

ISSN 0002–354X (print)

**ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**  
**TECHNICAL SCIENCES**

УДК 621.793,621.794.6(088.8)

Поступило в редакцию 21.10.2015

Received 21.10.2015

**Академик П. А. Витязь<sup>1</sup>, А. А. Шматов<sup>2</sup>, О. Г. Девойно<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Национальная академия наук Беларусь, Минск, Республика Беларусь*<sup>2</sup>*Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь***УПРОЧНЕНИЕ СТАЛЕЙ ПРИ ДИФФУЗИОННОМ НАСЫЩЕНИИ  
КАРБИДООБРАЗУЮЩИМИ МЕТАЛЛАМИ**

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

*Ключевые слова:* сталь, химико-термическая обработка, поликарбидные покрытия, композиционные структуры.

**Academician P. A. Vitiaz<sup>1</sup>, A. A. Shmatov<sup>2</sup>, O. G. Devoino<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*<sup>2</sup>*Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus***STRENGTHENING FOR STEELS AT DIFFUSION SATURATION  
BY CARBIDE-FORMING METALS**

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 are formed. Regularities in the formation of diffusion multi-carbide coatings are established. New models of complex diffusion saturation of steel by transition metals is proposed on the basis of thermodynamics and kinetics.

*Keywords:* 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 [1–6]. 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; 7].

Большинство авторов [7–9] рассматривают упрочнение как повышение эксплуатационных свойств сталей и сплавов, и, прежде всего, их конструкционной прочности (КП). Основными критериями КП являются надежность, долговечность, прочность и жесткость [8; 9]. Для инструментов и деталей машин очень важно иметь максимальную КП. Однако существующий антагонизм критериев прочности и надежности значительно снижает КП. Усиления, или «синергизма» этих взаимно противоположных характеристик можно достичь путем формирования в сталях и сплавах композиционной структуры (КС). Помимо традиционного подхода, когда КС создаются 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 [10–15].



Рис. 1. Практически реализуемые варианты структурных композиций, сформированных путем упрочняющей обработки сплавов

Fig. 1. Practically implemented variants of the structural compositions made by strengthening alloys

На основании анализа установлено, что с помощью упрочняющей обработки сталей и сплавов можно создать различные структурные композиции (СК), в которых достигается синергизм ее основных критериев прочности и надежности (рис. 1). СК, полученная путем обработки, может быть многоуровневая и построена из макроэлементов (слой, матрица), микро-, мезо- и наноэлементов (зерно, субзерно, частица); при рациональном составлении этих элементов в композицию комплексно сочетаются их противоположные свойства.

**Основная часть.** В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований широкой гаммы (более 100 типов) многокомпонентных карбидных покрытий многофункционального назначения, полученных на сталях У8, 7Х3, Х12 при температуре 1100 °С в течение 6 ч методом XTO в карбидообразующих средах систем оксидов на основе Cr, Ti, V, Mn, Mo, Nb. Насыщающие среды получали методом алюминотермии путем восстановления оксидов металлов алюминием в порошковых смесях следующего состава, мас. %: 98 % (50 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 35 % Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> + 15 % Al) + 2 % NH<sub>4</sub>Cl, где оксиды Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> = Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> являлись поставщиком карбидообразующих металлов.

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 оксидов карбидообразующих (к. о.) металлов в насыщающей среде, содержания углерода в стали, температурно-временных условий обработки. Результаты обобщены в симплекс-системах оксидов Cr–Ti–V, Cr–Ti–Mn (рис. 2) и Cr–Mn–V для карбидных слоев на стали У8 [2].

Для каждого типа покрытий установлено свое минимальное содержание углерода (0,1–0,25 %) в стали, при котором образуются карбидные слои; причем потребуется больше углерода в стали для получения на поверхности многокомпонентных карбидов и меньше для формирования покрытий из карбидов на основе 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.

