

УДК 621.785.52:536.77

М.Ю. Семенов

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДНЫХ ФАЗ ПРИ ЦЕМЕНТАЦИИ ТЕПЛОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ

Проанализированы физические закономерности формирования тугоплавких карбидных фаз в комплексно-легированных теплостойких сталях. Проведены численные эксперименты зарождения частиц карбидной фазы и металлографические исследования структуры слоев теплостойких сталей и модельных сплавов. На основании исследований установлен приоритет дислокационного механизма выделения тугоплавких фаз.

Ключевые слова: комплексно-легированные стали, цементация, теория зарождения, тугоплавкие карбиды.

Основным классом сталей, применяемых для зубчатых передач, работающих в условиях тяжелых силовых и скоростных нагрузок, являются комплексно-легированные теплостойкие стали [1]. Одной из наиболее распространенных теплостойких сталей, упрочняемых, как правило, цементацией, является разработанная ВИАМом сталь 16ХЗНВФМБ-Ш (ВКС-5). Данная сталь, подвергнутая цементации, закалке и низкому отпуску, обеспечивает высокую теплопрочность, контактную выносливость, износостойкость и сопротивление циклическим нагрузкам при изгибе.

Сталь ВКС-5 имеет следующий химический состав (%): С – 0,14...0,19; Cr – 2,6...3,0; Ni – 1,0...1,5; Mo – 0,4...0,6; Mn – 1,0...1,5; W – 1,0...1,4; Si – 0,6...0,8; V – 0,35...0,55; Nb – 0,2; S ≤ 0,015; P ≤ 0,015.

В зависимости от того, какое из перечисленных эксплуатационных свойств является определяющим, поверхностная концентрация углерода принимается равной 0,9-1,5 % по массе и даже выше [2]. В связи с этим структура диффузионного слоя данной стали после цементации и закалки состоит из активной карбидной зоны протяженностью не более 0,3 мм, где присутствуют крупные частицы легированного цементита (типа $(Fe,Cr)_3C$) со средним размером 1-3 мкм и дисперсные частицы карбидов вольфрама, молибдена, ванадия и ниобия, размер которых не превышает 0,6-0,7 мкм, а также из области специальных карбидов, где присутствуют только выделения тугоплавких карбидов, размер которых уменьшается по мере удаления от поверхности (рис. 1).

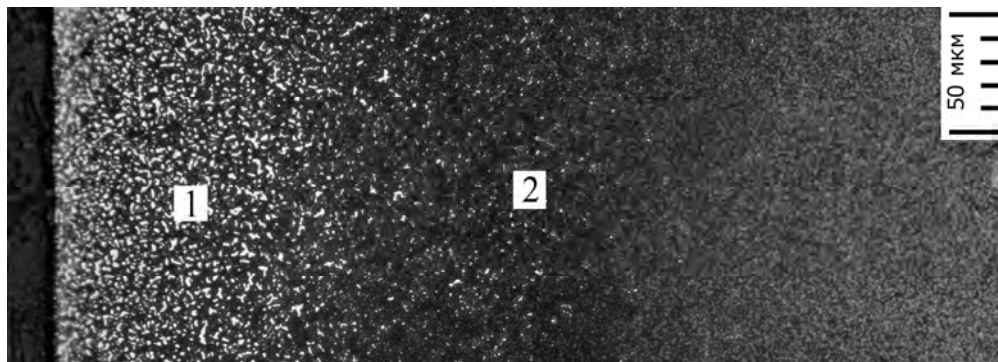


Рис. 1. Микроструктура диффузионного слоя теплостойкой стали ВКС-5 после вакуумной цементации: 1 - активная карбидная зона; 2 - зона специальных карбидов

Известно, что образование частиц новой фазы в твердых растворах происходит, как правило, по различным гетерогенным механизмам [3;4]: на внешней поверхности; на границах, ребрах и вершинах зерен; на дислокациях и их скоплениях; на вакансионных ансамблях. Основными механизмами образования некогерентных и полуккогерентных заро-

дышей новой фазы внутри диффузионного слоя являются зернограничный и дислокационный.

