

УДК 620.193.01

Товажнянский Л.Л., Чуняев О.Н., Заец И.И., Чуняева Л.О.

НАНОТЕХНОЛОГИЯ В ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

В Национальном Техническом Университете «ХПИ», на основе открытия №368 от 13.07.89 (реестр СССР), разработана технология диффузионного карбидного поверхностного легирования (ДКПЛ).

Изначально, она разрабатывалась с целью замены объемно легированных (нержавеющих) сталей, работающих в самых агрессивных средах химической и добывающей промышленности, на поверхностно легированные. Первые детали, защищенные по технологии ДКПЛ – крыльчатки насосов содового производства, производства азотной, серной кислот, запорная арматура превенторов нефтедобывающих скважин, по ресурсу работы превосходили незащищенные в 4–6 раз. При этом было установлено, что коррозионная стойкость железоуглеродистых сплавов, при поверхностном легировании активными карбидообразователями, увеличивается, по мере повышения концентрации углерода в легируемом сплаве. Обнаруженная закономерность и явилась сутью зарегистрированного открытия, послужив толчком к научному и технологическому развитию ДКПЛ.

В течение длительного времени с момента разработки, технология ДКПЛ развивалась как современная технология химико-термической обработки (ХТО) из насыщающих порошковых смесей, созданная на основе хромирования газовым контактным способом. Ее принадлежность к «классическим» диффузионным порошковым технологиям ХТО определялась следующими признаками:

- 1) конструктивной простотой и габаритами оборудования [2, 3, 4];
- 2) научно-обоснованное управление процессом, по-прежнему, осуществлялось на мезоскопическом уровне, путем изменения температурно-временных условий легирования, массовой доли основных компонентов шихты, подбором легируемого сплава с максимально допустимой (по условиям работы конкретной детали) концентрацией углерода [5, 6, 7, 8, 16];
- 3) гранулометрия компонентов шихты изменялась в пределах от 2 мм до 5 мкм, то есть на мезо- и микроскопическом уровнях [5, 6, 7, 8, 16];
- 4) конечный продукт обработки – карбидный слой определенного состава (например, Cr_{23}C_6 , TiC , NbC) – имеет толщину в пределах 5–50 мкм, то есть находится на микроскопическом уровне [5, 6, 7];
- 5) формирование сплошного, химически чистого слоя карбида насыщающего элемента, объяснялось его термодинамической стабильностью, влиянием встречной диффузии реагентов и протеканием процесса зарождения и роста карбидной фазы не в поверхностных слоях легируемого изделия (то есть в металлической матрице на некоторой глубине [7, 8, 9, 16]), а в поверхностной фазе Гиббса (то есть непосредственно на поверхности изделия [10, 11, 12]). Кроме теоретического, данный факт находил практическое подтверждение постоянно наблюдаемым (и регулируемым с точностью ± 1 –2 мкм) приростом размеров легируемого изделия на толщину карбидного слоя. Таким образом, образование нетипичного, для диффузионного процесса, химически чистого слоя, объяснялось кинетическими условиями его образования и термодинамической стабильностью.

Однако с началом промышленного использования технологии ДКПЛ было установлено, что разработанная теория образования карбидного слоя и методы управления процессом карбидного поверхностного легирования адекватны лишь для определенных условий, а именно:

1) необходимую активность насыщающих смесей удавалось поддерживать путем изменения массовой доли и дисперсности основных ее компонентов лишь при первых циклах использования (с 1 по 4–5 циклы). Эффективность дальнейших корректировок, проводимых по существовавшим методикам, резко снижалась. В результате, воспроизводимость результатов легирования, в пределах 5 % отклонения, утрачивалась к 10–15 циклу использования шихты, несмотря на высокое содержание основного насыщающего элемента в химически несвязанной форме.

2) было обнаружено, что толщина карбидного слоя соответствует приросту размеров легируемого изделия лишь при легировании в массивных контейнерах, либо при нагреве в маломощных печах, в которых невозможно осуществить нагрев садки со скоростью более 100–150 °С/час. Однако при использовании теплотехнически тонких контейнеров и мощных малоинерционных печей было обнаружено, что толщина образующегося карбидного слоя может превышать прирост легируемого изделия на сторону. Например, при легировании стали Х12МФ карбидом хрома Cr_{23}C_6 , при температуре 1100 °С в течение 5 ч, был получен карбидный слой толщиной 12 ± 1 мкм при нагреве садки со скоростью 100 °С/час. Сечение образцов в указанном опыте увеличилось на 22–25 мкм. Однако опыт с форсированным нагревом, проводимым со скоростью 300 °С/час, при постоянстве всех остальных технологических параметров, привел к образованию карбидного слоя толщиной 30 ± 2 мкм. А сечение образцов увеличилось только на 40–42 мкм (вместо ~ 60 мкм). Следовательно, зарождение карбидного слоя в последнем опыте произошло в легируемой матрице, а именно, в сечении от 0 до 10 мкм от поверхности. При этом, в обоих опытах, карбидные слои оказались практически идентичны по химическому составу: 92–93 % Cr, 5–6 % C (соответствие стехиометрическому Cr_{23}C_6), 0,5–1 % N, 0,5–1 % Si, остальные примеси определялись как следы. Полученные результаты не согласовывались с существующими теориями, говорящими о том, что химически чистый карбидный слой в подобной системе либо не может образоваться вообще [8, 9, 16], либо может быть получен только при его зарождении и смыкании в поверхностной фазе Гиббса [10, 11, 12].