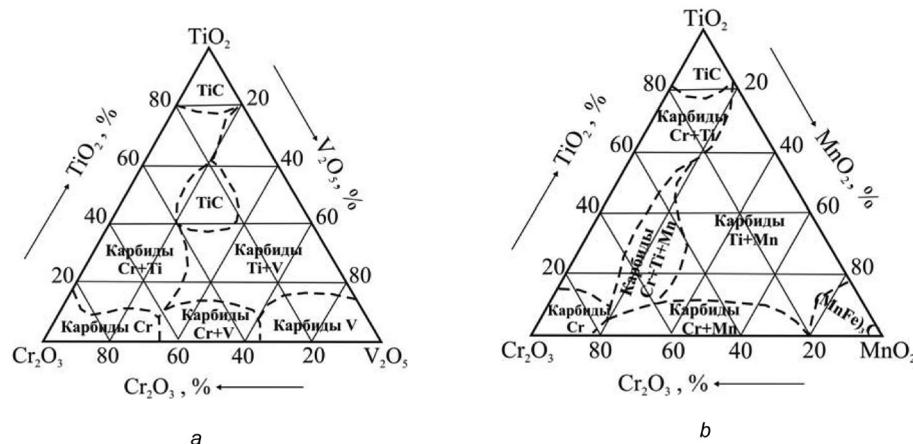


Рис. 2. Зависимость фазового состава карбидных слоев на стали Y8 от насыщающего состава в системах оксидов Cr-Ti-V (a), Cr-Ti-Mn (b) [2]

Fig. 2. The dependence of the phase composition of steel Y8 carbide layers on the saturating compound in the systems of the oxides of Cr-Ti-V (a), Cr-Ti-Mn (b) [2]

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  $\text{TiC}$ , который зарождается уже при 5 %-ном содержании  $\text{TiO}_2$  в смеси, однако поликарбидные слои с участием Mn образуются при наименьшем количестве 0,1 % C 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  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{C}$ .

Сделана оценка степени легирования  $\text{TiC}$  по изменению периода решетки: кристаллическая решетка  $\text{TiC}$  сжимается при двух- и трехкомпонентном насыщении стали Ti, вместе с V, Cr и не меняется при добавлении Mn в эти составы, а с увеличением содержания углерода в стали карбид  $\text{TiC}$  формируется с меньшим дефицитом углерода. В карбиде  $\text{TiC}$  мало растворяется элементов, например, при диффузионном насыщении стали титаном и ванадием – 10–12 % V, при диффузионном насыщении титаном и хромом – 4–6 % Cr или отсутствует растворимость Mn – при диффузионном насыщении титаном и марганцем. Отмечено, что формирование поликарбидных покрытий идет преимущественно при односторонней диффузии C из основы к реакционной поверхности через карбидную фазу; причем диффузионная подвижность C увеличивается в ряду:  $\text{TiC} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{VC} \rightarrow \text{V}_2\text{C} \rightarrow \text{Mn}_3\text{C}$ . Карбидный состав метастабильных многокомпонентных покрытий меняется со временем в изотермических условиях насыщения и не соответствует данным диаграммам равновесного состояния.

Выявлены два основных механизма структурообразования покрытий (рис. 3): с гетерогенной структурой из взаимно растворимых карбидов (4–6) и с КС на базе нерастворимых друг в друге карбидов (1–3). Зависимость толщины всех слоев от времени процесса близка к параболической, а от температуры – к экспоненциальной.

