

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Чуняєв Олег Миколайович

УДК 620.193.01

**МАСОПЕРЕНОС ПРИ ХІМІКО-ТЕРМІЧНІЙ ОБРОБЦІ
ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВІВ З ВИКОРИСТАННЯМ
ХЛОРИДНИХ АКТИВАТОРІВ В КАМЕРНИХ ПЕЧАХ**

Спеціальність 05.17.08 – Процеси та обладнання хімічної технології

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків 2006

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі інтегрованих технологій, процесів та апаратів Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, Міністерство освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник:– доктор технічних наук, професор
Товажнянський Леонід Леонідович
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
ректор НТУ “ХПІ”

Офіційні опоненти:– доктор технічних наук, с.н.с.
Трошенькін Борис Олександрович
Інститут проблем машинобудування
ім. А.М. Підгорного НАН України,
провідний науковий співробітник, м. Харків

- кандидат технічних наук, с.н.с.
Панасенко Володимир Олексійович
Державний науково-дослідний і проектний
інститут основної хімії (НІОХІМ), начальник
науково-технічного відділу, м. Харків

Провідна установа:– Сумський технічний університет,
Міністерство освіти і науки України, м. Суми

Захист відбудеться: “28” вересня 2006 р. о 10 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.05 у Харківському національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “25” серпня 2006 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Тимченко В. К.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним із ефективних методів підвищення стійкості в агресивних середовищах та зносостійкості залізвуглецевих сплавів є хіміко-термічна обробка (ХТО). До найбільш перспективних видів ХТО залізвуглецевих сплавів належить технологія дифузійного карбідного поверхневого легування (ДКПЛ). Фундаментальна відмінність технології – утворення щільної карбідної фази на поверхні металу активними карбідоутворюючими елементами, такими як хром, титан, тантал. Фізико-хімічні властивості карбідної фази забезпечують комплексну стійкість до корозійно-механічного зносу при мінімальній витраті елементів для легування. Високу економічну ефективність технології ДКПЛ на цей час знижують недостатні знання про хімізм процесу, які не дозволяють адекватно описати зміни хімічного складу насичуючої суміші в процесі довгострокового циклічного використання. При підвищенні кратності використання шихти ефективність коректувань, що проводяться за існуючими методиками, поступово знижується. Через нерозкритість механізму масопереносу, що відбувається при ДКПЛ, не завжди вдається правильно визначити стадію, що його лімітує, тому свідоме керування процесом в промислових умовах, тобто вибір оптимальних компонентів насичуючих сумішей, активаторів, розрахунок їх вмісту та режиму термічної обробки, були неможливими.

Вищенаведене визначило актуальність напрямку досліджень, сутність яких полягає в дослідженні механізму масопереносу при ДКПЛ шляхом теоретичного розрахунку термодинамічної вірогідності і послідовності хімічних процесів, що протікають під час легування, врахування змін фазового складу системи під час хіміко-термічної обробки, і наступної експериментальної перевірки адекватності запропонованого механізму масопереносу. На підставі адекватного механізму масопереносу – встановлення стадій, що лімітують процес легування, та оптимізація процесу ДКПЛ для промислового використання.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі інтегрованих технологій, процесів та апаратів Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” у рамках держбюджетної теми: “Теоретичне дослідження впливу каталізаторів на підвищення потужності дифузійного джерела шихти” (ДР №0103U001520), де здобувач був виконавцем окремих розділів, та госпдоговірної роботи: “Здійснення дифузійного карбідного поверхневого легування (ДКПЛ) для деталей ДП “ЗіМ” з легованої сталі та висококоміцного чавуну” з (ДП “Завод ім. Малишева” м. Харків), де здобувач був відповідальним виконавцем.

Мета і задачі дослідження. Метою дослідження було визначення механізму масопереносу при дифузійному карбідному поверхневому легуванні та технологічне удосконалення цього процесу для промислового використання.

Для досягнення цієї мети вирішувались наступні задачі:

- дослідити хімізм процесу ДКПЛ з урахуванням побічних хімічних реакцій і циклічності використання насичуючої суміші;
- скласти повну кінетичну схему ДКПЛ на підставі системного термодинамічного аналізу хімічних процесів та змін фазового складу системи під час хіміко-термічної обробки;
- визначити механізм масопереносу при ДКПЛ і стадії, що його лімітують;
- на підставі досліджених механізму масопереносу і стадій, що лімітують інтенсивність легування, оптимізувати склади шихти і вибір її компонентів для проведення ДКПЛ залізвуглецевих сплавів;
- експериментально перевірити адекватність механізму масопереносу і запропонованих методів оптимізації складів шихти і вибору її компонентів.

