

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СПЛАВАХ

Шматов А.А.

Белорусский национальный технический университет, Минск, e-mail: shmatovalexander@gmail.com

В настоящей статье рассмотрены научные и технологические особенности термохимических методов высокотемпературной обработки инструментальных сплавов для получения сверхтвердых покрытий из тугоплавких соединений. Анализ показал, что наиболее простым, технологичным и эффективным является способ диффузионного получения сверхтвердых многокомпонентных карбидных покрытий путем высокотемпературного (950–1100 °С) нагрева инструментальных сталей и твердых сплавов в порошковых средах на базе нескольких карбидообразующих переходных металлов, которые алуминотермически синтезируют из оксидов. Выбор этого термохимического способа многокомпонентной карбидизации обусловлен следующим: 1) при многокомпонентном диффузионном насыщении инструментальных сплавов могут сформироваться сложнлегированные покрытия, содержащие сразу нескольких видов износостойких карбидов; 2) в сравнении с другими тугоплавкими соединениями (боридами, нитридами, оксидами, силицидами) карбиды обладают уникальным сочетанием свойств: самой высокой твердостью и тугоплавкостью, способностью сохранять твердость при повышенных температурах, химической и адгезионной инертностью к обрабатываемым материалам, жаро- и коррозионной стойкостью; 3) твердость и другие эксплуатационные свойства повышаются экстремально в карбидных твердых растворах при наличии малой (2–3 %) и большой (10–40 %) взаимной растворимости карбидов двух и более переходных металлов; 4) высокий уровень физико-механических свойств сложнлегированных карбидных сплавов обеспечивается особым кристаллохимическим строением, при котором усиливается либо металлическая связь Me-Me за счет стабилизации d^2 -конфигураций атомов переходных металлов, либо ковалентная связь Me-C за счет стабилизации sp^3 -конфигурации углерода.

Ключевые слова: высокотемпературные термохимические методы обработки, инструментальные сплавы, поверхностное упрочнение, сверхтвердые многокомпонентные карбидные покрытия

HIGH-TEMPERATURE THERMOCHEMICAL METHODS FOR OBTAINING SUPERHARD COATINGS ON TOOL ALLOYS

Shmatov A.A.

Belarusian National Technical University, Minsk, e-mail: shmatovalexander@gmail.com

The scientific and technological features of thermochemical methods of high-temperature treatment of tool alloys to obtain superhard coatings from refractory compounds are discussed in this article. The analysis showed that the most simple, efficient and effective method is the diffusion production of superhard multicomponent carbide coatings by high-temperature (950–1100 °C) heating of tool steels and hard alloys in powder media based on several carbide-forming transition metals, which are synthesized aluminothermically from oxides. The choice of this thermochemical method of multicomponent carbidization is due to the following: (1) multicomponent diffusion saturation of tool alloys can form complex alloyed coatings containing several types of wear-resistant carbides at once; (2) in comparison with other refractory compounds (borides, nitrides, oxides, silicides), carbides have a unique combination of properties: the highest hardness and refractoriness, the ability to maintain hardness at elevated temperatures, chemical and adhesive inertness to processed materials, heat and corrosion resistance; (3) hardness and other operational properties are increased extremely in carbide solid solutions in the presence of low (2–3 %) and large (10–40 %) mutual solubility of carbides of two or more transition metals; (4) a high level of physical and mechanical properties of complex carbide alloys is ensured by a special crystal chemical structure, in which either the metallic Me-Me bond is enhanced due to the stabilization of the d^2 -configurations of transition metal atoms, or the covalent Me-C bond due to the stabilization of the sp^3 -configuration of carbon.

Keywords: high-temperature thermochemical treatment methods, tool alloys, surface strengthening, superhard multicomponent carbide coatings

Поверхностное упрочнение инструментальных материалов осуществляют путем совместного термического и химического воздействия в условиях высоких температур при интенсивном теплопереносе и диффузионном массопереносе химических элементов в матрицу, когда происходят сложные физико-химические процессы, структурные и фазовые превращения. Существуют несколько видов этих термодиффузионных процессов (борирование, титанирование, хромирование, ванадирование и др.), в результате

которых формируются сверхтвердые износостойкие покрытия [1–3]. За рубежом вакуумные термохимические процессы, активированные высокоэнергетическими источниками нагрева (плазмой, тлеющим разрядом, электронным лучом), используют для создания многослойных покрытий из разных тугоплавких соединений [3–5]. Недостатками этих процессов являются малая производительность, большая энергоёмкость и стоимость.

