

УДК 621.793

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБИДНОГО СЛОЯ В СТАЛИ ПРИ МИКРОДУГОВОМ НАСЫЩЕНИИ МОЛИБДЕНОМ

*Степанов М.С., к.т.н., доцент кафедры «Технология технического регулирования» (stepanovms@yandex.ru)  
Домбровский Ю.М., д.т.н., профессор кафедры «Физическое и прикладное материаловедение» (yurimd@mail.ru)*

Донской государственный технический университет  
(344010, Россия, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1)

**Аннотация.** Известные технологии диффузионного насыщения стальных изделий молибденом характеризуются рядом недостатков. Исследовали процесс диффузионного насыщения молибденом с применением технологии микродуговой химико-термической обработки. Стальной образец погружали в порошок каменного угля и нагревали пропусканием электрического тока. В качестве источника диффузанта использовали молибдат аммония. При пиролизе угля происходит выделение водорода, метана, диоксида и оксида углерода, выполняющих роль защитной атмосферы и возможных восстановителей молибдена до атомарного состояния. Для выявления наиболее вероятных химических реакций выполнен расчет стандартного изменения энергии Гиббса. Определены температурные интервалы реакций восстановления триоксида молибдена с образованием диоксида молибдена и атомарного молибдена. Проведена экспериментальная проверка расчетных данных. В результате одновременной диффузии углерода и молибдена формируется карбидное покрытие толщиной 80 – 150 мкм с микротвердостью 13,5 – 15,0 ГПа.

**Ключевые слова:** поверхностное упрочнение, микродуговая химико-термическая обработка, диффузионное насыщение поверхностного слоя, формирование высокотвердого карбидного покрытия.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-2-77-81

Диффузионное насыщение молибденом осуществляется для повышения твердости, жаропрочности, коррозионной стойкости, износостойкости стальных изделий. В качестве источника диффузанта в основном применяют порошки молибдена или ферромolibдена с добавками активатора, а также пасты и обмазки. Кроме того, возможно использование газовых сред на основе галогенидов молибдена и расплавов на основе молибдата натрия. Процесс проводят при температуре 1273 – 1473 К в течение 6 – 7 ч. В результате обработки низкоуглеродистых сталей образуется диффузионный слой, состоящий из твердого раствора молибдена в  $\alpha$ -железе. При насыщении высокоуглеродистых сталей при аналогичных режимах возможно образование поверхностной зоны карбида молибдена  $Mo_2C$ , под которой расположен  $\alpha$ -твердый раствор молибдена в железе, однако при этом наблюдается значительное обезуглероживание подслоя [1 – 4]. Интенсификация процесса насыщения достигается при применении скоростного электронагрева с использованием обмазки, содержащей диффузанта. Однако при насыщении молибденом с образованием поверхностного карбидного слоя избежать образования обезуглероженной зоны не удавалось [5].

Целью настоящей работы является определение возможности и условий процесса диффузионного насыщения молибденом и формирования карбидного слоя на поверхности стальных изделий с применением техно-

логии микродуговой химико-термической обработки (МДХТО) [6 – 8].

На поверхность цилиндрических образцов из стали 20 диам. 12 мм и длиной 35 мм наносили электропроводную гелеобразную обмазку, содержащую молибдат аммония  $(NH_4)_2MoO_4$ . Образцы на половину длины погружали в рабочую ячейку, которую заполняли порошком каменного угля с размером частиц 0,4 – 0,6 мм. Для нагрева образца использовали постоянное питающее напряжение 250 В, обеспечивающее в цепи ячейка  $\rightarrow$  порошковая среда  $\rightarrow$  образец ток 3 А при плотности тока на поверхности образца 0,53 А/см<sup>2</sup>. В процессе МДХТО температура возрастала от комнатной до 1523 К при общей продолжительности процесса 3 мин.

Диффузионный слой оценивали металлографически с помощью микроскопов МИМ-7 и Neophot-21 на поперечных шлифах образцов, протравленных реактивом Ржешотарского. Микротвердость измеряли по ГОСТ 9450 – 76 с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,49 Н. Регистрацию микроструктур выполняли цифровой фотокамерой с разрешением 7,2 Мп.