Об'єкт дослідження – процеси масопереносу, що протікають при дифузійному карбідному поверхневому легуванні залізвуглецевих сплавів в насичуючих порошкових сумішах карбідоутворювачів або їх феросплавів, оксиду алюмінію і хлористого амонію.

Предмет дослідження – закономірності масопереносу при дифузійному карбідному поверхневому легуванні залізвуглецевих сплавів, та стадії, що лімітують цей процес.

Методи дослідження. При дослідженні інтенсивності масопереносу на зразках залізвуглецевих сплавів використовувались сучасні методи фізико-хімічного та металографічного аналізу – атомно-адсорбційна спектрометрія, растрова електронна мікроскопія, рентгеноспектральний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше системно вивчено механізм масопереносу при дифузійному карбідному поверхневому легуванні залізвуглецевих сплавів в насичуючих порошкових сумішах карбідоутворювачів або їх феросплавів, оксиду алюмінію і хлористого амонію, а саме:

- описано роль елементів-домішок в насичуючих компонентах шихти, і вплив побічних хімічних реакцій на кінетику і результати поверхневого легування;

- на базі термодинамічного аналізу хімічних процесів та аналізу змін фазового складу системи, під час хіміко-термічної обробки, встановлено механізм та розроблено комплексну схему масопереносу при дифузійному карбідному поверхневому легуванні;

- по результатам проведеного аналізу дифузійне карбідне поверхнєве легування в сумішах, що активуються NH_4Cl , протікає по змішаному газово-рідинному механізму, причому результати легування здебільшого визначаються саме кількістю і складом рідкої фази – хлоридів CrCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 ;

- визначені головні стадії, що лімітують процес легування, які залежать від хімічного складу всіх компонентів системи і головних технологічних параметрів, а також причини переходу контролю від однієї стадії процесу до іншої;

- обґрунтовано мінімум інтенсивності масопереносу (активності шихти), що спостерігався багатьма дослідниками під час підвищення концентрації активатора (NH_4Cl), і запропонована методика непрямого вимірювання активності і складу газової фази, при поверхневому легуванні, по розподілу насичуючого елемента в дифузійному шарі на залізвуглецевих сплавах.

Практичне значення одержаних результатів полягає в наступному:

- на підставі визначення механізму масопереносу та лімітуючих стадій процесу дифузійного карбідного поверхневого легування розроблено нову методику коректування шихт;

- за даними дисертаційної роботи розроблено модернізовану лінію ДКПЛ напівбезперервної дії;

- на підставі знань щодо механізму масопереносу та лімітуючих стадій процесу ДКПЛ удосконалено режими хіміко-термічної обробки і розроблено нове енергозберігаюче термічне обладнання;

- на підприємстві Хіммашсервіс м. Суми проведені промислові корозійні іспити партії робочих колес насосів НХ72/20, захищених за розробленою методикою, які показали підвищення строку служби в 7 разів, у порівнянні з незахищеними робочими колесами із нержавіючих сталей.

Особистий внесок здобувача. Всі головні результати дисертації, що виносяться на захист, отримані здобувачем самостійно. А саме: проведення системного термодинамічного аналізу процесу ДКПЛ, дослідження і визначення механізму масопереносу при ДКПЛ залізвуглецевих сплавів, розробці нової методики коректування шихт та методики непрямого вимірювання активності і складу газової фази при поверхневому легуванні по розподілу насичуючого елемента в дифузійному шарі на залізвуглецевих сплавах, проведенні експериментальної перевірки адекватності визначеного механізму масопереносу і методики коректування шихт, підготовці вихідних даних та участь в розробці модернізованої лінії ДКПЛ і протиточної тунельної печі.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації доповідалися і обговорювалися на міжнародних науково-практичних конференціях: “Інтегровані

технології та енергозбереження” ITE – (м. Алушта 2003р., 2004р.), XI-XIII –ій Міжнародних науково-практичних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” – (м. Харків, 2002р., 2003р., 2005р.), “Корозія 2002”, “Корозія 2004” (м. Львів, 2002р., 2004р.), на конференції-виставці “Heat Treatment 2002” (Індіанapolis, Індіана США 2002р.) на науково-технічних семінарах кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів – Харків, НТУ “ХП” 2002 – 2005рр.