В отечественной практике широкое применение получил простой метод хи-

мико-термической обработки (ХТО) с использованием герметичных контейнеров. 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 высокотемпературного (950–1100 °С) нагрева инструментальных углеродсодержащих сталей и твердых сплавов в порошковых средах из нескольких карбидообразующих металлов, поскольку среди тугоплавких соединений карбида обладают лучшим комплексом свойств, которые значительно повышаются в сложных карбидных системах [1, 6]. В то же время технологически сложно одним процессом ХТО сформировать многокомпонентные покрытия из других, кроме карбидов, тугоплавких соединений.

Интерес к многокомпонентным покрытиям на основе карбидов переходных металлов IV к VII группы (или *d*-металлов периодической системы элементов (ПСЭ)) не случаен. Карбиды (табл. 1) в сравнении с остальными тугоплавкими соединениями (боридами, нитридами, оксидами, силицидами) обладают уникальным сочетанием свойств: самой высокой твердостью и тугоплавкостью, способностью сохранять твердость при повышенных температурах, химической и адгезионной инертностью к обрабатываемым материалам, жаро- и коррозионной стойкостью и т.д. [7–9]. Уникальность свойств карбидов обусловлена особенностями их кристаллохимического строения.

1. Карбиды переходных металлов – это фазы внедрения или близкие по природе фазы, в которых атомы углерода внедрены в пустоты атомно-кристаллической решетки металлов, что создает барьеры для скольжения дислокаций. Радиусы атомов переходных металлов r_{me} больше, чем у атомов углерода r_c ; образование карбидов обычно подчиняется правилу Хэгга ($r_c/r_{me} < 0,59$).

2. Карбиды имеют два типа химической связи: металлическую Ме-Ме и ковалентную Ме-С; от их соотношения зависит уровень физико-механических свойств карбидов. При образовании карбидов происходит конкуренция двух процессов: связь Ме-Ме стремится к стабилизации *d*⁵-конфигураций атомов переходного металла, а более прочная связь Ме-С – к созданию наиболее устойчивых *sp*³-конфигураций атомов углерода, что возможно при наличии дополнительных электронов. Сильными донорами этих электронов являются

переходные металлы с недостроенной *d*-оболочкой [7, 8]. Согласно теории конфигурационной локализации валентных электронов (КЛВЭ), валентные *d*-электроны металла разделяются на локализованные у «остовов» атомов и нелокализованные. Степень их локализации определяется статистическим весом атомов со стабильными *d*⁵-конфигурациями – СВАСК *d*⁵. Увеличение СВАСК *d*⁵ от металлов IVA к VIIA группе 4-го периода ПСЭ (табл. 1) обусловлено падением донорской способности атомов металла, что снижает долю направленной ковалентной связи и уменьшает уровень потенциальных барьеров Пайерлса–Набарро, препятствующих движению дислокаций [8]. В результате при переходе от карбидов металлов группы IVA к группе VIIA ПСЭ снижаются такие структурно зависящие свойства, как твердость, температура плавления (табл. 1), и происходит изменение простых кристаллических структур на более сложные [8–10]. Карбиды переходных металлов образуют в основном два типа кристаллических структур: кубическую (монокрибиды MeC IVA-VIA групп ПСЭ, Cr₃C₆) и гексагональную (полукрибиды Me₂C VA-VIA групп ПСЭ, WC, γ-MoC). Некоторые карбиды кристаллизуются с образованием ромбической (Cr₃C₂, Mn₃C, β-Mo₂C, α-W₂C) и тригональной (Mn₇C₃, Cr₇C₃) решеток [7, 8]. Карбиды с простыми структурами имеют меньше плоскостей для скольжения дислокаций, а значит, сильнее упрочняются силами трения решетки [10–12].

3. Чрезвычайно высокими свойствами обладают твердые растворы двух и более карбидов переходных металлов при наличии их взаимной растворимости или их изоморфной смесимости [8, 13, 14]. По определению В.С. Урусова, «...изоморфизм – это свойство атомов различных химических элементов замещать друг друга в кристаллических структурах при условии близости размеров и характера химической связи составляющих кристалл единиц (атомов, ионов, молекул)» [8, 13]. Согласно классификации, предложенной Х.Дж. Гольдшмидтом, двойные системы карбидов Ti, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe можно систематизировать по взаимной растворимости (табл. 2); определяющим условием изоморфного замещения атомов карбидов считается размерный фактор, который подчиняется «правилу 15%» Юм-Розери. Существуют исключения: возможен несовершенный изоморфизм при соотношении радиусов атомов 20–25%, иногда невозможно замещение атомов даже при строгом соблюдении «правила 15%» [8, 9, 13].

