

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Г. Н. ДУБИНИН

**НАСЫЩЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ВАНАДИЕМ
ИЗ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ**

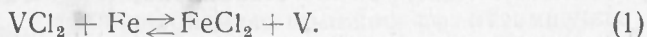
(Представлено академиком Н. Т. Гудцовым 14 IV 1952)

Существенное преобразование структуры, а следовательно, и свойств поверхностных зон стали возможно производить различными методами диффузионного насыщения стали элементами. Известны методы насыщения стали углеродом, азотом, цинком, алюминием, хромом и др., которые позволяют получить у изделий ряд промышленно важных свойств.

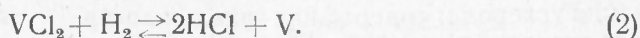
Работ по вопросу насыщения стали ванадием — элементом, широко используемым при создании специальных марок стали, в литературе весьма мало (1-5); многие из указанных работ к настоящему времени значительно устарели, а неудачно избранная методика насыщения, основанная, как правило, на «твердом» методе введения элемента в сталь (6), не могла не привести авторов к существенно отличным выводам.

Изучение процесса насыщения стали элементами представляет также большой теоретический интерес, ибо установление закономерностей диффузии атомов элемента в кристаллической среде позволяет успешно решать фундаментальные вопросы металлургии.

Для насыщения стали ванадием был применен нами специально разработанный газовый метод ванадирования стали, позволяющий значительно активизировать процесс насыщения стали и получить стабильные результаты, поддающиеся количественному анализу (7). Газовый метод ванадирования стали основан на реакции взаимодействия хлорида ванадия с железом изделия при температуре выше 800°:



Возможно, что при избытке водорода в газовой среде происходит также восстановление ванадия по реакции:



Атомарный ванадий, выделяющийся при реакции (1), диффундирует в поверхностные слои стали, насыщая последние на глубину, определяемую температурой процесса, продолжительностью выдержки и химическим составом сплава. Процесс насыщения ванадием осуществлялся в трубчатой печи, в которой со стороны входа газов $\text{H}_2 + \text{HCl}$ (процесс должен протекать при избытке водорода в смеси газов) были уложены кусочки феррованадия, служившие для получения хлоридов ванадия по реакции:



тогда как в другой зоне нагрева печи были расположены образцы стали, предназначенные для ванадирования. Газовое ванадирование производилось на образцах-пластинах (15 × 25 × 3 мм) из железа (0,03% С)

установлено, что при ванадировании железа структура поверхностного слоя представляет собой фазу твердого раствора ванадия в железе (рис. 2а), а при ванадировании стали (0,1—1,2% С) на поверхности образуется блестящая полоска сплошной карбидной фазы состава VC*. Таким образом, верхняя ветвь концентрационной кривой для железа соответствует изменению содержания ванадия в α -фазе твердого раствора ванадия в железе, в то время как нижняя ветвь кривой (обе кривые пересекаются в «узловой» точке) отвечает распределению ванадия в γ -фазе (при температуре процесса) или в α -фазе (при комнатной температуре). Концентрация ванадия в «узловой» точке (1,4%) оказалась близкой к

Таблица 1

Фазовый и химический состав поверхностных зон ванадированной стали (температура процесса 1000°, 6 час.)

С, %	Толщина внешнего слоя, мм	V, %	Фазовый состав	
			рентгеновск. анализ	электронограф. анализ
0,03	0,09	49,5	α -твердый раствор	—
0,25	0,004	85,0	VC + α (сл.)	VC
0,47	0,012	91,3	VC + α (сл.)	VC
0,65	0,010	80,0	VC	—
0,85	0,009	88,7	VC	—
1,03	0,007	92,5	VC	—
1,18	0,007	83,0	VC + α (сл.)	VC

концентрации, определяемой из диаграммы Fe — V (1,2%). На концентрационной кривой для стали отмечается распространение карбидной фазы на глубину около 12 μ и последующее резкое падение концентрации ванадия (до 8—10%) при переходе к более глубоким зонам структуры. Наблюдения показали, что при одном и том же режиме обработки толщина поверхностного слоя у ванадированного железа больше, чем у железа, прошедшего хромирование, тогда как толщина карбидной зоны на поверхности стали после ванадирования всегда значительно меньше, чем после хромирования.

В табл. 1 приведены результаты рентгеноструктурного и спектрального анализов, а также данные измерений толщины поверхностного слоя насыщения. В табл. 2 даны значения микротвердости поверх-

Таблица 2

Микротвердость поверхностных зон ванадированной стали (температура процесса 1200°, 6 час.) ($P = 10$ г для 0,03% С и $P = 50$ г для 0,25—1,18% С)

С в стали в %	0,03	0,25	0,47	0,65	0,85	1,03	1,18
Микротвердость H_V	298	—	1850	1875	1850	1890	1920

ностных зон ванадированной стали. Наличие α -фазы для стали с 0,25, 0,47 и 1,18% С (табл. 1) наряду с карбидной фазой объясняется прохождением рентгеновского луча через тонкий карбидный слой структуры, уже легко обнаруживаемой микроструктурным анализом. Однако с целью проверки действительной природы фаз на поверхности указанных образцов стали было проведено электронографическое исследование**. На рис. 4 (на вклейке) приведена электронограмма, снятая

* В ряде случаев газового ванадирования на поверхности стали нами была также получена карбидная фаза состава V_2C .