3) В ходе освоения технологии ДКПЛ было установлено, что одним из видов брака, наблюдаемого при использовании шихт, прошедших 10–15 цикловую наработку и корректируемых по существовавшим методикам, является образование загрязненных железом карбидных слоев, неоднородных по химическому составу. Например, при легировании карбидом хрома стали 45, образовывались слои состава $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_{23}\text{C}_6$ толщиной 12–15 мкм, где значение x изменялось от 0,75 до 0,9, а y – от 0,25 до 0,1 соответственно. В слое также присутствовали включения чистого Cr_{23}C_6 в виде отдельных областей поверхности или островков. Подобные слои сохраняют высокую твердость и износостойкость, присущую слоям чистого Cr_{23}C_6 , однако подвержены коррозии, из-за своей электрохимической неоднородности и неустойчивости пассивного состояния для $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_{23}\text{C}_6$ [14].

При попытке исправить такой брак, было проведено повторное легирование изделий в свежей шихте с высоким хромирующим потенциалом, в расчете на «достройку» химически чистого слоя Cr_{23}C_6 , на поверхности слоя смешанных карбидов $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_{23}\text{C}_6$, (что должно было произойти за счет осаждения свободного хрома из шихты и встречной диффузии углерода через дефекты слоя $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_{23}\text{C}_6$, согласно су-

ществующей теории). Однако вместо «достройки» произошло полное химическое рафинирование некондиционного слоя $(Cr_xFe_y)_{23}C_6$ до слоя состава $Cr_{23}C_6$ с остаточным содержанием железа менее 0,5 %, сопровождавшееся минимальным (на 2–4 мкм) увеличением суммарной толщины карбидного слоя. Полученный результат шел вразрез с положением о том, что при условиях легирования, карбидный слой является не только термодинамически выгодным, но и термодинамически стабильным продуктом (то есть неспособным к химической перестройке).

Природа обнаруженных закономерностей была раскрыта, при проведении углубленных исследований массопереноса при ДКПЛ железоуглеродистых сплавов, изучении влияния режимов термообработки и теплофизических параметров загрузок на свойства карбидного слоя, и работ по созданию железоуглеродистых сплавов с заданным градиентом химического состава и механических свойств.

Было установлено, что на активность шихт используемых при ДКПЛ решающее влияние оказывают пленочные процессы, и процессы, протекающие на границах раздела фаз [15, 18], а именно:

- восстановление поверхностных оксидных пленок Cr_2O_3 , Fe_2O_3 ; активными восстановителями, например хлоридами $SiCl_4$, $AlCl_3$ и углеродом, является обязательным условием получения воспроизводимых результатов легирования;

- диффузия солей $CrCl_3$, $CrCl_2$ через поверхностные оксидные пленки Cr_2O_3 , Fe_2O_3 может стать лимитирующей стадией процесса (что и наблюдается после 4–5 цикла использования шихт, корректируемых по существовавшим методикам, не предусматривавшим введение раскислителей);

- диффузия солей $CrCl_3$, $CrCl_2$ через слои расплава $CrCl_2$, $FeCl_2$, $MnCl_2$, находящегося на поверхности феррохрома и легируемого металла при температуре легирования, так же может быть лимитирующей, а сам процесс ДКПЛ, при легировании карбидом хрома в порошковых смесях, протекает по смешанному газовой-жидкостному механизму;

- побочное азотирование феррохрома и диффузия хрома из матрицы феррохрома к поверхностной фазе через нитридные пленки может понизить хромирующий потенциал, либо стать лимитирующей стадией (что наблюдается в раскисленных шихтах после 10–15 цикла использования, особенно при использовании активаторов, содержащих азот);

Управление указанными процессами стало возможным путем расчета и контроля химического потенциала реагентов в поверхностных нано-размерных слоях компонентов системы: насыщающий компонент – расплав – газ носитель – расплав – легируемое изделие. А также благодаря контролю и управлению изменением химического потенциала во времени. В результате, технология ДКПЛ трансформировалась в нанотехнологию, обеспечивающую формирование поверхностного карбидного слоя толщиной 5–50 мкм со скоростью 1–5 нм/сек.

При изучении влияния режимов термообработки и теплофизических параметров загрузок на свойства карбидного слоя, а также анализе имеющихся данных по скоростным методам ХТО [7, 8, 9, 13, 16, 19], таких, как хромирование с нагревом ТВЧ, хромирование газовым бесконтактным способом при форсированном нагреве, было установлено, что – при одинаковом химическом потенциале карбидообразователя в насыщающей среде и углерода в легируемом сплаве, решающее влияние, на механизм и глубину зарождения карбидного слоя, оказывает скорость нагрева легируемого изделия. Это влияние обусловлено тем, что в зависимости от скорости нагрева, изменяется время инициирования $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в поверхностной фазе Гиббса легируемого

сплава, обусловленное легированием карбидообразователями (α -образующими элементами) [13, 19].

Протекание $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения скачкообразно (приблизительно на порядок) увеличивает скорость диффузии карбидообразователя в матрицу легируемого сплава за счет образования огромного числа структурных дефектов (преимущественно вакансий) в зоне, затронутой превращением. В результате, в зависимости от скорости нагрева, возможно возникновение трех, принципиально отличающихся механизмов поверхностного легирования карбидообразователями, два из которых приводят к образованию карбидного слоя:

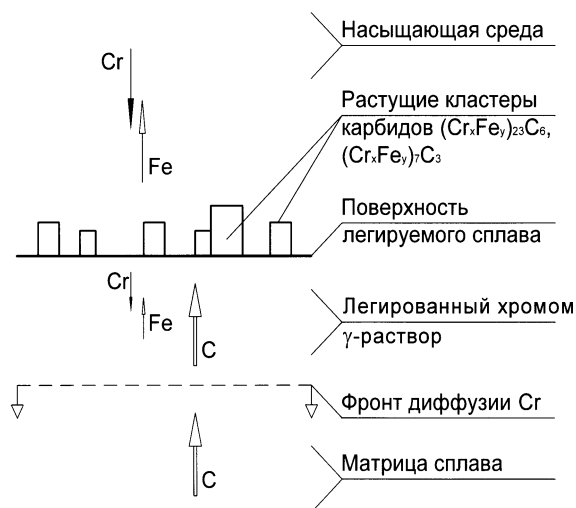


Рисунок 1 – Зарождение карбидного слоя: $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения нет

