented in the article. The process of obtaining diffusion carbide coatings includes two stages: 1) preliminary preparation of a saturating mixture by synthesizing metals from oxides in the composition 98 % (50 % Al_2O_3 + 50 % (70 % Me_xO_y + 30 % Al)) + 2 % NH_4Cl , where Me_xO_y = oxides Cr_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , MnO_2 ; 2) thermochemical treatment of U8 steel (0.8 %) in a synthesized powder mixture at 1 100 °C for 6 h. The results of carbide layers phase analysis in saturating systems based on Cr-Ti-V, Cr-Ti-Mn, Cr-V-Mn oxides are generalized. Structural and phase-chemical analysis of optimal Cr-V, Ti-Mn, Cr-Ti-V and Cr-Ti-Mn carbide coatings, in which the highest levels of microhardness and wear resistance are achieved. After multi-component diffusion carbide coatings applying, the steel dies operational durability and technical equipment increased by 2...10 times compared to traditional ones.

Key words: chemical-thermal treatment; high-carbon steel; multi-component diffusion carbide coatings.

Fig. 2. Table 2. Ref.: 8 titles.

Введение. Существуют различные способы поверхностного упрочнения инструментальных материалов путем совместного термического и химического воздействия в условиях высоких температур, в результате чего формируются сверхтвердые износостойкие покрытия [1—3]. За рубежом используют вакуумные термохимические процессы, активированные высокоэнергетическими источниками нагрева (плазмой, тлеющим разрядом, электронным лучом), для создания многослойных покрытий из разных тугоплавких соединений [3]. Недостатками этих процессов являются малая производительность, большая энергоемкость и стоимость.

В отечественной практике широкое применение получил простой метод химико-термической обработки (далее — ХТО) с использованием герметичных контейнеров, заполненных порошковой насыщающей смесью. Применение алюминотермически синтезированных сред существенно удешевляет процессы ХТО за счет замены дорогостоящих порошков металлов и неметаллов на менее дорогие оксиды [1]. Наибольший интерес представляют процессы получения сверхтвердых многокомпонентных карбидных покрытий путем диффузионного насыщения углеродсодержащих сталей нескольких карбидообразующих металлов при высокотемпературном (950...1100 °С) нагреве, поскольку среди тугоплавких соединений карбиды обладают лучшим комплексом свойств, которые значительно повышаются в сложных карбидных системах [4; 5]. Однако в настоящих источниках существуют только разрозненные данные о структурно-фазовом составе известных многокомпонентных карбидных слоев на инструментальных сталях.

В связи с изложенным целью данной работы явилось проведение системного анализа фазового состава диффузионных карбидных покрытий в зависимости от сочетания и количества насыщающих элементов и изучение структуры оптимальных по свойствам двух- и трехкомпонентных карбидных слоев, полученных на высокоуглеродистой стали, а также промышленная апробация технологии многокомпонентной карбидизации стальных инструментов.

Материалы и методы исследования. Химико-термической обработке подвергали высокоуглеродистую сталь У8 (0,8 % С), которую широко используют для изготовления штамповых инструментов. При проведении ХТО стальные образцы 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, где выдерживали в течение 6 ч.

Насыщающую смесь получали алюминотермическим методом путем восстановления оксидов металлов алюминием в порошковых смесях следующего состава, мас. %:



где оксиды $\text{Me}_x\text{O}_y = \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, \text{MnO}_2$ являлись поставщиками карбидообразующих металлов. Предварительно восстановленную смесь размалывали и просеивали. Смесь для ХТО считалась готовой к употреблению, когда в нее еще добавляли активатор (2 % NH_4Cl).

Для изучения структуры и фазового состава карбидных слоев применяли микроструктурный, рентгеноструктурный, дюрOMETрический и микрорентгеноспектральный анализы. При выполнении микрорентгеноспектрального анализа содержание элементов в поверхностном слое диффузионно обработанной стали оценивали по соотношению относительной интенсивности линий элементов к их эталонной интенсивности.