Таблица 1
Строение и свойства переходных металлов и их тугоплавких соединений [1-А, 4-А]

Металл	СВАСК d^f	r_c/r_{ME}	Фаза	Тип решетки	Период решетки a , нм	Область гомогенности, % (мас.)	Теплота образования $-\Delta H_{298}^0$ кДж/моль	Модуль упругости E , ГПА	Температура плавления T_{max} , °C	Микротвердость H_v , ГПА	Плотность ρ , г/см ³
Ti	43	0,52	TiC	ГЦК	0,4328	11,0–20,0	183	460	3200	26,0–31,7	4,92
Hf		0,49	HfC	ГЦК	0,4635	3,8–6,3	308	359	4040	21,0–29,1	12,67
Zr		0,48	ZrC	ГЦК	0,4698	6,6–11,6	198	392	3350	22,0–29,5	6,66
Ta		0,53	TaC	ГЦК	0,4456	3,1–3,2	141	515	3400	15,0–18,0	14,4
			Ta ₂ C	ГПУ	0,3106	4,6–6,2	71	–	3800	9,5–17,2	14,9
Nb		0,53	NbC	ГЦК	0,4471	8,6–11,5	141	504	3760	21–24,0	7,82
			Nb ₂ C	ГПУ	0,3128	5,8–6,1	93	–	3080	21,0–21,7	7,85
V	63	0,57	VC	ГЦК	0,4182	14,7–17,0	126	430	2800	20,1–24,8	5,48
			β -V ₂ C	ГПУ	0,2902	9,9–10,5	48	–	2200	18,5–21,4	5,75
Cr	73	0,57	Cr ₃ C ₂	Ромбическая	0,2891	–	88	380	1895	16,0–21,0	6,74
			Cr ₇ C ₃	Сложн. гексагон.	1,3980	–	178	380	1780	14,0–21	6,92
			Cr ₂₃ C ₆	Сложн. ГЦК	1,0638	–	108	–	1550	10,0–16,6	6,99
W		0,55	WC	Прост. гексагон.	0,2906	–	38	638	2785	13,0–22,0	15,77
			W ₂ C	ГПУ	0,2990	2,5–3,2	30	428	2770	14,5	17,34
Mo		0,55	MoC	Прост. гексагон.	0,3010	7,4–8,6	13	230	2530	18,0	8,88
			Mo ₂ C	ГПУ	0,3002	5,4–5,9	18	544	2330	14,8–19,0	9,167
Mn		0,59	Mn ₃ C ₃	Сложн. гексагон.	1,3838	–	21	–	1340	–	7,35
			Mn ₃ C	Ромбическая	0,4530	–	15	–	1520	9,5	7,53
			Mn ₂₃ C ₆	Сложная ГЦК	1,0586	–	14	–	1010	–	7,53
Fe		0,61	Fe ₃ C	Ромбическая	0,4524	–	24	–	1650	8,4	7,69
Другие тугоплавкие соединения											
Ti			TiN	ГЦК	0,4230	14,9–22,6	337	440	2950	20,5	5,43
			TiB ₂	Сложн. гексагон.	0,3026	31,0–40,4	292	540	2980	33,0–33,7	4,52
			TiO ₂	Тетрагональная	0,4584	38,8–40,09	444	273	2128	6,8–10,7	4,24
			TiSi ₂	Ромбическая	0,82366	–	179	264	1540	8,9	4,13
Hf			HfN	ГЦК	0,453	5,4–7,9	369	500	3310	16,0–16,4	13,84
			HfB ₂	Сложн. гексагон.	0,3141	10,8–10,9	–	510	3350	29,0–34,0	11,2
			HfO ₂	Тетрагональная	0,5140	13,8–15,2	527	284	3063	9,1	9,68
			HfSi ₂	Ромбическая	0,3677	–	–	–	1750	9,3	8,03

Таблица 2

Классификация систем карбидов по взаимной растворимости

Системы с полной растворимостью	Системы с ограниченной растворимостью	Системы с отсутствием растворимости
TiC-VC TiC-NbC VC-NbC VC-MoC (кубич.) $Cr_{23}C_6$ - $Mn_{23}C_6$ Cr_7C_3 - Mn_7C_3	TiC- Cr_3C_2 TiC-MoC(Mo_2C) VC- Cr_3C_2 ($Cr_{23}C_6$) VC-MoC(некубич.) NbC- Cr_3C_2 ($Cr_{23}C_6$) VC- Mn_aC_b , VC- Fe_3C Cr_3C_2 - Mn_aC_b ; Cr_aC_b - Fe_3C	TiC- Mn_aC_b TiC- Fe_3C MoC(Mo_2C)- Mn_aC_b MoC(Mo_2C)- Fe_3C NbC- Fe_3C NbC- Mn_aC_b
Отношение атомных радиусов металлов		
$R_{Me1}/R_{Me2} = 1,0 \pm 0,1$	$R_{Me1}/R_{Me2} = 1,0 \pm 0,15$	$R_{Me1}/R_{Me2} = 1,0 \pm 0,30$