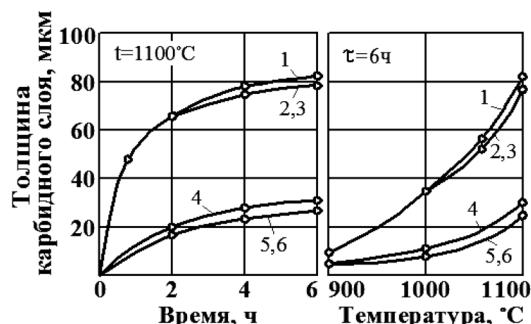


Рис. 3. Влияние условий насыщения на толщину Ti-Mn (1–3) и Cr-Ti-V (4–6) карбидных слоев. Насыщаемые стали: 1, 4 – сталь Y8; 2, 5 – сталь 7Х3; 3, 6 – сталь X12

Fig. 3. The influence of the saturation conditions on the thickness of Ti-Mn (1–3) and Cr-Ti-V (4–6) of carbide layers. Saturated steels: 1, 4 – steel Y8; 2, 5 – steel 7X3; 3, 6 – steel X12

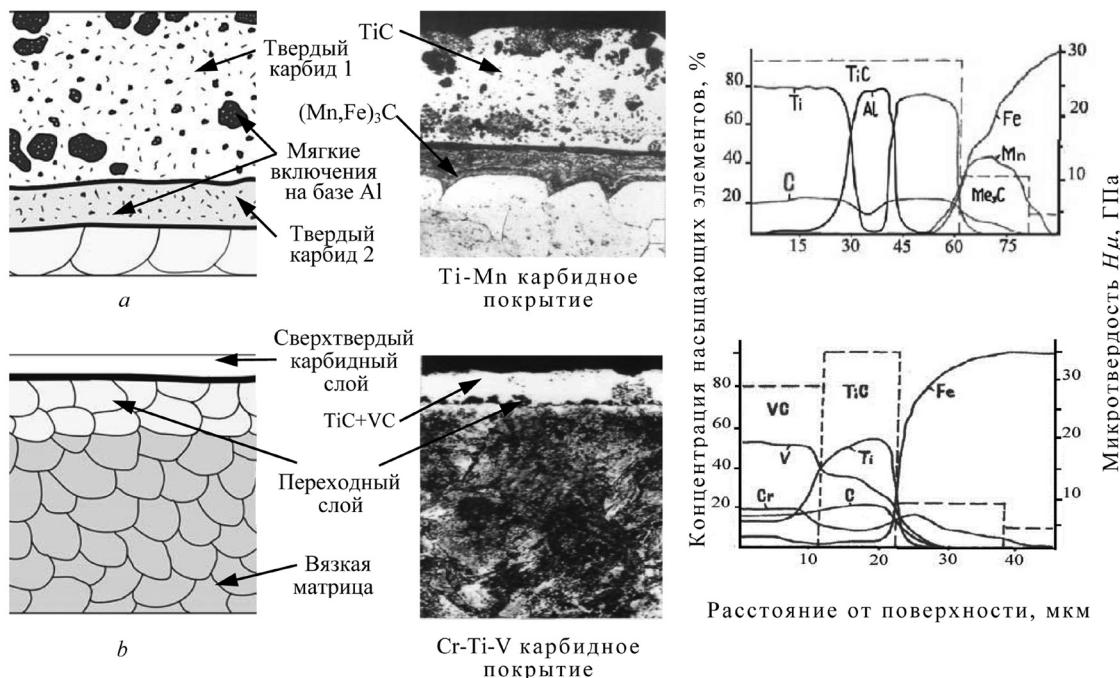


Рис. 4. Схематическое изображение композиционных структур (КС) на примерах поликарбидных покрытий, создаваемых при ХТО стали

Fig. 4. Schematic representation of the composite structures (CS) by the examples of multi-carbide coatings created on chemical-technical processing steel

Впервые установлен эффект аномального роста (в 2,7–3,2 раза) Ti–Mn и Cr–Ti–Mn карбидных слоев с КС при ХТО сталей в алюминотермических смесях на основе 25 %  $TiO_2$  + 75 %  $MnO_2$  и 12,5 %  $Cr_2O_3$  + 12,5 %  $TiO_2$  + 75 %  $MnO_2$ , обусловленный ускорением диффузии элементов и синтеза карбидов в жидкокометаллической фазе на базе алюминия [2; 4].