Так как в соответствии с полной технологией изготовления зубчатые колеса, после цементации и закалки подвергаются шлифованию со снятием припуска протяженностью 0,15-0,20 мм, активная карбидная зона диффузионного слоя полностью или частично удаляется. В связи с этим упрочнение поверхностного слоя обеспечивается преимущественно за счет мартенсита и специальных (тугоплавких) карбидов.

В случае установления преимущественного механизма зарождения (и, соответственно, его кинетики) при известных значениях коэффициента диффузии возможно рассчитать размерно-количественные распределения частиц новой фазы [4;5]. Решение данной задачи имеет важное практическое значение, так как от морфологии карбидов и особенно их размеров существенно зависит несущая способность диффузионных слоев [6;7 и др.].

С целью установления приоритетных механизмов зарождения карбидов вольфрама и молибдена, являющихся основными легирующими элементами, образующими тугоплавкие карбиды в стали ВКС-5, провели цементацию модельных сплавов следующего химического состава: железо (основа) и 1 % (по массе) вольфрама; железо (основа) и 1 % (по массе) молибдена. При изучении микроструктуры диффузионных слоев, полученных на указанных модельных сплавах, установлено наличие в сплаве точечных выделений, которые могут быть равным образом интерпретированы как сферические и игольчатые (рис. 2). Знаковыми являются выделения карбидов молибдена. Некоторые из них образуют характерные "дорожки", которые с большой вероятностью могут соответствовать границам зерен (рис. 2а).

