

УДК 621.785:536.423

В.Г. Хижняк, І.С. Погребова, К.В. Янцевич

## Фізико-хімічні умови нанесення та деякі властивості дифузійних покриттів за участю ванадію

*Національний технічний університет України "КПІ",  
проспект Перемоги 37, Київ, 03056, Україна*

В роботі досліджені фізико-хімічні умови та проаналізовані термодинамічні закономірності двокомпонентного насичення сплавів через газову хлоридну фазу ванадієм, титаном, хромом тощо. Визначені температурні і концентраційні області існування хлоридів, карбідів, нітридів, оксидів в газовій і конденсованих фазах для систем за участю одного та двох насичуючих металів (ванадій, ванадій-титан, ванадій-кремній тощо), заліза, хлору, азоту, кисню. Наведені результати експериментальних досліджень фазового складу, деяких властивостей та характеристик покриттів на сталях і твердих сплавах при комплексному насиченні із порошкових сумішей за участю ванадію в закритому реакційному просторі.

**Ключові слова:** дифузійні покриття, ванадій, титан, кремній, хлор, термодинамічні умови, фазовий склад, мікротвердість, товщина.

*Стаття поступила до редакції 27.05.2002; прийнята до друку 23.09.2002*

### I. Вступ

Сучасне виробництво висуває значні вимоги до збільшення ресурсу роботи деталей машин, інструментів і оснастки [1,2]. Теорія та практика свідчать, що в багатьох випадках створення захисних дифузійних покриттів на виробках не тільки ефективний, але і єдиний можливий метод покращення їх властивостей. Велике значення в вирішенні цієї задачі можуть мати процеси хіміко-термічної обробки, що ґрунтуються на комплексному насиченні виробів кількома елементами [2,3]. Незважаючи на значну кількість експериментальних даних по одно- і багатокомпонентному насиченню сплавів, не можна вважати, що встановлені в повній мірі закономірності і особливості формування реакційного простору, достатньо вивчені структура, склад та властивості покриттів на різних сплавах. Слід зазначити, що одночасне насичення двома елементами дозволяє в багатьох випадках поєднати в комплексних покриттях позитивні якості покриттів після однокомпонентного насичення, отримати дифузійні шари з якісно новою структурою, а також підвищити швидкість процесу. Таким чином, встановлення закономірностей формування реакційного простору при дифузійному насиченні двома елементами в середовищі хлору дозволить коректно підійти до розробки нових способів хіміко-термічної обробки, прогнозувати фазовий склад і властивості покриттів.

### II. Методика та техніка експерименту

В основі запропонованого методу дифузійної металізації покладено протікання гетерогенних хімічних транспортних реакцій. В якості вихідних реагентів використовували порошок ванадію або суміш порошків ванадію з іншим металом (титан, хром, кремній тощо) чотирьохлористий вуглець, деревне вугілля. При насиченні порошок або суміш порошків металів реагують з хлором, що утворився при дисоціації чотирьохлористого вуглецю, з виникненням летючих сполук [1,4,5]. Останні попадають в зону з іншими умовами рівноваги, де вступають в реакції з виділенням на поверхні, що обробляється, одного чи групи металів.

Для визначення рівноважного складу ізольованої системи використали методику аналізу термодинамічної рівноваги між різними складовими, що ґрунтується на наслідку з другого закону термодинаміки [5]. Рівновагу оцінювали в інтервалі температур 300-1500 К для систем, в склад яких входили насичуючі метали (ванадій, титан, кремній тощо), хлор, вуглець – як вихідні компоненти, кисень, азот – як компоненти повітря, залізо, кобальт, вольфрам тощо – як компоненти вихідних сплавів. Тиск в системі на протязі всього часу насичення вважали незмінними. При розрахунках тиск задавали в межах, що зумовлені можливостями методу –  $10^5$  та  $10^2$  Па. При визначенні рівноважного складу враховували

можливість присутності в реакційному просторі в газовій та конденсованій фазах біля 500 речовин.

Реакційне середовище з точки зору можливості протікання процесу одно- або двокомпонентного

конденсованої фаз, наведені в таблиці 1. Розрахунками було показано, а потім підтверджено експериментально, вплив вмісту хлору в системі на склад газової фази, а також на температурний

Таблиця 1.