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

На основе карбидного анализа и термодинамики образования покрытий смоделированы процессы двух- и трехкомпонентного диффузионного насыщения стали переходными металлами в различных системах элементов [2–6], подобно представленному на рис. 5.

Исследования свойств поликарбидных покрытий показали, что двух- и трехкомпонентные слои превосходят по микротвердости и стойкости при абразивном изнашивании однокомпонентные; максимальной микротвердостью и стойкостью при абразивном изнашивании обладают покрытия на основе карбида титана, а при сухом трении скольжения – на базе карбидов ванадия. Проведена компьютерная оптимизация процессов ХТО сталей У8, 7Х3, Х12 в шести системах легирующих элементов: Cr–Ti–V, Cr–Ti–Mn, Cr–Ti–Mo, Cr–V–Mo, Cr–V–Mn, Cr–V–Nb, в результате чего абразивная износстойкость поликарбидных слоев, полученных в средах на основе 20 %  $Cr_2O_3$  + 60 %  $TiO_2$  + 20 %  $V_2O_5$ , 25 %  $TiO_2$  + 75 %  $MnO_2$  и 12,5 %  $Cr_2O_3$  + 12,5 %  $TiO_2$  + 75 %  $MnO_2$ , повысилась в 30–70 раз, по сравнению с исходным состоянием; а микротвердость покрытий возросла до 28–40 ГПа [2–6].

Экспериментально доказано, что полученные поликарбидные слои создают большой упрочняющий эффект благодаря преобладанию в составе покрытий сверхтвёрдых карбидов ванадия и титана; высокой текстурой карбидов ванадия; образованию сложнолегированных карбидов с искаженной кристаллической решёткой; формированию гетерофазных структур с развитой поверхностью и полями напряжений. В этом случае реализуются различные механизмы

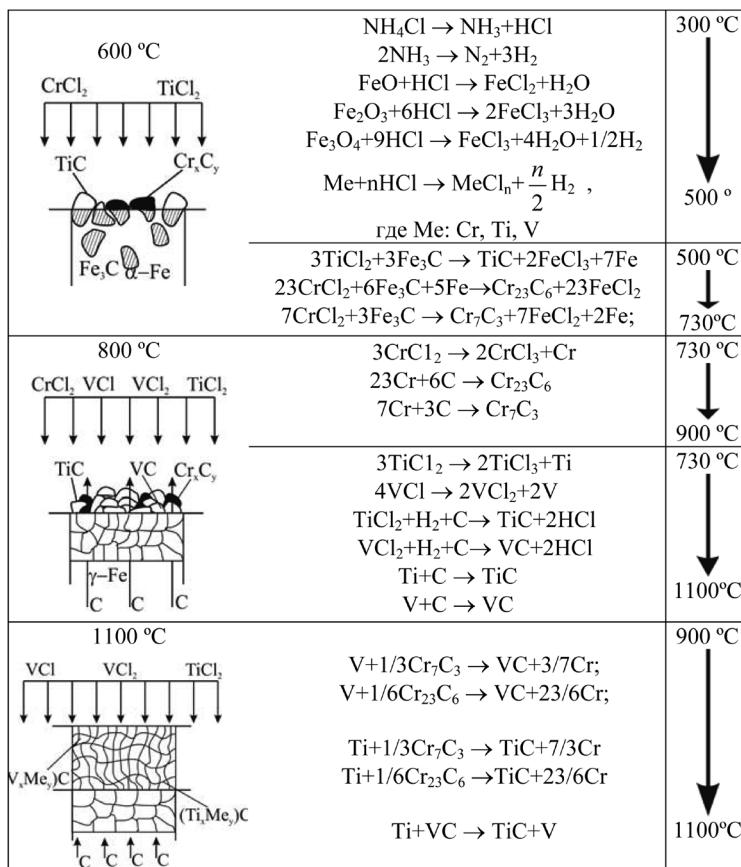


Рис. 5. Схема процесса формирования диффузионного Cr-Ti-V карбидного покрытия на стали Y8 [3]

Fig. 5. Scheme of the process of formation of the diffusional Cr-Ti-V carbide coating on steel Y8 [3]

упрочнения согласно дислокационной теории прочности: за счет трения кристаллической решетки силами Пайерлса–Набарро, а также твердорастворного, зернограничного и дислокационного упрочнения [7–9].