Испытания на абразивную износостойкость карбидных слоев на стали У8 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 (ГОСТ 17367-71). Стойкость при абразивном изнашивании оценивали двумя показателями: 1) по относительной износостойкости K_w , определяемой по формуле $K_w = \Delta m_2 / \Delta m_1$, где Δm_2 — потеря массы стального образца без покрытия; Δm_1 — потеря массы стального образца с покрытием; 2) длительности процесса изнашивания L покрытия, выраженной через длину пути трения до полного его износа.

Испытания стойкости карбидных слоев на сталях при молекулярно-механическом изнашивании (или при изнашивании схватыванием 1-го рода) проводили на машине типа Шкоды—Савина в условиях сухого трения скольжения. Стойкость покрытий оценивали в абсолютных и относительных значениях: 1) по объему лунки износа V , мм³, образованной за 20 мин контртелом трения (диском из ВКЗ) при нагрузке 1 МПа и скорости вращения 1 м/с; 2) относительной износостойкости K_w , определяемой по формуле $K_w = V_2 / V_1$, где V_2 — объем лунки в стальном образце с хромированным карбидным покрытием; V_1 — объем лунки в стальном образце с покрытием.

Скальваемость покрытий оценивали по удельной потере массы к площади поверхности образцов при их осадке на прессе с 10 %-ной деформацией.

Результаты исследования и их обсуждение. На основании рентгеновского фазового анализа в настоящей работе построены условные диаграммы (рисунок 1) фазового состава карбидных слоев, полученных диффузионным насыщением стали У8 одним, двумя и тремя карбидообразующими металлами в тройных системах насыщающих элементов на основе оксидов Cr-Ti-V, Cr-Ti-Mn, Cr-V-Mn [6]. Установлено, что в формировании многокомпонентных карбидных слоев участвуют все карбидообразующие металлы, которые либо образуют самостоятельные фазы, либо легируют другие карбиды. Из рисунка 1 также видно, что монокарбидные слои формируются при насыщении в составах с преобладанием оксида одного из карбидообразующих металлов.

На диаграммах преобладают области из карбидов двух насыщающих элементов с участием сильных карбидообразователей: титана, ванадия, хрома. Сложное строение карбидного слоя обусловлено присутствием в нем двух и более карбидов с различной кристаллографической структурой.