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 9 статей, з них 9 у спеціалізованих фахових виданнях ВАК України.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків та 5 додатків. Повний обсяг дисертації складає 165 сторінок, з них 23 ілюстрації по тексту, 1 ілюстрація на 1 сторінці; 21 таблиць по тексту; 5 додатків на 26 сторінках; 101 найменування використаних літературних джерел на 9 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У *вступі* обґрунтовано актуальність роботи, показано її зв'язок із науковими програмами, визначено методи й задачі дослідження, сформульовано наукову новизну і практичне значення роботи, дано інформацію стосовно її основних результатів, впровадження та публікацій.

У *першому розділі* проведено аналітичний огляд теоретичних і експериментальних досліджень технологій поверхневого легування, та впливу параметрів процесу хіміко-термічної обробки металів у порошкових насичуючих сумішах на результати легування. Характерною особливістю відомих теоретичних і дослідницьких робіт є розгляд окремої стадії масопереносу в багатостадійному процесі поверхневого легування. У загально відомих роботах досліджували процеси дифузії легуючого елемента в матрицю сплаву і хімічні процеси в дифузійному шарі. Знаходяться лише окремі формальні відомості про стадії генерації активних атомів або сполук легуючого елемента, процесу дифузійного масопереносу в активному газі, стадіях адсорбції та десорбції хімічних сполук активного газу поверхнею “інертного” компонента.

В опублікованих аналізах хімізму процесу поверхневого легування обмежувались реакціями між елементами і сполуками, присутніми у великих концентраціях, відокремлюючи лише кілька провідних. Вплив домішок, що знаходяться в усіх компонентах системи, враховувався лише для металу, який підлягав легуванню. Швидке виснаження насичуючих сумішей, погіршення відтворюваності результатів легування при циклічному використанні шихти свідчить про суттєву роль домішок в усіх її компонентах.

При поверхневому легуванні залізовуглецевих сплавів хромом та карбідами хрому роль провідного газу-носія більшістю авторів надається дихлориду хрому CrCl_2 , проте при звичайних режимах легування 950–1200 °С ця сполука є розплавом, з високою пружністю пари лише при температурі вище 1100 °С.

Визначено, що дослідження впливу хімічного складу шихти проводились вибірково. Це було пов'язано із складністю оцінки взаємного впливу окремих компонентів в такій багатоваріантній системі, а також із важкістю визначення хімічної кінетики процесу експериментальним методом. Встановлено, що опубліковані роботи під час містять протилежні результати, недостатньо вивчена кінетика процесу.

На підставі аналізу літератури сформульовані задачі дослідження.

У *другому розділі* описані методики підготовки зразків шихти та залізовуглецевих сплавів, традиційна методика хіміко-термічної обробки в камерних печах, які були використані при експериментальній перевірці адекватності запропонованого механізму масопереносу і нового методу коректування шихти.

Головна увага в другому розділі приділена обранню та обґрунтуванню оптимальної методики термодинамічного аналізу, для чого були систематизовані та

розділені по схожих групах хімічні процеси, що протікають при ДКПЛ залізовуглецевих сплавів, а саме:

- реакції хлорування – головні реакції, що активують насичуючу суміш і протікають за участю HCl , Cl_2 , та нестійких хлоридів;
- реакції окислення – головні реакції пасивації насичуючої суміші, протікають за участю кисню повітря та водяної пари;
- обмінні реакції між хлоридами;
- реакції відновлення оксидів і хлоридів активними металами, та воднем;
- реакції нітридоутворення, що протікають за рахунок азоту повітря та азоту, який виділяється під час розкладання NH_4Cl і комплексних аміакатів;
- реакції прямого та обмінного карбідоутворення, які безпосередньо відповідають за формування захисних карбідних шарів.

У зв'язку з великою кількістю паралельних у часі хімічних процесів та відсутністю довідкових даних, для точних термодинамічних розрахунків, було обрано ентропійну методику визначення ізобарно-ізотермічного потенціалу. Відповідно до неї ΔG_T^0 знаходили як:

$$\Delta G_{T\text{реакції}}^0 = \sum_{i=1}^n \Delta G_{T\text{прод}}^0 - \sum_{i=1}^n \Delta G_{T\text{вих}}^0, \quad (1)$$

$$\Delta G_{T\text{прод,вих}}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0, \quad (2)$$

де $\Delta G_{T\text{реакції}}^0$ – енергія Гіббса реакції при температурі T ; $\Delta G_{T\text{прод}}^0$ – енергія Гіббса утворення продуктів реакції при температурі T ; $\Delta G_{T\text{вих}}^0$ – енергія Гіббса утворення вихідних сполук при температурі T ; ΔH_{298}^0 – теплота утворення сполуки в стандартних умовах, ΔS_{298}^0 – ентропія сполуки в стандартних умовах.