**Заключение.** В сообщении установлены два типа композиционных структур, которые формируются при многокомпонентном диффузионном насыщении сталей карбидообразующими металлами; выявлены основные механизмы структурообразования поликарбидных слоев при ХТО сталей; получен эффект аномального роста (в 2,7–3,2 раза) Ti-Mn и Cr-Ti-Mn карбидных слоев; смоделированы процессы двух- и трехкомпонентного диффузионного насыщения стали переходными металлами; определен характер упрочняющего эффекта диффузионных поликарбидных покрытий.

#### Список использованных источников

- Фетисов, Г. П. Материаловедение и технология металлов / Г. П. Фетисов, Ф. А. Гарифуллин. – М.: ОНИКС, 2007. – 624 с.
- Многокомпонентные диффузионные карбидные покрытия на железоуглеродистых сплавах / Л. Г. Ворошин [и др.]. – Минск: БНТУ, 2007. – 470 с.
- Шматов, А. А. Формирование диффузионного Cr-Ti-V карбидного покрытия на стали / А. А. Шматов // Вестн. Брест. гос. тех. ун-та. Сер. Машиностроение. – 2010. – № 4. – С. 7–13.
- Шматов, А. А. Формирование диффузионного Ti-Mn карбидного слоя на стали / А. А. Шматов // Вестн. Гомел. гос. тех. ун-та им. П. О. Сухого. Сер. Обработка конструкционных материалов. – 2010. – № 4. – С. 69–80.
- Шматов, А. А. Моделирование процесса формирования диффузионного Ti-V карбидного покрытия на стали Y8 / А. А. Шматов // Вест. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Промышленность. Прикладные науки. – 2011. – № 3. – С. 95–102.
- Шматов, А. А. Моделирование процесса формирования карбидного слоя при диффузионном хромованадировании стали Y8 / А. А. Шматов // Вест. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Промышленность. Прикладные науки. – 2011. – № 11. – С. 113–122.
- Лахтин, Ю. М. Материаловедение. 3-е изд., перераб. и доп. / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.
- Приходько, В. М. Металлофизические основы упрочняющих технологий / В. М. Приходько, Л. Г. Петрова, О. В. Чудина. – М.: Машиностроение, 2003. – 384 с.
- Материаловедение / Б. Н. Арзамасов [и др.]; под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2005. – 648 с.

10. Верещака, А. С. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями / А. С. Верещака, И. П. Третьяков. – М.: Машиностроение, 1986. – 192 с.
11. Щерба, В. Я. Новые композиционные материалы / В. Я. Щерба, А. Л. Лисовский. – Новополоцк, 2009. – 220 с.
12. 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. 28–39.
13. Лыгденов, Б. Д. Фазовые превращения в сталях с градиентными структурами, полученными химико-термической и химико-термоциклической обработкой: дис. ... канд. техн. наук / Б. Д. Лыгденов. – Новокузнецк, 2004. – 226 с.
14. 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.
15. 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.