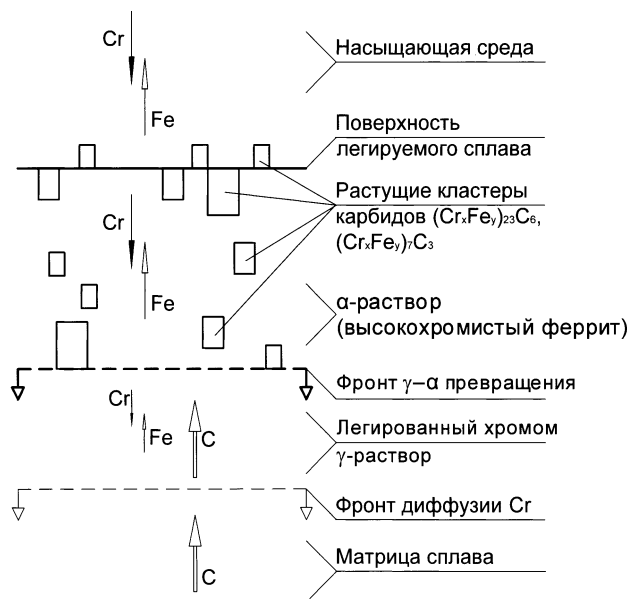


Рисунок 2 – Зарождение карбидного слоя: $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение происходит до смыкания карбидного слоя

1) $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение задержано во времени, в результате чего встречный диффузионный поток углерода из матрицы легируемого сплава успевает заблокировать диффузионный поток карбидообразователя, путем связывания атомов последнего в карбиды в поверхностной фазе Гиббса (рис. 1). Образующиеся, и растущие таким образом, карбидные микрокристаллы (кластеры), заполняют всю поверхность легируемого изделия, смыкаясь в карбидный монослой (рис. 3). После этого дальнейший рост карбидного слоя продолжается за счет «достройки» карбидного монослоя снаружи за счет атомов карбидообразователя, поставляемых из насыщающей среды, и атомов углерода, диффундирующих по дефектам растущего слоя (рис. 5). По мере приближения к равновесию рост карбидного слоя резко замедляется, микродефекты уплотняются и перестраиваются до полного исчезновения видимой (до 2000-кратного увеличения) микроструктуры (рис. 7, 8). Именно такой механизм формирования карбидного слоя при использовании технологии ДКПЛ (далее по тексту – механизм роста I) был предложен и детально изучен авторами [10, 11, 12]. Как уже отмечалось выше, он характерен для скоростей нагрева менее 100–150 °С/час.2) $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение происходит до смыкания карбидных нанокластеров в поверхностный монослой, в результате чего атомы карбидообразователя успевают продиффундировать в матрицу сплава на некоторую глубину, где связываются с диффундирующим навстречу углеродом и, частично, элементами

матрицы, растворимыми в образующихся карбидах (рис. 2). Образующийся таким образом диффузионный слой постепенно уплотняется за счет встречной диффузии реагентов и частичного растворения в нем матрицы сплава, в результате превращаясь в карбидный (рис. 4). Смыкание карбидного слоя в зоне, затронутой $\gamma \rightarrow \alpha$ превращением, сопровождается оттоком элементов матрицы и постепенным исчезновением остаточных прослоек α фазы (рис. 6). Дальнейший рост карбидного слоя осуществляется, как и в случае (1). Нижняя граница диапазона скоростей нагрева, обеспечивающая данный механизм, находится в пределах 100–150 °С/час; а верхняя – в пределах 10–100 °С/мин, и сильно зависит от углеродного потенциала легируемого сплава (чем выше углеродный потенциал, тем выше возможная скорость нагрева, при которой еще происходит образование сплошного карбидного слоя). Указанный механизм образования карбидных слоев (далее по тексту – механизм роста II) предложен авторами [8, 9, 13, 16, 19], и говорит о том, что образующийся карбидный слой должен быть смешанным (типа $(Cr_xFe_y)_{23}C_6$). Однако, (как было сказано выше) опыт применения технологии ДКПЛ показал, что это не так.

3) $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение не просто происходит до смыкания карбидных нанокластеров, а сопровождается таким мощным диффузионным потоком карбидообразователя в матрицу легируемого сплава, что образующиеся карбидные зародыши так и остаются в виде удаленных друг от друга дисперсных включений, лишь частично коагулирующих при увеличении длительности легирования. Подобный механизм поверхностного легирования (далее по тексту – механизм роста III) детально изучен многими авторами [7, 8, 9, 13, 16, 17, 19], при исследовании скоростных методов ХТО, и выходит за рамки технологии карбидного поверхностного легирования, поскольку не приводит к образованию поверхностного карбидного слоя как такового. Диапазон скоростей нагрева, обеспечивающих данный механизм, находится выше 10–100 °С/мин, и так же сильно зависит от углеродного потенциала легируемого сплава (по данному механизму так же происходит поверхностное легирование низкоуглеродистых сталей с обычными скоростями нагрева).