При МДХТО низкоуглеродистой стали карбидное покрытие на поверхности стальных изделий может формироваться в результате одновременной диффузии атомарного молибдена и углерода, поэтому рассмотрим возможные реакции их образования.

При нагревании до 423 К молибдат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  разлагается на триоксид молибдена, водяной пар и аммиак по реакции



Органическое вещество каменного угля в значительной степени состоит из углерода (от 75 до 95 % в зависимости от марки и месторождения). При нагреве происходит пиролиз порошка каменного угля, протекающий во всем интервале времени и температур обработки, в результате которого на различных стадиях процесса выделяются водород, метан, а также диоксид и оксид углерода [9 – 12].

В результате в рабочей ячейке создается защитная атмосфера, в которой перечисленные компоненты выполняют роль восстановителей молибдена из его триоксида. Продуктами реакций, протекающих в широком температурном диапазоне, могут быть атомарный молибден, его карбид  $\text{Mo}_2\text{C}$  или диоксид  $\text{MoO}_2$  в сочетании с оксидом или диоксидом углерода.

При контакте оксида углерода с металлической поверхностью образца происходит образование атомарного углерода  $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ . Атомарный углерод диффундирует в насыщаемый металл, обеспечивая протекание процессов цементации и карбидообразования, а диоксид углерода взаимодействует с углеродом каменного угля, обеспечивая постоянное присутствие оксида углерода  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ .

Для выявления наиболее вероятных реакций во всем температурном интервале МДХТО выполнен расчет стандартного изменения энергии Гиббса  $\Delta G_T^\circ$  с использованием метода Темкина–Шварцмана [13 – 15]. Температурные зависимости  $\Delta G_T^\circ(T)$  (кДж/моль  $\text{O}_2$ ) для одинакового содержания кислорода в газовой фазе приведены в табл. 1.

Возможные реакции восстановления триоксида молибдена можно разделить на четыре группы:

- реакции 1 – 3 – восстановление  $\text{MoO}_3$  углеродом или оксидом углерода с образованием атомарного молибдена;
- реакции 4 – 6 – восстановление  $\text{MoO}_3$  углеродом или оксидом углерода с образованием карбида молибдена;
- реакции 7 – 9 – восстановление  $\text{MoO}_3$  углеродом или оксидом углерода с образованием диоксида молибдена;
- реакции 10 – 12 – восстановление  $\text{MoO}_3$  водородом и метаном с образованием атомарного молибдена или диоксида молибдена.

Для выявления наиболее вероятных реакций в интервале температур МДХТО построены зависимости изменений энергии Гиббса от температуры (рис. 1).

Вероятность и последовательность протекания реакций определяли в соответствии с точками пересечения графика реакции 13, контролирующей состав газовой фазы в рабочей ячейке, с графиками других реакций. Установлено, что для реакций 1 – 9 начальные точки

Т а б л и ц а 1

**Зависимости  $\Delta G_T^\circ(T)$**

*Table 1. Dependence  $\Delta G_T^\circ(T)$*

Номер реакции	Реакция	Зависимость $\Delta G_T^\circ(T)$ , кДж/моль $\text{O}_2$ , от $T$ , К
1	$\text{MoO}_3 + 3\text{C} = \text{Mo} + 3\text{CO}$	$255,4 - 0,327T$
2	$2\text{MoO}_3 + 3\text{C} = 2\text{Mo} + 3\text{CO}_2$	$87,07 - 0,154T$
3	$\text{MoO}_3 + 3\text{CO} = \text{Mo} + 3\text{CO}_2$	$-34,52 + 0,003T$
4	$2\text{MoO}_3 + 7\text{C} = \text{Mo}_2\text{C} + 6\text{CO}$	$40,7 - 0,055T$
5	$2\text{MoO}_3 + 4\text{C} = \text{Mo}_2\text{C} + 3\text{CO}_2$	$20,8 - 0,044T$
6	$2\text{MoO}_3 + 8\text{CO} = \text{Mo}_2\text{C} + 7\text{CO}_2$	$-8,03 + 0,003T$
7	$\text{MoO}_3 + \text{C} = \text{MoO}_2 + \text{CO}$	$22,33 - 0,098T$
8	$2\text{MoO}_3 + \text{C} = 2\text{MoO}_2 + \text{CO}_2$	$-27,7 - 0,041T$
9	$\text{MoO}_3 + \text{CO} = \text{MoO}_2 + \text{CO}_2$	$-67,38 + 0,013T$
10	$\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$	$-4,99 - 0,054T$
11	$\text{MoO}_3 + \text{H}_2 = \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$-53,87 - 0,019T$
12	$4\text{MoO}_3 + \text{CH}_4 = 4\text{MoO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$-22,91 - 0,055T$
13	$\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$	$168,64 - 0,172T$
14	$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	$-396,1 - 0,0002T$
15	$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	$-227,2 - 0,173T$