Значення ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , ΔG_{298}^0 знаходили по відповідним довідникам. Ентропії сполук, які не були наведені у довідниках, знаходили по формулі

$$\Delta S_{298}^0 = \frac{\Delta H_{298}^0 - \Delta G_{298}^0}{298}. \quad (3)$$

З метою спрощення порівняння результатів розраховували відносну енергію Гіббса відповідно до 1 молю металу, що вступає в хімічну реакцію, незалежно від того, знаходиться він у металічному стані або у вигляді хімічної сполуки.

Висока робоча температура процесу ДКПЛ створює умови для протікання реакцій за участю не тільки вищих, а й нижчих (субхлоридів), таких як AlCl , SiCl_2 , SiCl , CrCl , FeCl , а також хлориду хрому IV CrCl_4 , проте термодинамічний розрахунок цих процесів ускладнений через нестачу довідкових даних. Тому в цій роботі розглянуто лише реакції, що протікають за участю насичених хлоридів алюмінію, кремнію, ді- і трихлоридів хрому та заліза. Приблизна оцінка реакційної спроможності субхлоридів та їх вплив на хімічні процеси робилися на підставі віднової активності металів, що їх утворюють, і ступеня насичення хлором. Таким чином, по реакційній спроможності субхлориди можна розкласти в ряд: AlCl , SiCl , CrCl , FeCl , SiCl_2 , CrCl_4 .

Температури для розрахунку ΔG_{298}^0 обрано з урахуванням найбільш важливих реакцій і фазових переходів в досліджуваній системі: 611 К – температура повного розкладання NH_4Cl , 950 К – температура розплавлення FeCl_2 , 1088 К – температура розплавлення CrCl_2 , 1218 К – температура сублимації CrCl_3 , 1273 К – типова температура ізотермічної витримки при активації суміші і легуванні виробів.

Наведена методика розрахунку режиму термічної обробки, яка ґрунтується на виконанні вимог по рівномірності температурного поля в контейнері, при збереженні високої швидкості процесу. Головними стадіями термічної обробки що потрібно обробувати є наступні:

- нагрів від початкової температури до температури, при якій активатор набуває необхідної хімічної активності;

- нагрів в інтервалі протікання головних реакцій активації шихти;
- нагрів активованої садки до заданої температури легування;

При перевірці результатів термодинамічного аналізу процесу ДКПЛ і запропонованого механізму масопереносу використовували 3 види хлоридних активаторів: NH_4Cl , CrCl_2 , CrCl_3 . Для цих активаторів притаманні різні температурні інтервали активації шихти та неоднакова швидкість вступу в масообмін. Тому для кожного з них були визначені температурні інтервали активації та допустимі перепади температури в контейнері в обраних інтервалах: для NH_4Cl 210–338 °С і $\Delta T_{\text{доп}} = 30$ °С, для CrCl_2 815–990 °С і $\Delta T_{\text{доп}} = 20$ °С, для CrCl_3 945–1000 °С і $\Delta T_{\text{доп}} = 10$ °С. Показано, що решта етапів нагріву може проводитися з допустимим перепадом температур в контейнері $\Delta T_{\text{доп}} = 50$ °С, за винятком етапу вирівнювання температури з моменту досягання температури ізотермічної витримки, для якого $\Delta T_{\text{доп}} = 10$ °С.

Виходячи з наведених вимог обраховували режим нагріву пічі з використанням двох методик розрахунку для печей з переважним теплообміном випромінюванням:

- розрахунок режиму нагріву при постійній температурі пічі;
- розрахунок режиму нагріву при постійному тепловому потоці, який знаходили на підставі дозволеного перепаду температури в контейнері.