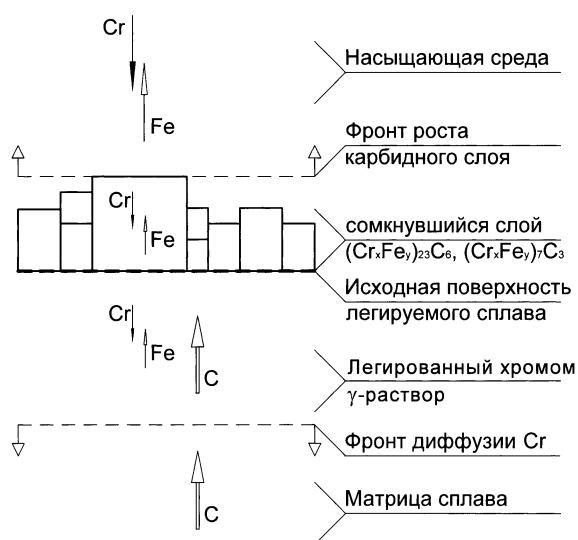


Рисунок 3 – Смыкание карбидного слоя: $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения нет

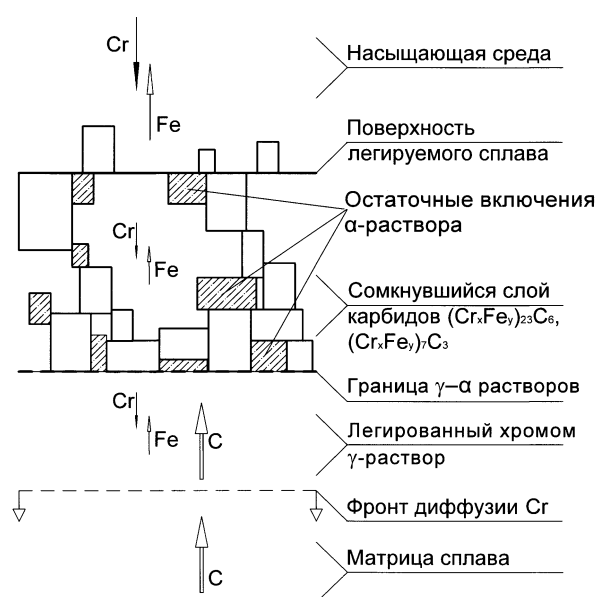


Рисунок 4 – Смыкание карбидного слоя в зоне, затронутой $\gamma \rightarrow \alpha$ превращением

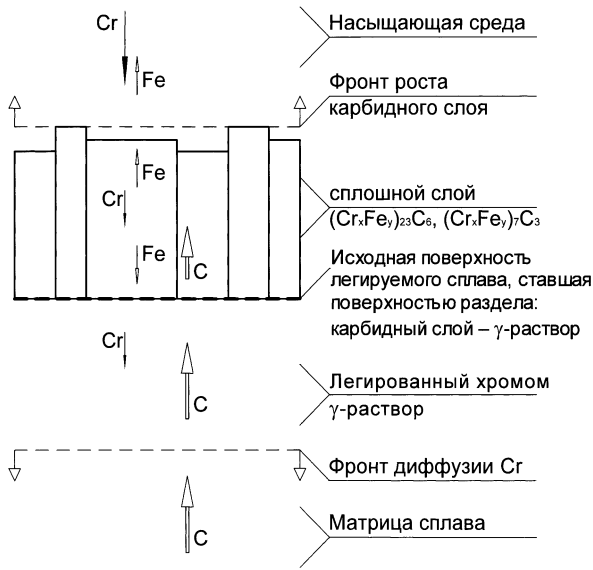


Рисунок 5 – Рост карбидного слоя: $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения нет