Растворимость в сложных карбидных системах можно оценивать энергией упругой деформации, возникающей в карбиде при замещении в нем атомов металла одного вида на другой [15]; энергия достигает максимума при соотношении компонентов, близком к эквимолярному (ZrC-VC, HfC-VC). Основные условия образования непрерывных твердых растворов замещения – это одинаковые типы химической связи и кристаллической решетки с близкими параметрами, небольшое различие атомных радиусов, одинаковый стехиометрический состав [9, 13], а также одинаковый тип координации и близкие значения СВАСК- d^3 металлических компонентов [8]. Согласно теории КЛВЭ, способность карбидов металлов IVA группы неограниченно растворять многие карбиды металлов VA–VIA групп ПСЭ объясняется значительным «резервом» донорской способности металлов IV группы. Поскольку донорская способность металлов уменьшается от IVA к VIIA группе ПСЭ, карбиды металлов VA группы могут растворять меньше карбидов, чем карбиды металлов IVA группы ПСЭ. Растворимость же карбидов металлов IVA и VA групп в карбидах металлов VIA и VIIA групп ПСЭ отсутствует или очень низкая из-за стабилизации sp^3 -конфигураций углерода.

Экстремальный характер изменения физико-механических свойств различных видов твердых растворов, установленный Н.С. Курнаковым [8, 14], применим и к карбидным системам. Сложнолегированные карбидные сплавы по сравнению с простыми карбидами имеют значительно более высокую микротвердость (табл. 3) [8, 9, 13]. В этих карбидных твердых растворах отмечены два максимума значений микротвердости: при малом (2–3 %) и большом (10–40 %) содержании легирующих карбидов.

Повышение физико-механических свойств при легировании карбидов объяс-

няют упругим искажением кристаллической решетки карбида-растворителя [8, 9]; эффект упрочнения тем больше, чем больше размерное несоответствие атомных радиусов металлов (растворенного и растворителя) в кристаллических решетках карбидов. С позиции электронной концентрации [8] экстремальные свойства сложных карбидов рассматриваются как усиление взаимодействия связи Me-C в общей энергии химической связи карбидного сплава. В частности, легирование карбида $Me^{IV}C$ металлом Me^V изменяет концентрацию валентных электронов в сторону максимальной (с 8 до 8,4). С точки зрения теории КЛВЭ, при наличии растворимости карбидов возможно усиление связи Me-Me или Me-C. Этим объясняется наличие в некоторых системах (TiC-VC, NbC-VC, TiC- Cr_7C_3) двух максимумов свойств [8, 9, 13]. Введение малых добавок VC, NbC, Cr_7C_3 (2–3 молярных %) способно дополнительно стабилизировать sp^3 -конфигурации углерода. Второй пик свойств связан с упрочнением металлической подрешетки при содержании второго компонента системы в количестве от 10 до 40 мол. %.

Приведенные выше материалы свидетельствуют о целесообразности разработки сверхтвердых защитных покрытий на основе многокомпонентных сложнолегированных карбидных систем, а сам метод ХТО в многокомпонентной диффузионной карбидизации инструментальных сплавов имеет большие перспективы благодаря простоте, экономичности и быстрой внедряемости в производство. Данная технология предназначена для получения сверхтвердых комплексных карбидных покрытий, чтобы повысить сопротивление абразивному, окислительному и диффузионному изнашиванию режущих и штамповых металлообрабатывающих инструментов из сталей и твердых сплавов [6, 9, 13].

Микротвердость карбидных сплавов

Карбидные системы	Максимум микротвердости, МПа	Содержание карбидов в точке максимума, % (мол.)
TiC-VC	35000	25 VC
TiC-TaC	30000	25 TaC
TiC-ZrC	31000	25 ZrC
VC-TaC	39000	25 TaC
VC-NbC	25000	40 NbC
ZrC-TaC	29000	25 TaC
NbC-ZrC	29000	10 NbC
NbC-TaC	23000	25 TaC
TiC-WC	33000	40 WC
TiC-Cr ₃ C ₂	37000	30 Cr ₃ C ₂
TiC-MoC _{1-x}	22000	10 TiC
ZrC-MoC _{1-x}	22000	10 ZrC
TiC-VC	37000	2 VC
TiC-NbC	38000	2 NbC
TiC-TaC	37000	2 TaC
TiC-Cr ₇ C ₃	32000	2 Cr ₇ C ₃
TaC-Cr ₇ C ₃	24000	3 Cr ₇ C ₃
TiC-WC-Cr ₃ C ₂	43000	10 WC, 10 Cr ₃ C ₂
ZrC-NbC-MoC _{1-x}	26000	20 MoC _{1-x} , 30 ZrC