Метод розрахунку для кожного етапу нагріву наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Метод розрахунку режиму нагріву, задані інтервали температур, і дозволені перепади температур в контейнері при хіміко-термічній обробці

Вид заправки (по активатору)	Етапи нагріву			
	1	2	3	4
NH_4Cl	20–210 °С $T_{\text{печи}} = \text{const} = 300$ °С $\Delta T_{\text{доп}} = 50$ °С	210–338 °С $Q = \text{const}$ $\Delta T_{\text{доп}} = 30$ °С	338–990 °С $Q = \text{const}$ $\Delta T_{\text{доп}} = 50$ °С	990–1000 °С $T_{\text{печи}} = \text{const} = 1000$ °С $\Delta T_{\text{доп}} = 10$ °С
CrCl_2	20–130 °С $T_{\text{печи}} = \text{const} = 300$ °С $\Delta T_{\text{доп}} = 50$ °С	130–815 °С $Q = \text{const}$ $\Delta T_{\text{доп}} = 50$ °С	815–990 °С $Q = \text{const}$ $\Delta T_{\text{доп}} = 20$ °С	990–1000 °С $T_{\text{печи}} = \text{const} = 1000$ °С $\Delta T_{\text{доп}} = 10$ °С
CrCl_3	20–130 °С $T_{\text{печи}} = \text{const} = 300$ °С $\Delta T_{\text{доп}} = 50$ °С	130–945 °С $Q = \text{const}$ $\Delta T_{\text{доп}} = 50$ °С	945–1000 °С $Q = \text{const}$ $\Delta T_{\text{доп}} = 10$ °С	—

По наведеним методикам знаходили необхідні параметри нагріву на всіх його етапах. Результати розрахунку для садок, в яких активатором був NH_4Cl , наведені на мал. 1.

Мал. 1. Режим нагріву загрузок, з активатором NH_4Cl .

У *третьому розділі* наведено результати системного термодинамічного аналізу хімічних процесів під час поверхневого хромування і ДКПЛ. Результати аналізу дозволили встановити побічні хімічні процеси і вплив елементів-домішок, які грають важливу роль в активації і пасивації (отруєнні) шихт, а саме:

– відновні домішки Si і Al, що є у ферохромі та утворюють при хлоруванні SiCl_4 , AlCl_3 , як видно із таблиці 2, справляють сильний позитивний вплив на строк служби насичуючої суміші і результати легування, завдяки розкисленню металевих поверхонь і непрямому хлоруванню оксидів хрому та заліза;

Таблиця 2

Реакції, що ілюструють вплив відновних домішок Si і Al на хімізм ДКПЛ

Хімічна реакція	ΔG°_T реакції при температурі T
-----------------	--

	298	611	950	1088	1218	1273
$2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$	-351,5	-281,2	-205,1	-174,1	-145	-132,6
$Si + 4HCl \rightarrow SiCl_4 + 2H_2$	-179,9	-105,9	-25,7	7	37,8	50,8
$2FeO + SiCl_4 \rightarrow 2FeCl_2 + SiO_2$	-208,4	-193,6	-177,7	-171,2	-165	-162,4
$2CrO + SiCl_4 \rightarrow 2CrCl_2 + SiO_2$	-189,2	-170,6	-150,4	-142,1	-134,4	-131,1
$2Cr_2O_3 + 3SiCl_4 \rightarrow 4CrCl_3 + 3SiO_2$	-176,5	-149,5	-120,3	-108,4	-97,2	-92,4
$2Fe_2O_3 + 3SiCl_4 \rightarrow 4FeCl_3 + 3SiO_2$	-47,9	-35,5	-22	-16,6	-11,4	-9,2
$3FeO + 2AlCl_3 \rightarrow 3FeCl_2 + Al_2O_3$	-163,1	-154,1	-144,3	-140,3	-136,5	-135
$3CrO + 2AlCl_3 \rightarrow 3CrCl_2 + Al_2O_3$	-143,9	-131	-117	-111,3	-105,9	-103,7
$Cr_2O_3 + 2AlCl_3 \rightarrow 2CrCl_3 + Al_2O_3$	-108,5	-90,1	-70,2	-62,1	-54,5	-51,2

– гідроліз і окислення хлоридів $FeCl_2$ і $CrCl_2$ на стадіях нагріву і при зберіганні насичуючої суміші протікає значно слабше, ніж $CrCl_3$ і $FeCl_3$ (табл. 3), тому для довгострокового циклічного використання сумішей доцільно введення мінімально-необхідної кількості активатора, що підвищить вихід ненасичених хлоридів;