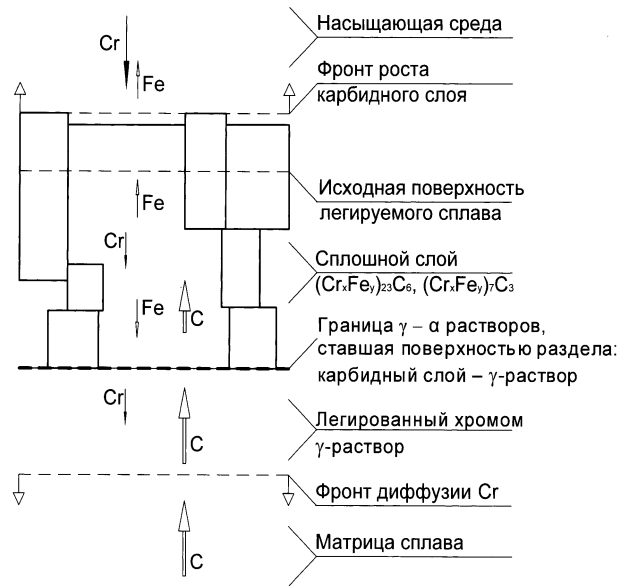


Рисунок 6 – Рост и уплотнение карбидного слоя, исчезновение α -включений

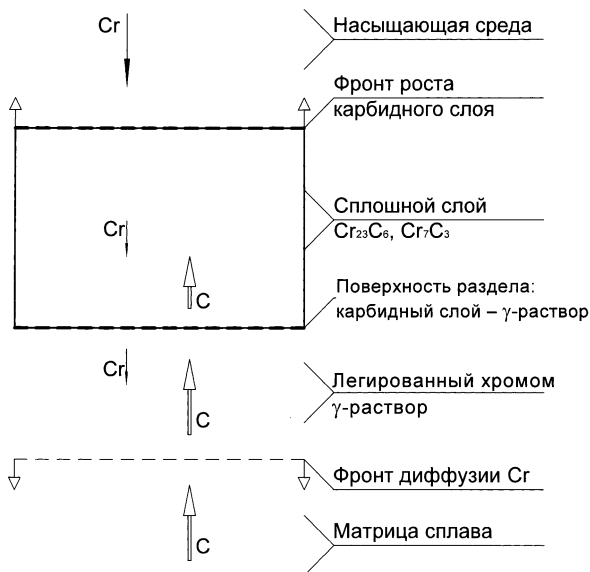


Рисунок 7 – Завершающая стадия роста, приближение к равновесию

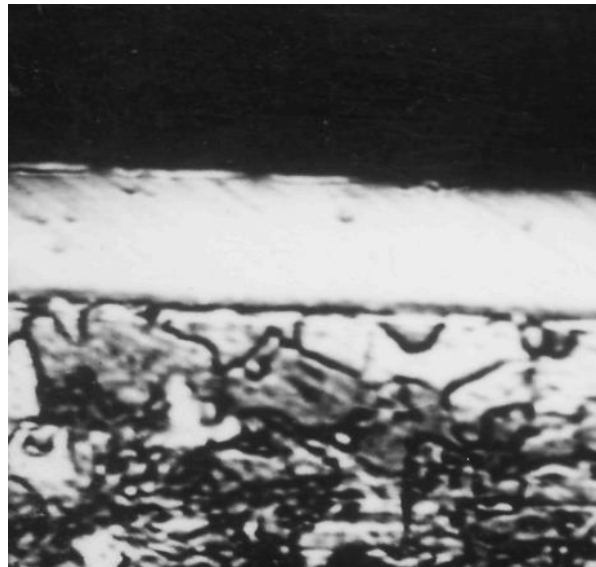


Рисунок 8 – Шлиф стали 85ГФ ($T = 1100^\circ C$, $\tau = 3$ часа) – завершающая стадия роста, приближение к равновесию $\times 750$

Детальное изучение возможных физических механизмов поверхностного легирования железоуглеродистых сплавов хромом в зависимости от скорости нагрева показало, что решающим фактором, определяющим природу легированного слоя, является плотность встречных диффузионных потоков хрома и углерода на начальном этапе легирования. А сама скорость нагрева легируемого изделия является лишь одним из многих параметров, позволяющих принципиально изменять соотношение этих потоков, относительно стехиометрически необходимого для образования карбида.

Таким образом, если диффузионный поток углерода больше, либо равен стехиометрически необходимому – зарождение карбидного слоя происходит непосредственно на поверхности легируемого сплава и не сопровождается фазовыми превращениями в его матрице.

Если диффузионный поток углерода меньше стехиометрически необходимого – на поверхности легируемого сплава происходит $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение, а зарождение карбидного слоя происходит преимущественно в зоне, затронутой превращением.

Если диффузионный поток углерода намного меньше стехиометрически необходимого – происходит обычное диффузионное насыщение легируемого сплава хромом.

При сопоставлении опытных данных, полученных при легировании стали X12МФ карбидом хрома $Cr_{23}C_6$ (нагрев со скоростью $300\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$), и при попытке исправить некондиционный слой смешанных карбидов $(Cr_xFe_y)_{23}C_6$ на стали 45, с кинетическим обоснованием механизмов зарождения и роста карбидного слоя, был сделан вывод, о том, что:

- предложенные кинетические модели адекватно определяют возможные физические механизмы и глубину зарождения карбидного слоя для различных условий легирования;

- предложенные модели не позволяют адекватно описать химическое поведение карбидного слоя во время его зарождения и роста.

Сами факты образования химически чистого слоя карбида хрома $Cr_{23}C_6$, при его зарождении в матрице стали X12МФ на глубине от 0 до 10 мкм, и дальнейшем росте до общей толщины ~ 30 мкм, и рафинирования некондиционного слоя $(Cr_xFe_y)_{23}C_6$ до слоя состава $Cr_{23}C_6$ на стали 45 говорят о том, что механизм образования и роста карбидного слоя подчиняется не законам, управляющим встречной химической реакцией, приводящей к образованию термодинамически стабильного продукта, а законам совершенно другого процесса, изученного в нанотехнологии – процесса самосборки.

Согласно [20], процессы самосборки отличает высокий выход синтеза. При этом ошибки синтеза являются быстро распознаваемыми и исправляемыми. Как правило, самосборка происходит благодаря слабым, нековалентным связывающим взаимодействиям (например, водородные связи или силы Ван-дер-Ваальса), которые позволяют реакциям идти под термодинамическим контролем с непрерывным исправлением ошибок. При этом типов исходных молекул обычно немного, они небольшие и легко синтезируемые, а конечный продукт получается в термодинамически равновесном состоянии.

Первым (хотя и непрямым) свидетельством высокого выхода синтеза, нехарактерного для кинетически контролируемого процесса, явилось то, что для его объяснения в свое время потребовалось создать новую кинетическую модель [10, 11, 12], сокращенно описанную как механизм роста I. Это было вызвано тем, что результаты фундаментальных исследований [1, 7, 8, 19], и публикаций [10, 11] показали, что процесс поверхностного легирования железуглеродистых сплавов, содержащих более $0,2 \pm 0,03\%$ углерода, хромом, действительно отличает исключительно высокий выход синтеза. Он выражается, во-первых, в образовании химически чистого беспористого карбидного слоя состава $Cr_{23}C_6$, либо $Cr_{23}C_6 - Cr_7C_3 - Cr_3C_2$ – на сплавах с высоким углеродным потенциалом. При этом на суммарную массовую долю $Cr + C$ в карбидном слое приходится более 98 %, если легирование проводилось в смесях с применением азотсодержащих активаторов, и более 99 % – с применением безазотистых. Во-вторых, в высокой степени связывания исходных компонентов, поступивших в зону реакции. В соответствии с типичными кривыми распределения концентраций хрома и углерода на

поверхностно легированной стали (рис. 9, 10), доля связанных компонентов (по отношению к полному диффузионному потоку) превышает 90 % и в отдельных случаях может достигать 98–99 %.