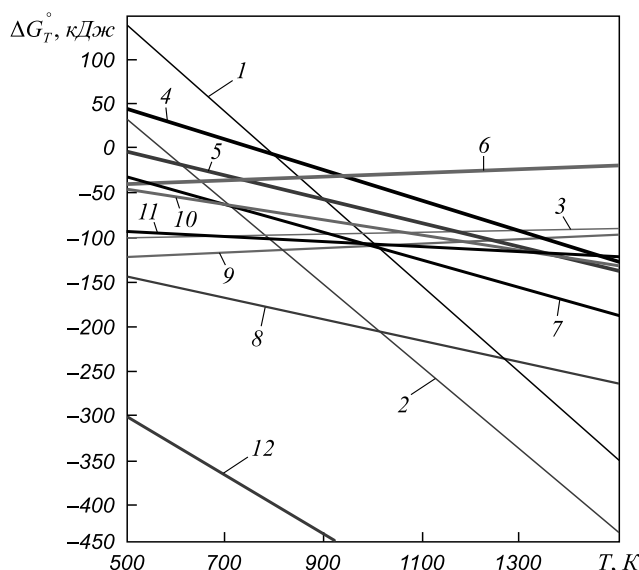


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса реакций восстановления триоксида молибдена

Fig. 1. Change of Gibbs energy of reactions of molybdenum trioxide reduction

температурных интервалов в порядке возрастания располагаются в следующей последовательности: 1010 К – реакция 6; 1090 К – реакция 4; 1155 К – реакция 5; 1160 К – реакция 3; 1275 К – реакция 9; 1499 К – реакция 8; 1977 К – реакция 7. Для реакций 10 и 11 такие точки имеют значения 1470 и 1454 К соответственно. Для реакции 12 соответствующая температура выходит за пределы диапазона МДХТО и составляет 1635 К; эту реакцию можно исключить из рассмотрения, тем более что метан при данной температуре в газовой фазе практически отсутствует.

Полученные результаты подтверждают возможность восстановления триоксида молибдена до атомарного состояния или до диоксида в условиях МДХТО при температуре свыше 1160 К.

Для реакций 13 – 15 анализ зависимости  $\Delta G_T^\circ(T)$  показал, что выше 976 К наиболее вероятно протекание реакции 15. Расчет значений константы равновесия этих реакций дал следующий результат: реакция 13  $\lg K_p = -36\,864/T + 37,60$ ; реакция 14  $\lg K_p = 86\,587/T + 0,044$ ; реакция 15  $\lg K_p = 49\,667/T + 37,82$ . Как следует из полученных зависимостей, при температуре выше 977 К значение константы равновесия реакции 15 превышает соответствующие значения других реакций; с ростом температуры это превышение увеличивается, что совпадает с результатами анализа температурной зависимости величины  $\Delta G_T^\circ$ .

Рассмотрим возможные реакции восстановления диоксида молибдена. Продуктами этих реакций могут быть атомарный молибден или его карбид  $\text{Mo}_2\text{C}$  (табл. 2).