Таблиця 3

Сумарні реакції гідролізу хлоридів Fe і Cr

Хімічна реакція	ΔG_T^0 реакції при температурі T					
	298	611	950	1088	1218	1273
$2FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6HCl$	-117	-163,2	-213,2	-233,6	-252,8	-260,9
$2CrCl_3 + 3H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 6HCl$	11,6	-49,2	-115	-141,8	-167	-177,7
$CrCl_2 + H_2O \rightarrow CrO + 2HCl$	79,3	38,1	-6,5	-24,6	-41,7	-49
$FeCl_2 + H_2O \rightarrow FeO + 2HCl$	98,5	61,2	20,8	4,4	-11,1	-17,6

– при циклічному використанні шихти частка $CrCl_2$ в хлоридній масі буде поступово збільшуватись, оскільки він є продуктом головних обмінних реакцій (табл. 4), має найменшу пружність парів, і один з самих стійких при зберіганні. Це необхідно враховувати при коректуванні шихти і визначенні провідного фізико-хімічного механізму легування при кожному конкретному циклі ХТО;

– в заключній стадії процесу легування і, особливо, при охолодженні, металеві поверхні азотуються (табл. 5). Для послаблення азотування необхідно зменшувати термін охолодження контейнеру, термін ізотермічної витримки, та пригнічувати реакції, які призводять до зменшення об'єму газів під час процесу;

Таблиця 4

Головні реакції, що протікають при ДКПЛ, продуктом яких є $CrCl_2$

Хімічна реакція	ΔG_T^0 реакції при температурі T					
	298	611	950	1088	1218	1273
$Cr + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2$	-166,1	-119,0	-68,1	-47,3	-27,8	-19,5
$Cr + 2CrCl_3 \rightarrow 3CrCl_2$	-100,9	-124,6	-150,3	-160,8	-170,7	-174,8
$Cr_4C + 8CrCl_3 \rightarrow 12CrCl_2 + C$	-93,3	-117,2	-143	-153,5	-163,4	-167,6
$Cr + 2FeCl_3 \rightarrow CrCl_2 + 2FeCl_2$	-299,1	-318,2	-338,9	-347,3	-355,3	-358,6
$Cr_4C + 8FeCl_3 \rightarrow 4CrCl_2 + 8FeCl_2 + C$	-291,5	-310,7	-331,6	-340	-348	-351,4
$Cr + FeCl_2 \rightarrow CrCl_2 + Fe$	-52,9	-52,8	-52,7	-52,6	-52,6	-52,6

Таблиця 5

Реакції азотування металевих поверхонь, що можуть протікати при ДКПЛ

Хімічна реакція	ΔG_T^0 реакції при температурі T
-----------------	--

	298	611	950	1088	1218	1273
$4\text{Cr} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{N}$	-42,6	-35,2	-27,3	-24,0	-21,0	-19,7
$2\text{Cr} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{CrN}$	-91,6	-68,7	-43,9	-33,8	-24,3	-20,3
$8\text{Fe} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_4\text{N}$	1,8	5,0	8,4	9,8	11,1	11,6
$2\text{Al} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{AlN}$	-292,8	-256,7	-217,5	-201,6	-186,6	-180,2

– вуглець сплаву, що підлягає легуванню, полегшує проходження реакцій відновлення хрому на залізі за участю CrCl_2 і CrCl_3 – головних реакцій легування, наведених в таблиці 6.

Таблиця 6

Головні реакції, що відповідають за хемосорбцію хрому при ДКПЛ

Хімічна реакція	ΔG_T^0 реакції при температурі Т					
	298	611	950	1088	1218	1273
$\text{Fe} + \text{CrCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{Cr}$	52,9	52,8	52,7	52,6	52,6	52,6
$4\text{CrCl}_2 + 4\text{Fe} + \text{C} \rightarrow \text{Cr}_4\text{C} + 4\text{FeCl}_2$	33,4	34,6	35,8	36,3	36,7	36,9
$7\text{CrCl}_2 + 7\text{Fe} + 3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + 7\text{FeCl}_2$	20,6	22,5	24,5	25,4	26,1	26,5
$3\text{CrCl}_2 + 3\text{Fe} + 2\text{C} \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2 + 3\text{FeCl}_2$	11,0	14,9	19,1	20,8	22,4	23,1
$3\text{Fe} + 2\text{CrCl}_3 \rightarrow 3\text{FeCl}_2 + 2\text{Cr}$	19,3	11,2	2,6	-1	-4,3	-5,7
$4\text{CrCl}_3 + 6\text{Fe} + \text{C} \rightarrow \text{Cr}_4\text{C} + 6\text{FeCl}_2$	9,4	-1,4	-13,1	-17,8	-22,3	-24,2
$14\text{CrCl}_3 + 21\text{Fe} + 6\text{C} \rightarrow 2\text{Cr}_7\text{C}_3 + 21\text{FeCl}_2$	-3,4	-13,4	-24,3	-28,7	-32,9	-34,7
$6\text{CrCl}_3 + 9\text{Fe} + 4\text{C} \rightarrow 2\text{Cr}_3\text{C}_2 + 9\text{FeCl}_2$	-13,0	-21,0	-29,7	-33,3	-36,6	-38,0