Рівноважний склад реакційного простору; температура –300 – 1500 К; тиск – 10<sup>2</sup> Па

	Вихідні елементи системи, моль	Речовини реакційного простору	
		Газова фаза	Конденсована фаза
1	V – Cl – C = 2,0 - 8,0 - 5,0	VCl <sub>5</sub> , VCl <sub>4</sub> , VCl <sub>3</sub> , VCl <sub>2</sub> , VC, Cl <sub>2</sub> , Cl	VC <sub>2</sub> C
2	V – Cl – C = 5,0 - 2,0 - 1,0	VCl <sub>3</sub> , VCl <sub>2</sub> , VCl, Cl	VC, V, NCl <sub>2</sub>
3	V - Cl - C - O - N = 2,0 - 1,0 - 0,8 - 2,5	VCl <sub>3</sub> , VCl <sub>2</sub> , VCl, N <sub>2</sub> , Cl, CO, CO <sub>2</sub>	VC, VN, VCl <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	V – Cl – C – O – N – Fe = 5,0-2,0-3,0-0,6-2,4-1,0	VCl <sub>3</sub> , VCl <sub>2</sub> , VCl, N <sub>2</sub> , Cl, FeCl <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub>	V, ZrC, Zr
5	V – Zr – Cl – C = 2,5 - 2,5 - 2,0 - 1,0	VCl <sub>2</sub> , VCl, ZrCl <sub>3</sub> , ZrCl <sub>2</sub>	V, ZrC, Zr
6	V – Ti – Cl – C = 2,5 - 2,5 - 2,0 - 1,0	VCl <sub>2</sub> , VCl, TiCl <sub>4</sub> , TiCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>2</sub>	V, TiC
7	V – Cr – Cl – C = 2,5 - 2,5 - 2,0 - 1,0	VCl <sub>3</sub> , VCl <sub>2</sub> , VCl, N <sub>2</sub> , CrCl <sub>3</sub> , CrCl <sub>2</sub> , CrCl	VC, V, Cr
8	V - W - Cl - C = 2,5 - 2,5 - 2,0 - 1,0	VCl <sub>2</sub> , VCl, WCl <sub>2</sub>	VC, V, W
9	V - Mo - Cl - C = 2,5 - 2,5 - 2,0 - 1,0	VCl <sub>3</sub> , VCl <sub>2</sub> , VCl	VC, V, Mo
10	V - Si - Cl - C = 2,5 - 2,5 - 2,0 - 1,0	VCl <sub>3</sub> , VCl <sub>2</sub> , VCl, SiCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>2</sub>	VC, SiC, V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
11	V - Al - Cl - C = 2,5 - 2,5 - 2,0 - 1,0	VCl <sub>2</sub> , VCl, AlCl <sub>3</sub> , AlCl <sub>2</sub> , AlCl, Al	VC, V, Al
12	V - Ni - Cl - C = 2,5 - 2,5 - 2,0 - 1,0	VCl <sub>3</sub> , VCl <sub>2</sub> , VCl, N <sub>2</sub> , NiCl <sub>2</sub> , NiCl, Ni	VC, V, Ni

\* Наведені гази з парціальним тиском  $p \geq 1$  Па

насичення повинно відповідати наступним вимогам: парціальний тиск хлоридів насичуючих металів повинен бути достатньо високим; серед конденсованих фаз присутні речовини, які відповідають типу покриття, що наносять; в газовій фазі повинні бути присутні хлориди насичуючих металів різної валентності, що робить вірогідним протікання зворотніх транспортних реакцій; вміст в газовій та конденсованій фазах в інтервалі температур насичення (1173-1273 К) баластних та шкідливих речовин, що знижують активність газової фази та погіршують властивості покриттів, повинен бути мінімальним.

Таким чином, при багатокомпонентному насиченні можливість транспорту елементів буде визначатися парціальним тиском їх хлоридів, а фазовий склад покриття – фазовим складом конденсованих речовин при температурах насичення.

В якості об'єктів дослідження було вибрано інструментальні сталі УЮА, ХВГ та твердий сплав ВК8. Насичення проводили за запропонованою технологією при температурі 1323 К і часу витримки 4 години [4]. Фазовий склад покриттів визначали методами рентгеноструктурного аналізу. З'ємку зразків після хіміко-термічної обробки виконували на дифрактометрі ДРОН 2.0 в мідному монохроматизованому випромінюванні. Мікротвердість та товщину покриттів визначали на приладі ПМТ-3.