### References

1. Fetisov G. P., Garifullin F. A. *Materials science and the technology of metals*. Moscow, ONIKS Publ., 2007. 624 p. (in Russian)
2. Voroshnin L. G., Shmatov A. A., Khina B. B., Bashlak S. D. *Multicomponent diffusional carbide coatings on iron-carbon alloys*. Minsk, BNTU, 2007. 470 p. (in Russian)
3. Shmatov A. A. Formation of the diffusional Cr-Ti-V carbide coating on steel. *Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie* [Proceedings of the Brest State Technical University. Engineering Series], 2010, no. 4, pp. 7–13. (in Russian)
4. Shmatov A. A. Formation of the diffusional Cr-Ti-V layer on steel. *Vestn. Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni P. O. Sukhogo* [Bulletin of Gomel State Technical University named after P. O. Sukhoi], 2010, no. 4, pp. 69–80. (in Russian)
5. Shmatov A. A. Modelining of the process of formation of the diffusional Ti-V carbide coating on steel U8. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seria Promyshlennost'*. *Prikladnye nauki* [Herald of Polotsk State University. Series B. Industry. Applied sciences], 2011, no. 3, pp. 95–102. (in Russian)
6. Shmatov A. A. Modeling of the process of formation of the carbide layer during diffusional chrome-vanadium processing of steel Y8. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Promyshlennost'*. *Prikladnye nauki* [Herald of Polotsk State University. Series B. Industry. Applied sciences], 2011, no. 11, pp. 113–122. (in Russian)
7. Lakhtin Yu. M., Leont'eva V. P. *Materials science*. 3d ed. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1990. 528 p. (in Russian)
8. Prikhod'ko V. M., Petrova L. G., Chudina O. V. *Metal physical fundamentals of reinforcement technologies*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2003. 384 p. (in Russian)
9. Arzamasov B. N., Makarova V. I., Mukhin G. G., Ryzhov N. M., Silaeva V. I. *Materials science*. Moscow, Bauman Moscow State Technical University, 2005. 648 p. (in Russian)
10. Vereschaka A. S., Tret'yakov I. P. *Cutting instruments with wear resistant coatings*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1986. 192 p. (in Russian)
11. Scherba V. Ya., Lisovskii A. L. *New composite materials*. Novopolotsk, Polotsk State University, 2009. 220 p. (in Russian)
12. Antonyuk V. S., Lyashenko B. A., Soroka Ye. B. Choice of the parameters of coatings of discrete structure when reinforcing the surface of a cutting instrument. *Uprochniaiushchie tekhnologii i pokrytiia* [Strengthening technologies and coatings], 2005, no. 3, pp. 28–39. (in Russian)
13. Lygdenov B. D. *Phase conversions in gradient-structure steels produced by the chemical-thermal and chemical-thermocyclic processing*. Novokuznetsk, 2004. 226 p. (in Russian)
14. Shmatov A. A., Zhavnerko G. K., Lisovskaya Yu. O. Formation of the composite structure during the thermohydrochemical processing of steel. *Materialovedenie* [Materials science], 2013, no. 1, pp. 43–50. (in Russian)
15. Vityaz P. A., Shmatov A. A., Devoino O. G. Strengthening of high speed and stamp steels by the thermocycling heat treatment method. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2014, vol. 58, no. 4, pp. 101–105. (in Russian)

### Информация об авторах

**Витязь Петр Александрович** – академик, д-р техн. наук, профессор, Президиум НАН Беларуси (пр. Скорины, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by.

**Шматов Александр Анатольевич** – канд. техн. наук, доцент, вед. науч. сотрудник, Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shmatov@cosmostv.by.

**Девойно Олег Георгиевич** – д-р техн. наук, профессор, гл. науч. сотрудник, Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: scvdmed@bntu.by.

### Для цитирования

Витязь, П. А. Упрочнение сталей при диффузионном насыщении карбидообразующими металлами / П. А. Витязь, А. А. Шматов, О. Г. Девойно // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 117–122.

### Information about the author

**Vitiaz Petr Aleksandrovich** – Academician, D. Sc. (Engineering), Professor, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by.

**Shmatov Aleksandr Anatol'evich** – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Leading researcher, Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shmatov@cosmostv.by.

**Devoino Oleg Georgievich** – D. Sc. (Engineering), Professor, Chief researcher, Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: scvdmed@bntu.by.

### For citation

Vitiaz P. A., Shmatov A. A., Devoino O. G. Strengthening for steels at diffusion saturation by carbide-forming metals. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 117–122. (in Russian)