В научном плане вопросам исследования микроструктуры, фазового состава и свойств многокомпонентных карбидных слоев на инструментальных сталях и твердых сплавах посвящен ряд работ [16–18]. Однако структурные аспекты и механизмы формирования многокомпонентных (или комплексных) диффузионных карбидных покрытий в зависимости от состава насыщающей среды и условий обработки, вопросы композиционного структурообразования и характер упрочнения инструментальных сплавов при высокотемпературном термохимическом воздействии, а также системный подход при разработке новых процессов упрочнения инструментов путем их многокомпонентной диффузионной карбидизации остаются пока малоизученными.

Заключение

Среди известных термохимических методов поверхностного упрочнения инструментов наиболее простым, технологичным и эффективным является способ получения сверхтвердых многокомпонентных карбидных покрытий путем высокотемпературного (при 950–1100 °С) диффузионного насыщения инструментальных сплавов несколькими карбидообразующими металлами в порошковых средах. Сверхвысокое повышение физико-механических свойств этих диффузионных покрытий обуслов-

лено образованием в них сложнелегированных карбидных сплавов при наличии малой (2–3%) и большой (10–40%) взаимной растворимости карбидов двух и более переходных металлов. Предлагаемые процессы многокомпонентной диффузионной карбидизации инструментальных сталей и твердых сплавов применяются для режущих и штамповых металлообрабатывающих инструментов, чтобы повысить их сопротивление абразивному, окислительному и диффузионному изнашиванию.

Список литературы

1. Ляхович Л.С. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник. М.: Металлургия, 1981. 424 с.
2. Герасимова Н.С. Химико-термическая обработка. Калуга: Изд-во КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017. 48 с.
3. Ельцов В.В. Восстановление и упрочнение деталей машин. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2015. 335 с.
4. Хокинг М., Васантакри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия. М.: Мир, 2000. 518 с.
5. Лобанов М.Л., Кардолина Н.И., Россина Н.Г., Юровских А.С. Защитные покрытия. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 200 с.
6. Shmatov Alexander, Soos Lubomir, Krajny Zdenko Forming of diffusion multi-carbide coatings on tool alloys. Bratislava: Slovak Technical University, 2018. 137 p.
7. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. М.: Металлургия, 1976. 560 с.
8. Самсонов Г.В., Упадхя Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974. 456 с.
9. Шматов А.А. Научные и технологические основы термохимических и термоциклических методов упрочня-

ющей обработки металлообрабатывающих инструментов: дис. ... докт. техн. наук. Минск, 2019. 344 с.

10. Бараз В.Р., Филиппов М.А. Физические основы упрочнения и разрушения материалов. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 192 с.

11. Юркевич Н.П., Петренко С.И. Дислокации и их влияние на механические свойства твердых тел. Минск: Изд-во БНТУ, 2011. 19 с.

12. Герасимова Н.С. Кристаллические решетки и их дефекты. Калуга: Изд-во КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2016. 72 с.

13. Шматов А.А., Побережный С.В. Взаимная растворимость карбидов в многокомпонентных диффузионных слоях, образованных на твердом сплаве // Вестник Белорус. нац. тех. ун-та. Сер. Машиностроение. 2008. № 4. С. 43–51.

14. Александров В.М. Материаловедение и технология конструкционных материалов. Учебное пособие. Архангельск: Изд-во Север. Федерал. ун-та, 2015. 327 с.

15. Стружанов В.В., Бурмашева Н.В. Теория упругости: основные положения. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. 204 с.

16. Бутуханов В.А., Лыгденов Б.Д. Влияние состава насыщающих порошковых сред на структуру и свойства диффузионных карбидных покрытий // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. 2016. № 2 (71). С. 80–86.

17. Гурьев М.А., Фильчаков Д.С., Гармаева И.А., Иванов С.Г., Гурьев А.М., Околович Г.А. Технология нанесения многокомпонентных упрочняющих покрытий на стальные детали // Ползуновский вестник. 2012. № 1. С. 73–78.

18. Лыгденов Б.Д., Гурьев А.М. Распределение химических элементов по сечению диффузионного слоя при насыщении в смеси, содержащей ферросплавы ванадия и хрома // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 12–1. С. 31–35.