### III. Результати досліджень та їх обговорення

Співвідношення вихідних елементів в системах та речовинах, які входять до складу газової та

інтервал існування карбідних фаз. Так, основними компонентами газової фази системи I (табл. I) при температурах 1000-1500 К є хлориди ванадію VCl<sub>2</sub>, VCl<sub>4</sub>, VCl<sub>5</sub>. Серед конденсованих фаз присутні вуглець та хлорид ванадію VCl<sub>2</sub>. При зменшенні вмісту хлору і збільшенні вмісту ванадію (система 2, табл. 1) практично зникають з газової фази вищі хлориди ванадію VCl<sub>5</sub> та VCl<sub>4</sub>. Найбільш високий парціальний тиск встановлено для хлориду ванадію VCl<sub>2</sub>. Серед конденсованих фаз встановлено присутність карбіду ванадію VC, кількість якого практично не залежить від температури.

Наявність серед вихідних елементів кисню, азоту, заліза (системи 3, 4, табл. 1) призводить до появи в газовій і конденсованій фазах відповідних сполук. Треба відзначити, що більша частина таких речовин, як хлориди, нітриди та оксиди насичуючих металів та металів основних сплавів знаходяться в конденсованому стані при температурах нижчих за температури насичення (1173 – 1373 К). Це слід вважати позитивним явищем, що зменшує вірогідність утворення цих речовин в покриттях.

При визначенні можливого фазового складу покриттів при двокомпонентному насиченні були досліджені системи за участю ванадію та другого металу (системи 5-12, табл. 1). Розрахунки показали, що, наприклад, при ванадіюванні, ванадій-силіціюванні в газовій фазі присутні крім хлоридів ванадію хлориди відповідно титану, кремнію. Метали, що були досліджені в роботі, по мірі збільшення парціального тиску їх хлоридів можна розташувати в наступному ряду: молібден, нікель, хром, кремній, титан, цирконій, вольфрам, алюміній. Причому парціальний тиск хлоридів перших трьох металів поступається парціальному тиску хлоридів

ванадію, парціальний тиск хлоридів кремнію дорівнює, а останніх трьох металів, навпаки, переважає.

Таким же чином метали були розподілені за впливом на вірогідність присутності в конденсованому стані при двокомпонентному насиченні карбідів ванадію. Розрахунки показали, що лише при ванадійтитануванні і ванадійцирконуванні в

системі в конденсованому стані спостерігається перевага карбіду титану, а в газовій фазі – хлоридів титана слід було передбачити, що на поверхні сталей та твердих сплавів при ванадійтитануванні буде утворюватися покриття типу TiC. Це припущення було підтверджено експериментально. Крім того, експериментально встановлено присутність ванадію в покритті TiC на сталі У10А, і сплавів ВК8,

**Таблиця 2**

Фазовий склад та деякі характеристики покриттів; температура насичення 1323 К, час-4 години.

Вид обробки при співвідношенні металів в вихідній суміші, моль	Марка сплаву	Фазовий склад карбідної зони покриття		Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, ГПа
		Розрахунковий склад	Експериментальний склад		
1. Ванадіювання	У10А	VC	V <sub>2</sub> C VC	4.0 16.0	20.0 26.0
	ХВГ	VC	V <sub>2</sub> C VC	4,0 12,5	19,5 24,0
	ВК8	VC	VC	5,0	23,5
2. Ванадій-титанування	У10А	TiC	TiC	25,5	39,0
3. Ванадій-цирконування (V-Zr=50-50)	У10А	ZrC	ZrC	14,5	26,5
	ВК8	ZrC	ZrC	6,5	25,0
4. Ванадій-хромування (V-Cr=80-20)	У10А	VC	VC Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	17,5 5,0	27,0 17,0
	ХВГ	VC	VC Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	13,0 3,5	20,0 17,5
	ВК8	VC	VC Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	5,0 2,0	24,5 -
5. Ванадій-сіліцювання* (V-Si=95-5)	У10А	VC, V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , SiC	VC	22,0	22,0

\* Під шаром карбідної фази VC розташована зона кремнієвого фериту товщиною 15-20 мкм

конденсованому стані переважаючими фазами будуть відповідно карбід титану TiC та карбід цирконію ZrC. Для випадків ванадійхромування, ванадійнікелювання, ванадійалітування тощо вміст карбіду ванадію в конденсованому стані практично не відрізняється від вмісту в однокомпонентній системі за участю ванадію (система 2, табл. 1).