Расчет показал (рис. 2), что начальные точки вероятных температурных интервалов рассматриваемых реак-

Зависимость  $\Delta G_T^\circ$

Table 2. Dependence  $\Delta G_T^\circ$

Номер реакции	Реакция	Зависимость $\Delta G_T^\circ$ , кДж/моль $\text{O}_2$ , от $T$ , К
1	$\text{MoO}_2 + \text{C} = \text{Mo} + \text{CO}_2$	$181,07 - 0,169T$
2	$\text{MoO}_2 + 2\text{C} = \text{Mo} + 2\text{CO}$	$350,5 - 0,353T$
3	$2\text{MoO}_2 + 3\text{C} = \text{Mo}_2\text{C} + 2\text{CO}_2$	$51,82 - 0,048T$
4	$2\text{MoO}_2 + 5\text{C} = \text{Mo}_2\text{C} + 4\text{CO}$	$66,27 - 0,075T$
5	$\text{MoO}_2 + 2\text{CO} = \text{Mo} + 2\text{CO}_2$	$38,03 - 0,047T$
6	$\text{MoO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$	$115,75 - 0,1135T$

ций располагаются в следующей последовательности: 904 К – реакция 6; 942 К – реакция 3; 1004 К – реакция 2; 1045 К – реакция 5; 1055 К – реакция 4. Таким образом, восстановление диоксида молибдена, полученного по реакции 9, до атомарного состояния может протекать во всем возможном интервале температур процесса МДХТО.

В результате протекания рассмотренных реакций молибден и углерод в атомарном состоянии одновременно диффундируют в поверхность стального изделия с образованием карбида  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

Для экспериментальной проверки справедливости выполненных расчетов было осуществлено диффузионное молибденирование образцов из стали 20 в среде порошка каменного угля по вышеуказанной методике. В результате обнаружено (рис. 3, а) формирование слаботравящегося покрытия толщиной от 80 до 150 мкм (в зависимости от концентрации диффузанта в обзажке)

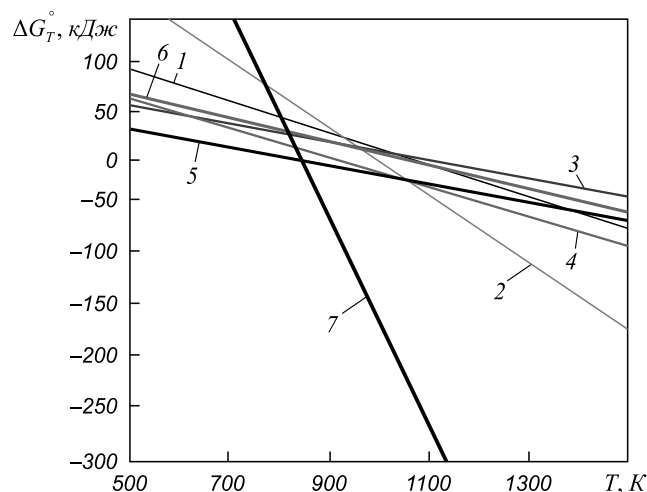


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса реакций восстановления диоксида молибдена

Fig. 2. Change of Gibbs energy of reactions of molybdenum dioxide reduction

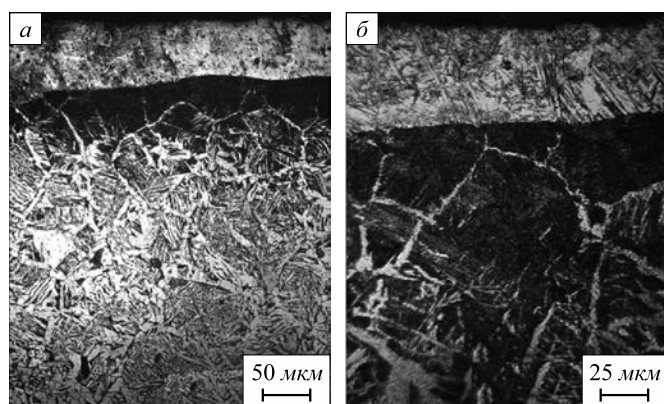


Рис. 3. Микроструктура поверхностного слоя стали 20 после молибденирования в режиме микродугового нагрева при различных увеличениях

Fig. 3. Microstructure of the surface layer of steel 20 after microarc molybdenum saturation at different magnifications (a and b)

с микротвердостью 13,5 – 15,0 ГПа, что соответствует микротвердости карбидов молибдена. Под карбидным слоем расположена науглероженная зона с перлитной структурой, далее феррито-перлитная структура, характерная для стали 20 в исходном структурном состоянии. В переходной зоне между карбидным и перлитным слоями при большем увеличении (рис. 3, б) отмечено наличие области, имеющей игольчатую структуру, что свидетельствует о высоком содержании в этой зоне молибдена. Это приводит к повышению устойчивости переохлажденного аустенита и формированию мартенситных структур при охлаждении образца на воздухе.