– відновні, по відношенню до CrCl_2 і CrCl_3 , домішки в сплаві, що підлягає легуванню, наприклад, Si будуть інтенсифікувати осадження хрому на поверхні, яка легується (табл. 7).

Проведений системний термодинамічний аналіз, в якому загалом було обраховано понад 150 хімічних процесів, також показав, що водень, який виділяється при активації шихти, не справляє на неї відновної дії, а Al_2O_3 не може втягуватися в масообмін шляхом хлорування домішками Cl_2 .

Таблиця 7

Реакції легування які можуть протікати за рахунок відновних домішок сплава, що легується

Хімічна реакція	ΔG_T^0 реакції при температурі Т					
	298	611	950	1088	1218	1273
$2\text{Al} + 2\text{CrCl}_3 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 2\text{Cr}$	-152,8	-165	-178,2	-183,6	-188,6	-190,8
$3\text{Si} + 4\text{CrCl}_3 \rightarrow 3\text{SiCl}_4 + 4\text{Cr}$	85	49,1	10,3	-5,5	-20,4	-26,8
$2\text{Al} + 3\text{CrCl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{Cr}$	-102,4	-102,7	-103	-103,1	-103,3	-103,3

У четвертому розділі проведено аналіз фазових переходів хлоридів, що утворюються при ХТО (табл. 8), та розрахунок тиску насичених парів плавких хлоридів в температурному інтервалі легування, наведений на малюнку 2.

Таблиця 8

Фізичні властивості хлоридів, що утворюються при ДКПЛ

Хлорид	Пружність насичених парів мм. рт. ст.	Температура °С
--------	---------------------------------------	----------------

	$\lg p$	ДТ К	плавленн я	кипіння	сублімаці ї
CrCl_2	$27,7 - 13800 T^{-1} - 5,03 \lg T$	1088–1575	815	1302	
CrCl_3	$17,49 - 13950 T^{-1} - 0,73 \lg T - 0,77 \cdot 10^{-3} T$	298–800	947		925–950
CrCl_4				157–182	
FeCl_2	$26,53 - 9475 T^{-1} - 5,23 \lg T$	950–1299	677	1026	
FeCl_3	$55,898 - 10754 T^{-1} - 12,64 \lg T$	298–580	304–309	315–320	
SiCl_4			-68	57	
$\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$			-1–67	145–213	
AlCl_3	$9,66 - 6360 T^{-1} + 3,77 \lg T - 6,12 \cdot 10^{-3} T$	298–453	192		180
MnCl_2	$23,68 - 10606 T^{-1} - 4,33 \lg T$	923–1463	650	1190	

Показано, що при типовій температурі легування 1000 °С дихлорид хрому, вміст якого в усій хлоридній масі є максимальним, переважно знаходиться у рідкій формі. Тому він повинен утворювати шар розплаву на компонентах шихти та виробках, що легуються, або ще й стікати на дно контейнера, у разі завеликої його кількості. На підґрунті системного термодинамічного аналізу, аналізу фазових переходів хлоридів, та розрахунку тиску насичених парів плавких хлоридів CrCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 в температурному інтервалі легування (мал. 2), виведено механізм масопереносу при ДКПЛ вуглецевих сталей в насичуючих порошкових сумішах карбідоутворювачів або їх феросплавів, оксиду алюмінію і хлористого амонію. Показано, що ці процеси протікають по змішаному газово-рідинному механізму, причому результати легування здебільшого визначаються саме кількістю і складом рідкої фази – хлоридів CrCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 . Це вказує на неточність прийнятої класифікації процесів ХТО, яка відносила вище означені процеси до газових. Згідно із отриманими результатами, газовий механізм масопереносу хрому можливий лише за умов гранично високих температур легування (вище 1150 °С), наднизької відновної здатності шихти, або вмісту NH_4Cl , значно більшому, за розповсюджені 2-5%. Схема, що ілюструє виведений механізм масопереносу, наведена на малюнку 3.