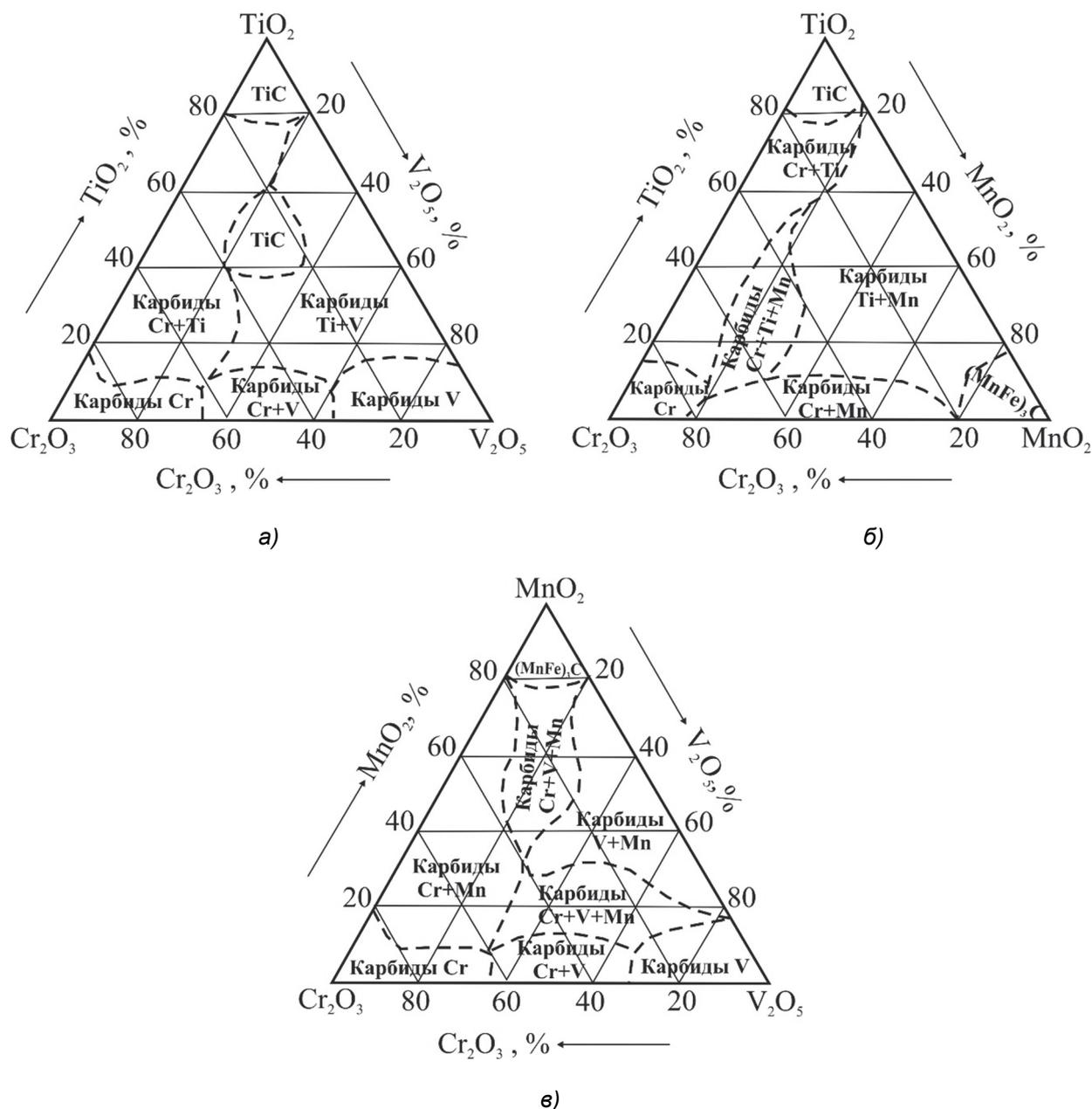


Рисунок 1. — Зависимость фазового состава карбидных слоев на стали У8 от состава насыщающей смеси в системах на основе оксидов Cr-Ti-V (а), Cr-Ti-Mn (б), Cr-Mn-V (в) [6]

Сравнительный анализ условных диаграмм фазового состава карбидных слоев в системах на основе Cr-Ti-V, Cr-Ti-Mn, Cr-V-Mn (см. рисунок 1) с известными диаграммами равновесного состояния карбидных систем на основе указанных насыщающих металлов Cr-Ti-C, Ti-V-C, V-Mn-C, Ti-Mn-C, Cr-V-C, Cr-Mn-C [6] позволил сделать вывод о несоответствии в количестве и распределении карбидных фаз на диаграммах. Между ними имеется очень далекое сходство, связанное со взаимной растворимостью карбидных фаз, что подтверждается образованием в диффузионных слоях сложнoleгированных изоморфно растворимых карбидов. О точном совпадении количества и состава карбидных фаз в покрытиях, согласно диаграммам равновесного состояния, не приходится говорить, поскольку процесс ХТО не является равновесным и недостаточно длителен для гомогенизации фаз, причем образцы после ХТО не закаливают, как требуется при построении диаграмм состояний, а медленно охлаждают. Более того, в образовании карбидов участвуют не только углерод инструментальной основы и насыщающие карбидообразующие металлы, но и другие элементы: Al — восстановитель оксидов насыщающих элементов, Fe — составляющая стальной матрицы.