**Выводы.** В рабочем диапазоне температур МДХТО в порошковой среде каменного угля с использованием молибдата аммония в качестве источника диффузанта возможно образование атомарного молибдена непосредственно из триоксида молибдена или через промежуточную стадию его диоксида. Экспериментально подтверждена возможность поверхностного насыщения при МДХТО стальных изделий молибденом из гелеобразной обмазки, содержащей порошок молибдата аммония, а также формирование карбидного покрытия толщиной 80 – 50 мкм с микротвердостью 13,5 – 15,0 ГПа за счет одновременного диффузион-

ного насыщения стали молибденом и углеродом. Под карбидным слоем расположена науглероженная зона с перлитной структурой, далее – исходная феррито-перлитная структура.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Борисенко Г.В., Васильев Л.А., Ворошнин Л.Г. Химико-термическая обработка металлов и сплавов / Под ред. Л. Ляховича. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
2. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.
3. Диффузионные карбидные покрытия / В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хижняк, Ю.А. Куницкий, М.В. Киндрачук. – Киев: Тэхника, 1991. – 168 с.
4. Ворошнин Л.Г., Менделеева О.Л., Сметкин В.А. Теория и технология химико-термической обработки. – М.: Новое знание, 2010. – 304 с.
5. Многокомпонентные диффузионные карбидные покрытия на железоуглеродистых сплавах / Л.Г. Ворошнин, С.Д. Башлак, Б.Б. Хина, А.А. Шматов. – Минск: изд. БНТУ, 2007. – 468 с.
6. Домбровский Ю.М., Степанов М.С. Микродуговая цементация стальных изделий в порошковых средах // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 12. С. 25 – 29.
7. Домбровский Ю.М., Степанов М.С. Микродуговое хромирование сталей: анализ основных реакций. – В кн. Инновационные материалы и технологии в машиностроительном производстве. Материалы 3-й международной научно-практической конференции 25 апреля 2014 г., Новотроицк. – Новотроицк: изд. НИТУ «МИСиС», 2014. С. 57 – 58.
8. Степанов М.С. Формирование карбидного покрытия при микродуговом хромировании стали // Упрочняющие технологии и покрытия. 2015. № 1. С. 35 – 38.
9. Химическая технология твердых горючих ископаемых / Г.Н. Макаров, Г.Д. Харлампович, Ю.Г. Королев и др. – М.: Химия, 1986. – 496 с.
10. Химия и переработка угля / В.Г. Липович, Г.А. Калабин, И.В. Калечиц и др. – М.: Химия, 1988. – 336 с.
11. Глущенко И.М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых. – М.: Металлургия, 1990. – 296 с.
12. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: изд. Московского гос. горного ун-та, 2003. – 556 с.
13. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.
14. Морачевский А.Г. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета). – СПб.: Химия, 1996. – 312 с.
15. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.

Поступила 2 октября 2015 г.

### THERMODYNAMIC ANALYSIS OF FORMATION REACTION OF A CARBIDE LAYER IN STEEL AT MICROARC MOLYBDENUM SATURATION

M.S. Stepanov, Yu.M. Dombrovskii

Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia

**Abstract.** Known technologies of diffusion molybdenum saturation of steel products are characterized by a number of disadvantages. The article presents the investigations of the diffusion saturation process of molybdenum by microarc chemical-thermal treatment tech-

nology. The steel sample has been dipped into the coal powder and heated by electric current. Ammonium molybdate has been used as a source of diffusant. The standard change of Gibbs energy has been calculated to identify the most probable chemical reactions. The authors have defined temperature intervals of reduction reactions of molybdenum trioxide with the formation of molybdenum dioxide and atomic molybdenum. An experimental verification of the results has been made. Carbide coating has been received with

the thickness of 80 – 150 microns with a microhardness of 13.5 to 15.0 GPa.