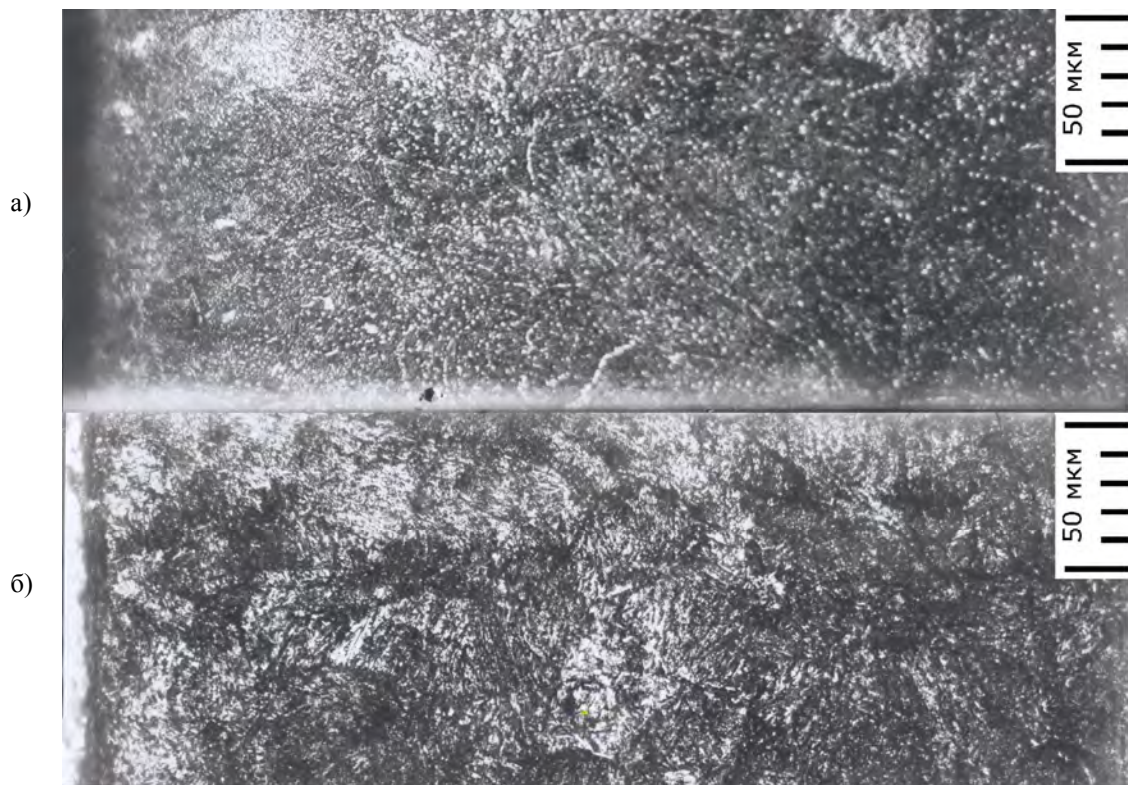


Рис. 2. Строение карбидных зон диффузионных слоев модельных сплавов, подвергнутых цементации при температуре 950 °С, состава: а - Fe + 1 % Mo; б - Fe + 1 % W

С целью проверки гипотезы о механизме зарождения провели расчет скоростей зародышеобразования частиц молибдена по зернограничному и дислокационному механиз-

мам. Расчеты проводились при помощи разработанной прикладной программы на языке Object Pascal.

Скорость зарождения частиц новой фазы определяли по формуле [3]

$$I_i = N_i \frac{h}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G_H + \Delta g^*}{kT}\right),$$

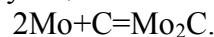
где N_i – количество возможных мест зарождения по принятому механизму; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; T – температура; ΔG_H – энергия активации образования зародыша по данному механизму; Δg^* – энергия перехода атома через границу раздела фаз. Температуру приняли равной 940 °С.

Энергию активации образования зародыша критического размера рассчитывали по формуле [3]

$$G_H = K_i \frac{16\pi(v_K)^2 \sigma_{\gamma K}^3}{3(\Delta g_K)^2},$$

где K_i – коэффициент пропорциональности, отражающий влияние дефекта кристаллического строения на уменьшение энергетического порога зарождения; v_K – объем образующейся карбидной фазы, приходящийся на 1 атом углерода; $\sigma_{\gamma K}$ – удельная поверхностная энергия границы раздела γ -Fe и Mo_2C ; Δg_K – изменение свободной энергии Гиббса, приходящееся на 1 атом углерода.

При проведении расчетов учитывали ведущую реакцию образования карбидов молибдена при данной концентрации легирующего элемента в стали:



Значение изменения энергии Гиббса ΔG_K на 1 моль вещества при реакции образования Mo_2C получено в работе [8]. Данное значение пересчитали на 1 атом углерода (Δg_K).

В работе [9] предложена формула для расчета удельной свободной энергии границы раздела Al и WC по поверхностной энергии алюминия, а также приведенным на 1 атом соответствующего элемента химическим потенциалам вольфрама и углерода. Упростив эту формулу и заменив поверхностную энергию алюминия на поверхностную энергию железа, а поверхностную энергию карбида вольфрама на поверхностную энергию карбида молибдена, получили следующее выражение:

$$\sigma_{\gamma K} = \sigma_K - \frac{N_a}{2F} kT \ln a_{Fe} - \sigma_{Fe},$$

где σ_K и σ_{Fe} – поверхностная энергия карбида Mo_2C , полученная в работе [10], и поверхностная энергия γ -Fe, рассчитанная по формуле Гилмана, соответственно; N_a – количество корреспондирующих атомов двух фаз; F – площадь границы, приходящаяся на N_a атомов; a_{Fe} – термодинамическая активность железа.

Учитывая, что при характерных малых концентрациях молибдена (менее 0,5-1,0 % по массе)

$$\frac{N_a}{2F} kT \ln a_{Fe} \cong 0,$$

в результате расчета получили $\sigma_{\gamma K} \approx 1,26$ Дж/м³.

Установление значений N_i (оценочно) и v_K не вызывает затруднений.