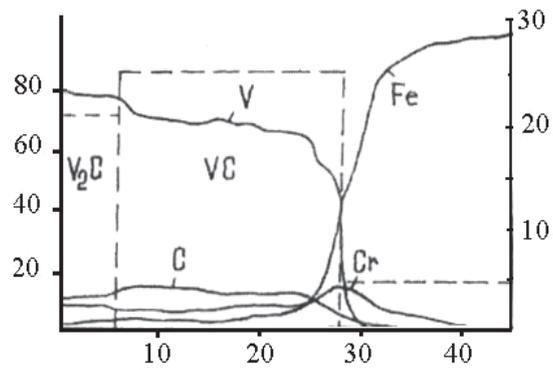
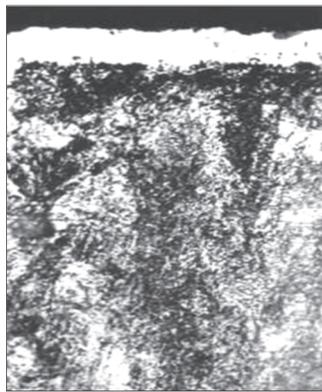
Сами процессы формирования многокомпонентных и многофазовых карбидных слоев имеют сложную природу и являются результатом диффузионного взаимодействия насыщающих карбидообразующих металлов с углеродом стальной матрицы. Диффузионный процесс сопровождается перераспределением элементов подложки (C, Fe в стали) из-за взаимного влияния насыщающих элементов, например, градиент химического потенциала хрома сильно влияет на диффузионный поток углерода в матрице [6] и т. д. Неравновесный характер процесса ХТО приводит к образованию метастабильной фазовой структуры поликарбидных слоев. Например, при титанованадировании (50 % TiO₂ + 50 % V₂O₅) стали формируется слой, состоящий из отдельных карбидов титана и ванадия, что не соответствует составу равновесной диаграммы состояния системы Ti-V-C [7], когда в псевдобинарном разрезе TiC-VC карбиды титана и ванадия образуют неограниченный твердый раствор. По-видимому, анизоморфизм образуемых карбидов при насыщении стали титаном и ванадием обусловлен особенностями формирования диффузионных слоев в многокомпонентной системе, разницей свободных энергий образования карбидов и теплот адсорбции поверхностью стали атомов титана и ванадия, а также многими другими причинами.

В настоящей работе выбраны оптимальные многокомпонентные карбидные покрытия, сформированные при диффузионном насыщении стали У8 несколькими карбидообразующими металлами тройных систем (Cr-Ti-V, Cr-Ti-Mn), в которых достигаются наиболее высокие показатели микротвердости и износостойкости в сочетании с другими рабочими свойствами (таблица 1).

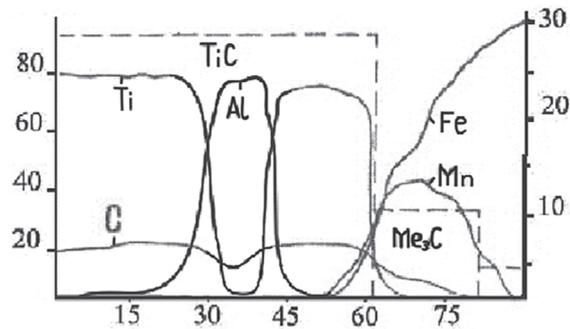
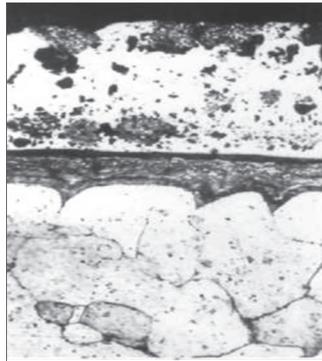
На рисунке 2 представлены результаты структурного и фазово-химического анализа указанных в таблице 1 оптимальных многокомпонентных карбидных покрытий.