Відповідність розрахункових результатів реальним умовам хіміко-термічної обробки сталей і твердих сплавів підтверджено експериментально. Результати рентгеноструктурного, металографічного та діаметричного досліджень покриттів наведені в таблиці 2.

Наприклад, при титанованадіюванні вірогідність утворення при температурах насичення карбідів ванадію незначна (система 6, табл. 1). Для цієї

концентрація якого становила на зовнішній стороні дифузійної зони відповідно 2,5 і 2,9 % по масі.

При ванадійхромуванні, ванадійалітуванні, ванадійсіліцюванні утворюються двошарові покриття, на зовнішній стороні яких розташований шар карбіду ванадію VC, легований відповідно хромом, алюмінієм, кремнієм. При ванадійхромуванні максимальний вміст хрому в покритті спостерігається в шарі карбіду хрому. При ванадійалітуванні, ванадійсіліцюванні на межі розділу карбід ванадію – сталь утворюється зона фериту, що легована відповідно алюмінієм та кремнієм. Присутність в дифузійних покриттях при комплексному насиченні проміжних шарів з підвищеним вмістом одного з насичуючих елементів слід вважати позитивним явищем, що приводить до збільшення

адгезійної взаємодії покриття з основою, плавнішої зміни мікротвердості по товщині покриття, а також поліпшення властивостей і характеристик покриттів (мікротвердість, пористість, жаростійкість тощо).

#### IV. Висновки

Проведений термодинамічний аналіз багатокомпонентних систем за участю ванадію (титану, кремнію тощо), хлору, азоту, кисню дозволив визначити принципову можливість переносу насичуючих металів до оброблюваної поверхні в

закритому реакційному просторі при зниженому тиску, а також встановити можливий фазовий склад покриттів. Отримані результати дозволяють коректно підійти до розробки нових способів дифузійного насичення та вибору раціональних параметрів нанесення покриттів з високими експлуатаційними характеристиками. Експериментально показана можливість отримання комплексних захисних покриттів на сталях У10А, ХВГ та твердому сплаві ВК8 при ванадійтитануванні, ванадійхромуванні, ванадійалітуванні, ванадійсіліціюванні.

- [1] Г.В. Борисенок, Л.А. Васильев, Л.Г. Ворошнин и др. *Химико-термическая обработка металлов и сплавов*. Справочник. М.: Металлургия, С. 424 (1981).
- [2] Л.С. Ляхович, Л.Г. Ворошнин, Г.Г. Панич, Е.Д. Щербаков. Многокомпонентные диффузионные покрытия. Минск: Наука и техника, С. 288 (1974).
- [3] Г.В. Земсков, Р.А. Коган. Многокомпонентное диффузионное насыщение. М.: Металлургия, С. 208 (1978).
- [4] В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хижняк, Ю.А. Куницкий, М.В. Киндрачук. Диффузионные карбидные покрытия, К.: Техника, С. 168 (1991).
- [5] Г.Б. Синярев, П.О. Ватолин, Б.Г. Трусов и др. Использование ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов, М.: Наука, С. 254 (1982).

V. Khyzhniak, I. Pogrebova, K. Yancevich

### Physical-chemical conditions of drawing and some properties of diffuse coverings with participation vanadium

*National technical University Of Ukraine "KPI"  
Peremohy av, 37, Kyiv 03056, Ukraine*

In the work physical-chemical conditions were investigated and analysed thermodynamic regularities double components of saturation of alloys through gas chlorines a phase vanadium, titanium, lame and etc.. The defined temperature and concentration areas of existence chlorides, carbides, nitrides, oxides in gas and condensed phases for systems with participation one and two saturate of metals (vanadium, vanadium-titanium, vanadium-silicon etc.), iron, chlorine, nitrogen, oxygen. The reduced outcomes of experimental researches of phase structure, some properties and performances of coverings on stells and rigid alloys at complex saturation from powder mixtures with participation vanadium in the closed reactionary space.