Неизвестные величины Δg^* и K_i определили в соответствии с соотношениями, рекомендованными в работе [3].

При зернограничном механизме карбидообразования коэффициент K_i зависит только от соотношения удельных поверхностных энергий границы зерен аустенита $\sigma_{\gamma\gamma}$ и границы раздела фаз $\sigma_{\gamma K}$ [3]:

$$K_i = \frac{1}{2} \left[2 - \frac{3\sigma_{\gamma\gamma}}{2\sigma_{\gamma K}} + \left(\frac{\sigma_{\gamma\gamma}}{2\sigma_{\gamma K}} \right)^3 \right].$$

Влияние энергии дислокации на скорость зарождения частиц новой фазы определяется критериальным коэффициентом a_D [3]:

$$K_i = \varphi(a_D) = \varphi \left(\frac{Gb^2}{2\pi^2(1-\mu)} \frac{-\Delta g_K}{v_K \sigma_{\gamma K}^2} \right),$$

где $\varphi(a_D)$ - некоторая функция, определенная на интервале от 0 до 1, $\varphi(0)=1$, при $a_D \rightarrow 1$ $\varphi(a_D) \rightarrow 0$; G - модуль сдвига, b - вектор Бюргерса, μ - коэффициент Пуассона.

Если $a_D > 1$, то экстремум изменения свободной энергии Гиббса отсутствует и, соответственно, критический размер зародыша не определен, в связи с чем зарождение идет без преодоления энергетического порога. Скорость зарождения в таком случае ограничивается исключительно скоростью формирования сегрегаций атомов молибдена и углерода на дислокациях, которая лимитируется диффузионным массопереносом атомов Мо, так как скорость диффузии атомов С превосходит скорость диффузии молибдена на несколько порядков.

Рассчитали, что при образовании частиц Mo_2C $a_D \approx 2,25$.

Результаты расчетов свидетельствуют о значительном приоритете дислокационного механизма зарождения частиц карбида молибдена в аустените при цементации. Так, скорость зарождения частиц Mo_2C вблизи поверхности по зернограничному механизму составляет $10^{10} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$, а по дислокационному - $10^{21} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$. В теплостойкой стали скопления дислокаций могут образоваться в областях концентрации напряжений в окрестности выделений тугоплавких карбидов молибдена, вольфрама, ванадия и др., которые присутствуют в стали в состоянии поставки, образовавшись еще в процессе плавки. Вместе с тем значение скорости зарождения $10^{21} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$ представляется несколько завышенным, поскольку не учитывает слабую подвижность атомов молибдена в аустените.

Для карбида вольфрама аналогичным путем получили близкое значение $\sigma_{\gamma K} \approx 1,33 \text{ Дж/м}^3$. Также схожие результаты для WC получены по зарождению на дислокациях ($a_D \approx 1,22$).

Вместе с тем, в отличие от Mo_2C , частицы карбида вольфрама по зернограничному механизму практически не образуются (расчетная скорость их зарождения равна $10^{-18} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$), что подтверждается данными структурного анализа. Так, на микрофотографии диффузионного слоя соответствующего модельного сплава ориентация частиц WC по границам зерен не проявляется (рис. 2б).

Частицы вольфрама более дисперсные, так как вольфрам - более сильный карбидообразующий элемент, чем молибден, а скорость диффузии вольфрама в железе еще меньше, чем молибдена, так как атом вольфрама заметно крупнее атома молибдена. В связи с этим отдельные частицы карбида молибдена, как внутри зерен, так и ориентированные по межзеренным границам, при том же разрешении на микрофотографии наблюдаются значительно отчетливее, чем частицы карбида вольфрама (рис. 2а).

Таким образом, вольфрам образует в стали преимущественно полукогерентные и некогерентные частицы соединений с углеродом, зародившиеся на дислокациях [4]. Для молибдена характерно образование как некогерентных частиц карбидов, зародившихся на границах зерен, так и полукогерентных, зародившихся на дислокациях. При этом после охлаждения, завершающего цементацию, и нагрева под закалку, которые сопровождаются фазовыми превращениями, частичная когерентность тугоплавких карбидов с матрицей полностью исчезает.