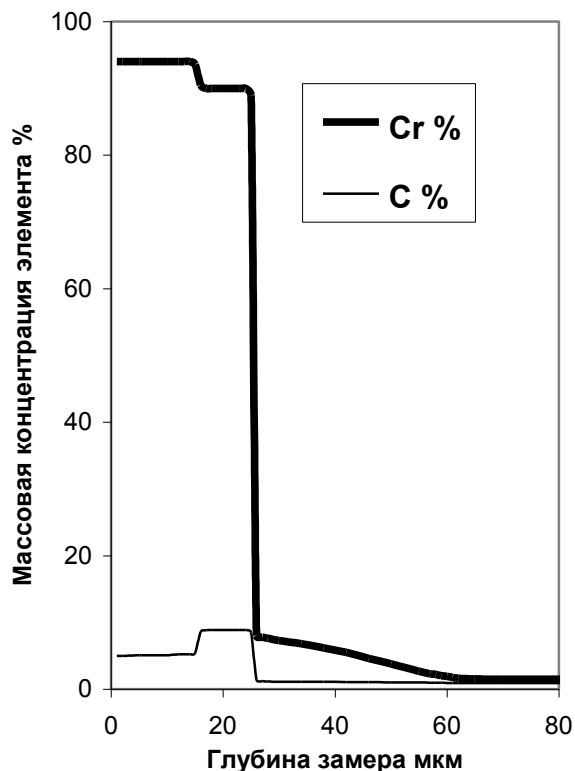


Рисунок 9 – Распределение концентрации хрома и углерода в поверхностно легированной стали ШХ15 ($T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3$ часа)

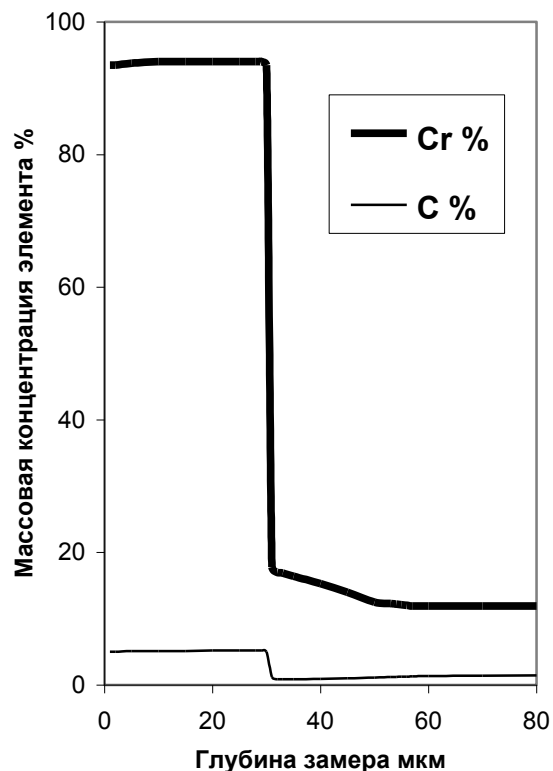


Рисунок 10 – Распределение концентрации хрома и углерода в поверхностно легированной стали X12MФ ($T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 5$ часов)

Однако принципиальным условием, необходимым для самоорганизации процессов зарождения и роста карбидного слоя, является относительная слабость связывающих взаимодействий, позволяющая реакциям идти под термодинамическим контролем с непрерывным исправлением ошибок. Именно некорректное (для рассматриваемой системы) представление о карбидном слое $\text{Cr}_{23}\text{C}_6 - \text{Cr}_7\text{C}_3$, либо $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_{23}\text{C}_6$, $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_7\text{C}_3$, как о термодинамически стабильном продукте, опирающееся на достоверные доказательства значительной доли ковалентной составляющей в химической связи, не позволяли выявить механизм его формирования столь длительное время.

Так, в работе [14] установлено, что с увеличением содержания углерода в карбидах хрома, снижается относительная интенсивность 1-го и повышается интенсивность 2-го максимума РЭ спектров валентной зоны (рис. 11). Это обусловлено переходом части электронов из первой полосы валентной зоны, ответственной в основном за связи Cr – Cr, в более низкоэнергетические состояния с образованием связей Cr – C. Перенос заряда от хрома к углероду способствует реализации на последнем sp^3 – конфигурации, обеспечивающей ковалентно-ионную связь Cr – C. В результате в ряду Cr, Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 снижается доля металлической связи и повышается доля более прочных связей Cr – C.

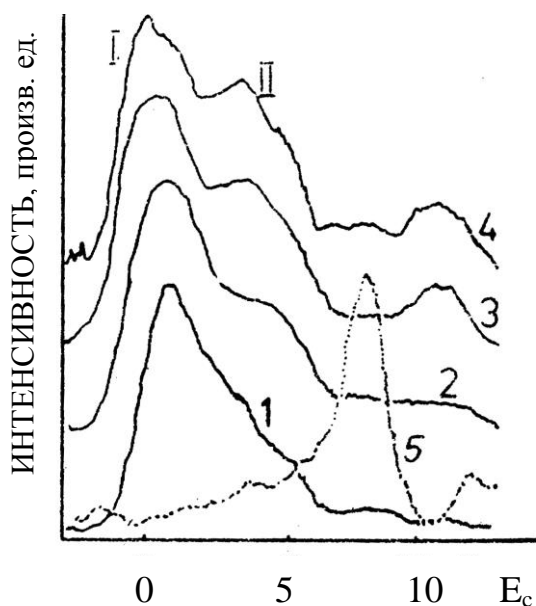
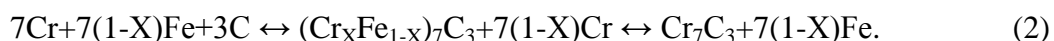
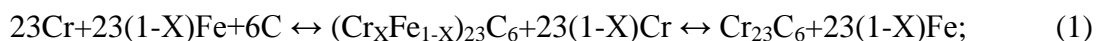


Рисунок 11 – РЭ спектры валентной зоны хрома (1), Cr₂₃C₆ (2), Cr₇C₃ (3), Cr₃C₂ (4) и углерода (5)

Сдвиг 1-го максимума (рис. 11) в сторону меньших энергий связи в ряду Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, Cr₃C₂, дополнительно свидетельствует о понижении химического потенциала соединения, и, следовательно, о повышении термодинамической устойчивости карбидов в указанном ряду.