**Keywords:** surface hardening, microarc chemical-thermal treatment, diffusion saturation of surface layer, formation of highly-rigid carbide coating.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2016-2-77-81

#### REFERENCES

1. Borisenok G.V., Vasil'ev L.A., Voroshnin L.G. *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov* [Chemical thermal treatment of metals and alloys]. Lyakhovich L. ed. Moscow: Metallurgiya, 1981, 424 p. (In Russ.).
2. Lakhtin Yu.M., Arzamasov B.N. *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov* [Chemical thermal treatment of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1985, 256 p. (In Russ.).
3. Loskutov V.F., Khizhnyak V.G., Kunitskii Yu.A., Kindrachuk M.V. *Diffuzionnye karbidnye pokrytiya* [Diffused carbide coatings]. Kiev: Tekhnika, 1991, 168 p. (In Russ.).
4. Voroshnin L.G., Mendeleeva O.L., Smetkin V.A. *Teoriya i tekhnologiya khimiko-termicheskoi obrabotki* [Theory and technology of chemical thermal treatment]. Moscow: Novoe znanie, 2010, 304 p. (In Russ.).
5. Voroshnin L.G., Bashlak S.D., Khina B.B., Shmatov A.A. *Mnogokomponentnye diffuzionnye karbidnye pokrytiya na zhelezouglerodistykh splavakh* [Multicomponent diffused carbide coatings on iron-carbon alloys]. Minsk: izd. BNTU, 2007, 468 p. (In Russ.).
6. Dombrovskii Yu.M., Stepanov M.S. Microarc carburizing of steel items in powder media. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2013, no. 12, pp. 25–29. (In Russ.).
7. Dombrovskii Yu.M., Stepanov M.S. Microarc chrome plating: analysis of main reactions. In.: *Innovatsionnye materialy i tekhnologii v mashinostroitel'nom proizvodstve. Materialy 3-i mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii 25 aprelya 2014 g., Novotroitsk* [Innovative materials and technologies in machine-building production. Proceedings of 3rd International Scientific conference on April 25, 2014, Novotroitsk]. Novotroitsk: izd. NITU «MISiS», 2014, pp. 57–58. (In Russ.).
8. Stepanov M.S. Formation of carbide coating at microarc chrome plating of steel. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2015, no. 1, pp. 35–38. (In Russ.).
9. Makarov G.N., Kharlampovich G.D., Korolev Yu.G. etc. *Khimicheskaya tekhnologiya tverdykh goryuchikh iskopaemykh* [Chemical technology of solid fossil fuels]. Moscow: Khimiya, 1986, 496 p. (In Russ.).
10. Lipovich V.G., Kalabin G.A., Kalechits I.V. etc. *Khimiya i pererabotka uglya* [Chemistry and conversion of coal]. Moscow: Khimiya, 1988, 336 p. (In Russ.).
11. Glushchenko I.M. *Teoreticheskie osnovy tekhnologii goryuchikh iskopaemykh* [Theoretical technological basis of fossil fuels]. Moscow: Metallurgiya, 1990, 296 p. (In Russ.).
12. Gyl'maliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.G. *Teoreticheskie osnovy khimii uglya* [Theoretical basis of coal chemistry]. Moscow: izd. Moskovskogo gos. gornogo un-ta, 2003, 556 p. (In Russ.).
13. Morachevskii A.G., Sladkov I.B. *Termodinamicheskie raschety v metallurgii* [Thermodynamic calculations in metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1985, 136 p. (In Russ.).
14. Morachevskii A.G. *Fiziko-khimicheskie svoystva molekulyarnykh neorganicheskikh soedinenii (eksperimental'nye dannye i metody rascheta)* [Physical and chemical properties of molecular inorganic compounds (experimental data and calculation methods)]. St. Petersburg: Khimiya, 1996, 312 p. (In Russ.).
15. Kazachkov E.A. *Raschety po teorii metallurgicheskikh protsessov* [Calculations of the theory of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 288 p. (In Russ.).

#### Information about the authors:

**M.S. Stepanov**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair «Technology of Technical Regulation» (stepanovms@yandex.ru)  
**Yu.M. Dombrovskii**, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair «Physical and Applied Material Science» (yurimd@mail.ru)

Received October 2, 2015