Следует отметить, что механизм зарождения частиц легированного хромом цемента, как следует из расчетов, выполненных в работе [11], не является столь однозначным.

Расчетным путем установлено, что зарождение цементитных частиц в теплостойких сталях может с соизмеримой скоростью происходить как на скоплениях дислокаций, в том числе вызванных концентрацией напряжений в области частицы тугоплавкого карбида, так и на границах зерен аустенитной матрицы. При этом смещение приоритета механизма зарождения от дислокационного к зернограничному может происходить, в частности, вследствие повышения температуры цементации на 50 °С. Также на формирование цементита в теплостойких сталях сильное влияние оказывает содержание хрома (с его повышением скорость зарождения на дислокациях увеличивается) и никеля, который, стабилизируя аустенит, снижает энергетический стимул зарождения.

Увеличение содержания хрома в стали и понижение температуры процесса цементации также способствуют уменьшению среднего размера частиц цементита, что препятствует их сращиванию в виде зернограничной сетки, которая является крайне опасным дефектом в стали, вызывающим под нагрузкой значительную концентрацию напряжений, особенно негативно влияющую на контактную и изгибную выносливость. В связи с этим в работе [11] рекомендовано при разработке новых сталей с повышенной концентрацией никеля (до 4 %) одновременно до 3,5-4,5 % увеличивать содержание хрома.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Производство зубчатых колес газотурбинных двигателей / Ю.С. Елисеев, В.В. Крымов, Н.М. Рыжов [и др.]. – М.: Высш. шк., 2001. – 493 с.
2. Семенов, М.Ю. Управление строением цементованных слоев теплостойких сталей. Ч. I / М.Ю.Семенов // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2013. – № 5(695). – С. 31–38.
3. Christian, J.W. The theory of transformations in metals and alloys / J.W. Christian. – Amsterdam; Boston; London; New York; Oxford; Paris: Pergamon, 2002.
4. Мартин, Дж.У. Микромеханизмы дисперсионного твердения сплавов: [пер. с англ.] / Дж.У.Мартин. - М.: Металлургия, 1983. - 167 с.
5. Рыжов, Н.М. Модель диффузионного роста частиц карбидной фазы в цементованном слое теплостойких сталей / Н.М. Рыжов, М.Ю. Семенов, Р.С. Фахуртдинов [и др.] // *МиТОМ.* - 1998. - № 9. - С. 26–30.
6. Келли, А. Дисперсионное твердение: [пер. с англ.] / А. Келли, Р. Никлсон. - М.: Металлургия, 1966. - 300 с.
7. Екобори, Т. Физика и механика разрушения и прочности твердых тел: [пер. с англ.] / Т.Екобори. - М.: Металлургия, 1971. - 264 с.
8. Iwai, T. Gibbs Free Energies of Formation of Molybdenum Carbide and Tungsten Carbide from 1173 to 1573 K / T. Iwai, I. Takahashi, M. Handa // *Metallurgical Transactions A.* - 1986. - Vol. 17A. - P. 2031-2034.
9. Siegel, D.J. Adhesion, stability, and bonding at metal/metal-carbide interfaces: Al/WC / D.J. Siegel, L.G. Hector Jr., J.B. Adams // *Surface Science.* - 2002. - Vol. 498. - P. 321–336.
10. Hugosson, H.W. Surface energies and work functions of the transition metal carbides / H.W. Hugosson, O. Eriksson, U. Jansson // *Surface Science.* - 2004. - Vol. 557. - P. 243–254.
11. Семенов, М.Ю. Управление строением цементованных слоев теплостойких сталей. Ч. II / М.Ю.Семенов // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2013. – № 6(696). – С. 32–37.

Материал поступил в редколлегию 16.04.14.