В то же время, если сравнить удельный изобарно-изотермический потенциал образования карбидов хрома, составляющий $\Delta G^{\circ}_{1000} = -17,2$ кДж/моль для Cr₂₃C₆, $\Delta G^{\circ}_{1000} = -28,9$ кДж/моль для Cr₇C₃, и $\Delta G^{\circ}_{1000} = -33,8$ кДж/моль для Cr₃C₂ [26, 28, 15], с диапазоном потенциалов, характерным для процессов самосборки – от 1-4 кДж/моль до 12–34 кДж/моль (для сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей соответственно), то становится очевидно, что энергия связи Cr–C в карбидах хрома полностью ему соответствует.

Для дополнительного подтверждения относительной слабости связывающих взаимодействий в исследуемом карбидном слое, был проведен термодинамический анализ его формирования на основании данных о фазовых превращениях в железоуглеродистых сплавах легированных хромом [21, 22, 23], ферросплавах хрома [24, 25, 29] и карбидах [26, 27, 28]. Анализ показал, что в исследованном диапазоне концентраций (3 < Cr < 100 %; 0 < Fe < 97 %; 0,03 < C < 9 %), при температурах поверхностного легирования (1000–1100 °С), фазовый состав систем Cr – Fe – C полностью определяется равновесием в реакциях:



Это означает, что, независимо от доли ковалентной составляющей химической связи в карбидах хрома, термодинамически-стабильных продуктов в исследуемой системе нет. При этом все фазы системы, в соответствии с диаграммой Мовчана-Демчишина, находятся в области $0,5T_{\text{пл}} < T < T_{\text{пл}}$, а, следовательно, способны к полной перестройке при смещении равновесия, благодаря протеканию объемной диффузии.

Более того, структурная перестройка систем Cr – Fe – C, по отношению к типичному времени выдержки при ДКПЛ, протекает с очень высокой скоростью. Например, процесс растворения избыточных карбидов в хромоуглеродистых сталях X12, 95X18, при нагреве под закалку ($T = 950\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$), происходит за несколько минут. Обратный процесс протекает еще быстрее, лимитируя минимальную скорость охлаждения, при закалке на мартенсит [22, 23]. В то же время выдержка при ДКПЛ составляет около 5 часов. И это притом, что типичное сечение дисперсных карбидов в сталях X12, 95X18 составляет 10–25 мкм, полностью соответствуя типичному сечению карбидного слоя.

При такой относительно длительной выдержке во время поверхностного легирования, локальная система Cr – Fe – C имеет достаточно времени не только на то, чтобы отреагировать на смещение равновесия, а и на то, чтобы максимально к нему приблизиться. Это означает, что поверхностный карбидный слой Cr_{23}C_6 – Cr_7C_3 , либо $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_{23}\text{C}_6$ – $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_7\text{C}_3$, действительно является продуктом, полученным в термодинамически равновесном состоянии.

Из выше изложенного следует, что образование карбидного слоя, при поверхностном легировании железоуглеродистых сплавов хромом, является самоорганизующимся затухающим процессом. Образование слоя смешанных карбидов типа $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_{23}\text{C}_6$, $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_7\text{C}_3$, либо неоднородных по составу карбидных слоев, является не следствием кинетических особенностей их формирования, а следствием недостаточного, либо неоднородного химического потенциала карбидообразователя в насыщающей среде. Или, в более редких случаях, вызвано недостаточным временем выдержки, останавливающим процесс на стадиях смыкания и роста карбидного слоя (рис. 3–6). Смещение равновесия вызывает перестройку карбидного слоя. Таким образом, некондиционный слой $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_{23}\text{C}_6$, $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_7\text{C}_3$ может быть превращен в слой Cr_{23}C_6 – Cr_7C_3 , при увеличении химического потенциала карбидообразователя в насыщающей среде, и наоборот. По этой же причине слой смешанных карбидов, неизбежно образующийся при зарождении и росте в матрице (механизм роста II), полностью рафинируется на завершающей стадии самоорганизации – приближении к равновесию.

Выводы

1. Разработана нанотехнология диффузионного карбидного поверхностного легирования железоуглеродистых сплавов, обеспечивающая формирование поверхностного карбидного слоя толщиной 5–50 мкм со скоростью 1–5 нм/сек.
2. На основании результатов физических и металлографических исследований установлено, что физический механизм поверхностного легирования железоуглеродистых сплавов хромом принципиально зависит от плотности встречных диффузионных потоков хрома и углерода на начальном этапе легирования.
3. Если диффузионный поток углерода больше, либо равен стехиометрически необходимому – на поверхности легируемого сплава происходит образование карбидного слоя. При этом зарождение карбидного слоя происходит непосредственно на поверхности легируемого сплава и не сопровождается фазовыми превращениями в его матрице.
4. Если диффузионный поток углерода меньше стехиометрически необходимого – на поверхности легируемого сплава происходит $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение. При этом зарождение карбидного слоя происходит преимущественно в зоне, затронутой превращением, и при условии приближения плотности диффузионных потоков к стехиометрически необходимой – завершается образованием карбидного слоя.