Т а б л и ц а 1. — Свойства оптимальных диффузионных карбидных слоев на стали У8

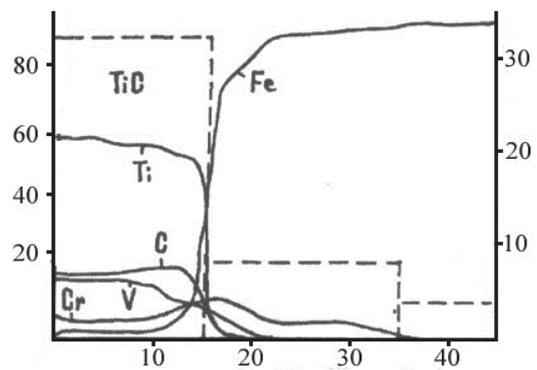
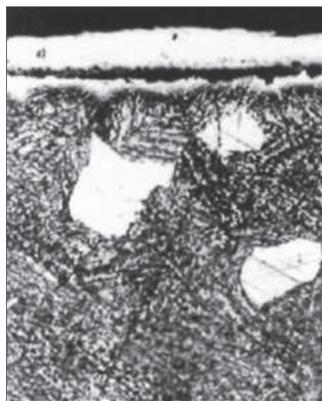
Тип карбидного слоя (наибольший % оксида металла в составе насыщающей смеси)	Жаростойкость слоя, г / м ²	Скальваемость покрытия при сжатии, г / м ²	Микротвердость слоя Н ₂₀₀ , МПа	Абразивная износостойкость K _w / L, м	Стойкость при сухом трении скольжения K _w
Однокомпонентное диффузионное карбидное покрытие					
Cr (100 % Cr ₂ O ₃)	60	9,5	18 000	2,3 / 4,9	1,0
Оптимальные многокомпонентные диффузионные карбидные покрытия					
Cr-V (85 % V ₂ O ₅)	1 220	22,4	28 000	40,5 / 38,1	20,1
Ti-Mn (75 % MnO ₂)	500	69,0	20 300	30,0 / 101,0	8,4
Cr-Ti-V (50 % TiO ₂)	620	47,4	35 000	70,5 / 81,3	3,8
Cr-Ti-Mn (50 % TiO ₂)	740	33,6	29 000	26,2 / 35,0	4,5
Исходная сталь У8 (закалка + низкий отпуск)					
Сталь У8	1 100	—	—	1,0	0,8



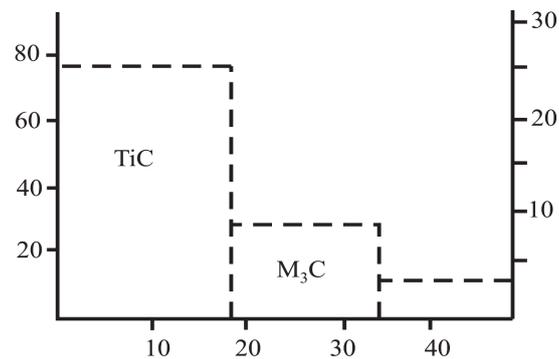
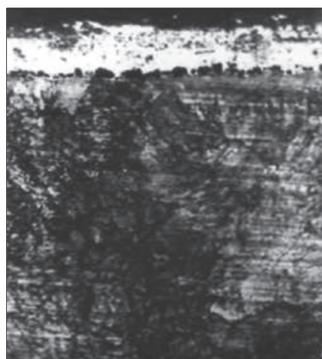
а)



б)



в)



г)

Концентрация насыщающих элементов, % по массе

Микротвердость H_{200} , ГПа

Расстояние от поверхности, мкм

Соотношение оксидов насыщающих металлов в смеси: а — 15 % Cr_2O_3 + 85 % V_2O_5 ; б — 25 % TiO_2 + 75 % MnO_2 ; в — 25 % Cr_2O_3 + 50 % TiO_2 + 25 % V_2O_5 ; г — 25 % Cr_2O_3 + 50 % TiO_2 + 25 % MnO_2

Рисунок 2. — Микроструктура ($\times 240$), распределение фаз, химических элементов и изменение микротвердости по толщине оптимальных диффузионных слоев на стали У8. Режим ХТО: $T = 1100^\circ C$, $\tau = 6 ч$ [6]

Полученные результаты (см. рисунок 2) говорят о том, что оптимальные Ti-Mn, Cr-Ti-Mn диффузионные слои на инструментальной стали У8 сформированы в виде структурной композиции с градиентом твердости, плавно снижающейся от поверхности к сердцевине, что обеспечит инструментам с такими покрытиями повышенную работоспособность [8]. Отмечено, что под диффузионным Ti-Mn карбидным слоем (см. рисунок 2, б) и твердым раствором располагается обширная обезуглероженная зона, созданная интенсивным оттоком углерода из стальной основы в зону карбидообразования, а при высоких температурах (1 100 °С) проведения ХТО формируется крупнозернистая структура стали. Не исключено, что укрупнение зерен при таком диффузионном насыщении стали титаном и марганцем также вызвано тепловыделением в результате реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза между присутствующими в смеси алюминием и невосстановленными оксидами металлов [6]. Поскольку крупнозернистая структура стали вызывает ее охрупчивание, для исправления этого недостатка все стальные инструменты после многокомпонентной диффузионной карбидизации обязательно подвергают термообработке.