** Электронографическое исследование проводилось проф. Н. А. Шишаковым.

с образца ванадированной стали (1,18% С), а в табл. 3 приведен ее расчет. Электронографический анализ позволил установить наличие на поверхности образца только одной — карбидной — фазы состава VC. Рассчитанный параметр карбидной фазы оказался несколько заниженным ($a = 4,00 \text{ \AA}$) против принятых для него значений ($a = 4,13 - 4,14 \text{ \AA}$). Однако, учитывая возможность кристаллизации карбида ванадия с дефицитом по углероду (твердый раствор вычитания) и ошибку опыта, составившую 3%, может быть объяснена пониженная величина параметра.

Установлено, что кинетика образования карбидного слоя при ванадировании стали в основном подобна кинетике карбидообразования,

Таблица 3

Электронограмма № 417 (напряжение 47 кв, $L\lambda = 13,8$)

Интенсивность	Радиусы r , мм	Межплоскостное расстояние d , Å	Индексы hkl	Параметр A
Сильн.	6,0	2,30	111	3,98
Оч. сильн.	7,0	1,97	200	3,94
”	9,8	1,41	220	3,98
Средн.	11,2	1,23	311	4,09
”	12,1	1,14	222	3,96
Оч. слаб.	13,9	0,993	400	3,97
Сл. шир.	15,3	0,902	(331) (420)	4,03
Слаб.	16,8	0,821	(422)	4,02

но в табл. 1. При концентрации углерода максимум толщины карбидного слоя.

Наши исследования показали, что газовое ванадирование не сопровождается существенным изменением размеров и веса изделий. Ванадирование значительно повышает износостойкость стали. Жароупорность железа и стали (15, У8), прошедшей газовое ванадирование, не отличается заметно от жароупорности этих марок стали без ванадирования (испытания производились при 900, 1000 и 1100° в течение 100 час.).

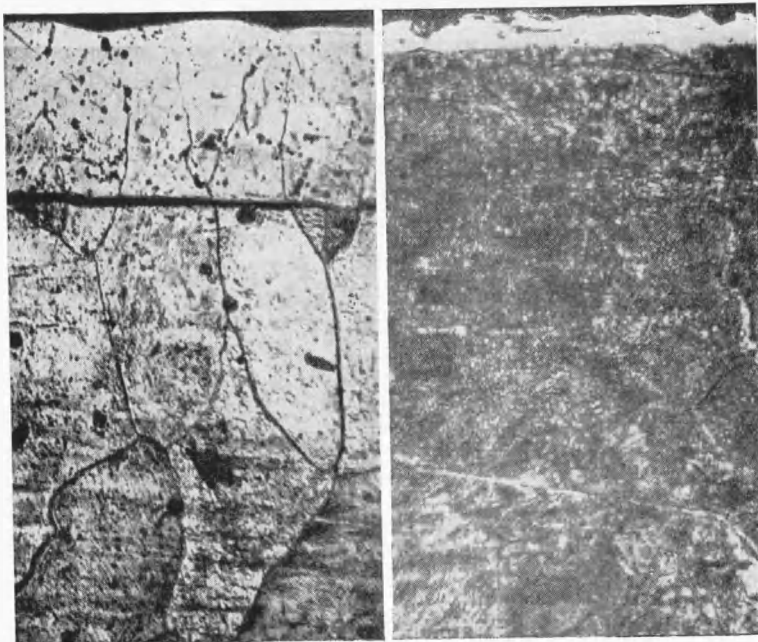
Ванадированное железо и сталь (0,47% С) отличаются повышенной коррозионной устойчивостью в средах: HNO_3 (50%), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (85%), H_2O_2 (23%). Железо показало также значительную стойкость в среде NaCl (10%), а сталь — в H_2SO_4 (98%). Наоборот, коррозионная устойчивость ванадированного железа и стали оказалась весьма низкой в среде HCl (37%).

Автор считает своим долгом выразить благодарность акад. Н. Т. Гудцову за ценные указания при исполнении данной работы.

Поступило
1 XII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Kase, Journ. Iron and Steel Inst., No. 2, P. 185, A (1937). ² J. Laissus, Revue de Métallurgie, 24, 474 (1927). ³ M. Dubowicki, Cementacja zelaza wanadem i tytanem, „Hutnie”, No. 1—2, 13 (1933). ⁴ H. Cornelius u. F. Bollenrath, Arch. f. d. Eisenhüttenwes., H. 3, 145 (1941). ⁵ А. Н. Минкевич, Химико-термическая обработка стали, 1950. ⁶ Г. Н. Дубинин, Вестн. инж. и техн., № 5, 173 (1950). ⁷ Авт. свид. на газовое ванадирование стали по заявке № 397744.



a

б

Рис. 2. Микроструктура железа и стали после газового ванадия при 1100° 6 час.
a — железо (0,03% С), $\times 200$; *б* — сталь (1,18% С), $\times 400$



Рис. 4. Электронограмма стали с 1,18% С, ванадия при 1000° 6 час.