5. Если диффузионный поток углерода намного меньше стехиометрически необходимого – происходит обычное диффузионное насыщение легируемого сплава хромом.

6. При адекватной плотности встречных диффузионных потоков хрома и углерода образование карбидного слоя на поверхности легируемого сплава является самоорганизующимся затухающим процессом, а сформировавшийся слой – термодинамически равновесным.

7. Причиной образования неоднородных по составу карбидных слоев типа $(Cr_xFe_y)_{23}C_6$, $(Cr_xFe_y)_7C_3$, является не механизм их формирования, а недостаточный химический потенциал хрома на границе раздела: карбидный слой – насыщающая среда.

Литература

1. Колотыркин Я.М., Заец И.И., Зайцев И.Д. и др. Открытие, диплом №368 от 13 июля 1989 г. // Б.И. 1990. №4. С. 3.

2. Товажнянский Л.Л., Чуняев О.Н., Асриян А.А. Новое термическое оборудование для технологии ДКПЛ // Физико-химическая механика материалов. – Львов. – 2004. – №4, Т.2.

3. Товажнянский Л.Л. Чуняева Л.О., Чуняев О.Н. Патент США №60/353,626 Counter-rotating tunnel furnace // Заявл. 31.01.2002.

4. Чуняева Л.О., Заец И.И., Чуняев О.Н. Патент США №60/353,542 Production line and method for continuous Diffusion Surface Alloying and Diffusion Carbide Surface Alloying // Заявл. 31.01.2002.

5. Чуняева Л.О. Колотыркин Я.М., Ткач Г.А., Новаковский В.М. Состав для комплексного диффузионного насыщения стальных изделий // А.с. N1686032 СССР Заявл. 20.06.1989; Оpubл. 22.06.1991.

6. Чуняева Л.О. Заец И.И., Ткач Г.А. Method and composition for diffusion alloying of ferrous materials // Пат. 6197436 В1 США, МКИ С 23 С 16/30 Заявл. 07.05.1998; Оpubл. 06.03.2001.

7. Дубинин Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов. – М.: Машиностроение, 1964. – 451 с.

8. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – М.: Машиностроение, 1965. – 389 с.

9. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.

10. Чуняева Л.О., Новаковский В.М. Теоретическая оценка возможности смыкания карбидной фазы в поверхностных слоях диффузионно-хромируемой стали // Защита металлов. – М., 1992. – Т.28, № 6.

11. Чуняева Л.О. Кинетика насыщения углеродистых сталей карбидом хрома // Защита металлов. – М., 2001. – Т.37, № 1.

12. Чуняева Л.О. Отличительные особенности математического описания процесса противокоррозионного легирования карбидообразователями // Вестник ХГПУ – Харьков, 1999. – Вып.28.

13. Мельник П.И. Диффузионное насыщение железа и твердофазные превращения в сплавах. – М.: Металлургия, 1993. – 128 с.

14. Бабич С.Г. Коррозионно-электрохимические свойства карбидов и нитрида хрома и их влияние в качестве избыточных фаз на коррозионное поведение нержавеющей

щих сталей. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1988. 24с.

15. Чуняев О.Н. Массоперенос при химико-термической обработке железоуглеродистых сплавов с использованием хлоридных активаторов в камерных печах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Харьков, НТУ «ХПИ», 2006. 20с.

16. Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах. – М.: Машиностроение, 1979.– 225 с.

17. Металлизация сталей и сплавов в вакууме / Е.П. Пономаренко, А.И. Плышевский, В.К. Супрунчук, Ю.К. Белов / Под. ред. Е.П. Пономаренко.–К.: Техніка, 1974.– 296 с.

18. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л., ЧУНЯЄВ О.М., ЧУНЯЄВА Л.О. Термодинаміка процесу дифузійного карбідного поверхневого легування. // Фізико-хімічна механіка матеріалів – Львів, 2006. №5, С. 568–573.

19. Мельник П.И. Технология защитных покрытий.– К.: Техника, 1978.– 151 с.

20. Ч.Пул, Ф.Оуэнс. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2005.– 336 с.

21. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика железоуглеродных сплавов. – М.: Металлургия, 1972.– 328 с.

22. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. 5-е изд. – М.: Металлургия, 1983.– 527 с.

23. Раузин Я.Р. Термическая обработка хромистой стали. 4-е изд. – М.: Машиностроение, 1978.– 277 с.

24. Мизин В.Г., Чирков Н.А, Игнатьев В.С., Ахманаев С.И., Поволоцкий В.Д. Ферросплавы. Справочник. – М.: Металлургия, 1992.– 415 с.

25. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988.– 784 с.

26. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов: Справочник. – Челябинск: Металлургия, 1988.– 320 с.

27. Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В. Термодинамические свойства карбидов. – К.: Наукова думка, 1973.– 277 с.

28. Косолапова Т.Я. Карбиды. – М.: Металлургия, 1968.– 300 с.

29. Салли А. Хром: пер. с англ. – М.: Металлургия, 1958.– 291 с.

УДК 620.193.01

ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л., ЧУНЯЄВ О.М., ЗАЄЦЬ І.І., ЧУНЯЄВА Л.О.

НАНОТЕХНОЛОГІЇ В ХІМІКО-ТЕРМІЧНІЙ ОБРОБЦІ ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВІВ

В роботі досліджені фізичні механізми поверхневого легування залізовуглецевих сплавів хромом. Доведено, що за умов адекватної щільності зустрічних дифузійних потоків хрому та вуглецю, формування карбідного шару йде шляхом самозборки.