В работах [5; 6] при участии автора был проведен подробный сравнительный анализ структур и фазово-химического состава двух- и трехкомпонентных карбидных слоев, сформированных на инструментальной стали У8 во всех системах насыщающих элементов на основе Cr-Ti-V, Cr-Ti-Mn, Cr-V-Mn. С учетом этих данных сделано заключение, что распределение элементов в диффузионных слоях обуславливается электронным строением и типом связи карбидообразующих элементов, кристаллографической структурой образующихся карбидов и степенью их взаимной растворимости. В инструментальных сплавах при наличии взаимной растворимости образуемых в диффузионном слое карбидов карбидообразующие элементы распределяются по всей толщине покрытия, создавая собственные карбиды или легируя более устойчивые карбиды. Это относится к Cr-Ti-V карбидным слоям на стали У8 и др. При отсутствии взаимной растворимости образуемых в покрытии карбидов они распределяются в нем послойно. Например, в Ti-Mn и Cr-Ti-Mn диффузионных слоях на стали У8 под зоной карбида титана TiC формируется зона сложного цементита на основе марганца и железа (Mn,Fe)₃C.

Результаты микроструктурного, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов (см. рисунки 1, 2) многокомпонентных карбидных слоев, полученных на стали У8 методом ХТО в оптимальных насыщающих смесях при 1 100 °С в течение 6 ч, показали следующее.

При **хромованадировании инструментальной стали У8** в насыщающей смеси на основе 15 % Cr₂O₃ + 85 % V₂O₅ формируется сплошное карбидное покрытие (см. рисунок 2, а) толщиной 35 мкм с микротвердостью 28 000 МПа. Такой хромванадиевый диффузионный слой состоит на 100 % из карбидов ванадия VC и V₂C, легированного хромом. В самом карбидном диффузионном слое и под ним наблюдаются темно-травящиеся участки.

При **титаномарганцировании инструментальной стали У8** в насыщающей смеси на основе 25 % TiO₂ + 75 % MnO₂ образуется несплошной карбидный слой (см. рисунок 2, б) толщиной 77...84 мкм с микротвердостью 20 300 МПа. Это титанмарганцевое покрытие состоит из слоя карбида TiC, под которым располагается слой карбида (Mn,Fe)₃C, переходная зона и зона твердого раствора марганца в железе. Благодаря наличию включений пластичного алюминия (см. рисунок 2, б), покрытие Ti-Mn, содержащее 80 % карбида TiC, отличается малой хрупкостью. Следует отметить аномальный рост (в 2,5...3,0 раза по сравнению с другими карбидными слоями) Ti-Mn карбидного покрытия при ХТО стали У8 в среде на основе 25 % TiO₂ + 75 % MnO₂, обусловленный ускорением диффузии карбидообразующих элементов и синтеза карбидов в жидкометаллической фазе на базе Al [6].

При **хромотитанованадировании инструментальной стали У8** в насыщающей смеси на основе 25 % Cr₂O₃ + 50 % TiO₂ + 25 % V₂O₅ формируется сплошной карбидный слой (см. рисунок 2, в) толщиной 28 мкм с микротвердостью 35 000 МПа. Данное хромотитанванадиевое покрытие состоит на 100 % из карбида TiC, легированного хромом и ванадием.

При **хромотитаномарганцировании инструментальной стали У8** в насыщающей смеси на основе 25 % Cr₂O₃ + 50 % TiO₂ + 25 % MnO₂ на их поверхности формируется сплошной карбидный слой (см. рисунок 2, г) толщиной 35 мкм с микротвердостью 29 000 МПа. Указанное

хромтитанмарганцевое покрытие состоит на 59 % из карбида TiC, легированного хромом, и на 41 % из карбида (Mn,Fe)₃C, легированного титаном и хромом. Самостоятельно карбид хрома на поверхности стали У8 не образуется.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что оптимальные сверхтвердые карбидные покрытия могут быть рекомендованы для поверхностного упрочнения стальных инструментов, испытывающих изнашивание схватыванием, абразивное и окислительное изнашивание.

Результаты производственных испытаний показали, что ХТО в оптимальных многокомпонентных карбидообразующих составах позволяет увеличить эксплуатационную стойкость различных видов инструментов из высокоуглеродистых сталей в 2...10 раз по сравнению с необработанными (таблица 2) [6]. Технологический процесс многокомпонентной диффузионной карбидизации стальных пресс-форм и ножей нашел применение на белорусском предприятии «Химпласт», Витебское ПО. Суммарный экономический эффект от использования этого процесса составил около 93 тыс. дол. США в эквиваленте.

Т а б л и ц а 2. — Результаты производственных испытаний стальных инструментов, подвергнутых многокомпонентной термодиффузионной карбидизации

Вид инструмента	Материал инструмента	Обрабатываемый материал	Повышение стойкости инструмента K_w
ОАО «Гомсельмаш»			
Клеймы	Сталь У8	Конструкционные стали	2...3
Направляющие для навивки пружин		Пружинные стали	Выше 10
Минский филиал ВНИСМИ			
Малярные форсунки	Сталь У8	Малярные составы	2...3
«Химпласт», Витебское ПО			
Пресс-формы	Сталь У8	Пластмассы	2
Ножи	Сталь У10	Бумага	3

Заключение. На основании исследований влияния состава насыщающих смесей в системах оксидов Cr-Ti-V, Cr-Ti-Mn, Cr-V-Mn при ХТО высокоуглеродистой стали на структуру, фазово-химический состав, толщину и свойства двух- и трехкомпонентных карбидных покрытий установлено, что в их формировании участвуют все карбидообразующие металлы, которые либо образуют самостоятельные фазы, либо легируют другие карбиды; карбидный состав покрытий не соответствует диаграммам равновесного состояния. Титан, как наиболее сильный карбидообразователь, преобладает в большинстве многокомпонентных карбидных слоев, а марганец формирует отдельную зону сложных карбидов (Mn,Fe)₃C. Установлен аномальный рост (77...84 мкм) Ti-Mn карбидного покрытия при ХТО стали У8 в среде на основе 25 % TiO₂ + 75 % MnO₂.

Отмечено, что эффект упрочнения и улучшения рабочих свойств диффузионных многокомпонентных карбидных слоев создается благодаря преобладанию в составе покрытий сверхтвердых карбидов титана и ванадия, а также образованию сложнoleгированных карбидов, в которых растворены один или два легирующих элемента.

Разработанный метод многокомпонентной диффузионной карбидизации является эффективным способом поверхностного упрочнения инструментов. После нанесения оптимальных карбидных покрытий стойкость стальных штампов и техоснастки повысилась в 2...10 раз по сравнению с традиционными. Суммарный экономический эффект от внедрения данной технологии составил 93 тыс. дол. США в эквиваленте.

Список цитированных источников

1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов : справочник / под ред. Л. С. Ляховича. — М. : Металлургия, 1981. — 424 с.
2. Герасимова, Н. С. Химико-термическая обработка / Н. С. Герасимова. — Калуга : Изд-во КФ МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2017. — 48 с.
3. Хокинг, М. Металлические и керамические покрытия / М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки ; пер. с англ. — М. : Мир, 2000. — 518 с.
4. Самсонов, Г. В. Сплавы на основе тугоплавких соединений / Г. В. Самсонов, К. Н. Портной. — М. : Оборонгиз, 1961. — 300 с.
5. *Shmatov, A. Forming of diffusion multi-carbide coatings on tool alloys / A. Shmatov, L. Soos, Z. Krajny. — Bratislava : Slovak Techn. Univ., 2018. — 137 p.*
6. Шматов, А. А. Научные и технологические основы термохимических и термоциклических методов упрочняющей обработки металлообрабатывающих инструментов : дис. ... д-ра техн. наук : 05.16.01 ; 05.02.07 / А. А. Шматов. — Минск, 2020. — 344 с.
7. Третьяченко, Л. А. Строение некоторых сплавов системы титан-ванадий-углерод / Л. А. Третьяченко, В. Н. Еременко // Порошковая металлургия. — 1966. — № 8. — С. 33—37.
8. Верещака, А. С. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями / А. С. Верещака, И. П. Третьяков. — М. : Машиностроение, 1986. — 192 с.

Поступила в редакцию 28.03.2024.