Мал. 2. Тиск насиченої пари плавких хлоридів в температурному інтервалі легування

Мал. 3 Схема масопереносу при ДКПЛ залізовуглецевих сплавів

Розкритий механізм масопереносу показав, що процес ДКПЛ протікає по наступних стадіях:

- 1) дифузія Cr з матриці ферохрому до поверхневої фази, і зустрічна дифузія Fe;
- 2) обмінна хімічна реакція Cr з хлоридами FeCl_3 , FeCl_2 , MnCl_2 з утворенням CrCl_3 , CrCl_2 ;
- 3) дифузія CrCl_3 , CrCl_2 через плівку розплаву солей CrCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 до поверхні розділу сіль – газопарова фаза;
- 4) десорбція CrCl_3 і випаровування CrCl_2 ;
- 5) дифузія CrCl_3 і CrCl_2 через газопарову фазу до поверхні розплаву солей CrCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 на виробі, що легується;
- 6) абсорбція CrCl_3 і конденсація CrCl_2 на поверхні розплаву, який знаходиться на виробі, що легується;
- 7) дифузія CrCl_3 , CrCl_2 через плівку розплаву солей CrCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 до поверхні розділу сіль – поверхнева фаза виробу, що легується;

8) обмінна хімічна реакція CrCl_3 , CrCl_2 з Fe, яка виділяє металічний хром на поверхні сплаву, що легується;

9) дифузія Cr з поверхневої фази виробу, що легується, в матрицю і зустрічна дифузія Fe.

Аналіз кінетики масопереносу при ДКПЛ показав, що окрім стадії дифузії Cr з поверхневої фази виробу в матрицю, процес можуть лімітувати стадії:

– дифузії Cr з матриці ферохрому до поверхневої фази;

– дифузії CrCl_3 , CrCl_2 через плівку розплаву солей CrCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 на поверхні ферохрому та сплаву, що легується;

– дифузії солей CrCl_3 , CrCl_2 через поверхневі оксидні плівки Cr_2O_3 , Fe_2O_3 у випадку неповного розкислення металічних поверхонь в процесі нагріву.

На підставі визначених стадій, що можуть лімітувати інтенсивність легування, була розроблена нова методика коректування шихт, яка дозволяє послабити дифузійний супротив стадії дифузії Cr з матриці ферохрому до поверхневої фази, та попереджувати неповне розкислення металічних поверхонь в процесі нагріву. Вона полягає у введенні розкислювачів, наприклад феросілікохрому ФХС48 разом із безазотистим активатором – сіллю CrCl_2 , під час активації шихти та коректувань у процесі циклічного використання. Додатки цих сполук, замість традиційного NH_4Cl , підтримуватимуть належний вміст відновних домішок в шихті (особливо Si), і будуть послаблювати азотування ферохрому через зменшений вміст домішки азоту у газовій фазі.

У *п'ятому* розділі наведено результати експериментальної перевірки адекватності виведеного механізму масопереносу та запропонованої методики коректування шихти, а також промислової перевірки партії крильчаток насосів типу НХ72/20, захищених в шихті яка коректувалась по запропонованій методиці.

З метою експериментальної перевірки адекватності газоповерхневого механізму масопереносу і можливості утворення плівки розплаву солей CrCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 при дифузійному хромуванні в порошках і ДКПЛ була поставлена серія опитів, в яких у якості активаторів використовували окремо CrCl_2 , CrCl_3 , і NH_4Cl . Активатори вводили еквімолярно по хлору, при цьому частка NH_4Cl змінювалась від 2 до 10 % з кроком 1 %, CrCl_2 від 2,28 до 11,4 % з кроком 1,14 %, і частка CrCl_3 , від 2 до 10 % з кроком 1 %. Інтенсивність масопереносу, яка вимірювалась по поверхневій концентрації хрому і глибині легованого шару на армко-залізі (мал. 3,4), в досліджених сумішах змінювалась наступним чином:

– в сумішах які активізували CrCl_2 , в ході підвищення концентрації активатора інтенсивність масопереносу монотонно зменшувалась до відмітки 7,98 % (7% по NH_4Cl), після чого стабілізувалась через стікання надлишку розплаву солі на дно контейнера;

– в сумішах які активізували CrCl_3 , в ході підвищення концентрації активатора до 8% (8% по NH_4Cl) інтенсивність масопереносу монотонно збільшувалась, після чого її приріст послаблювався, у зв'язку з наближенням до гранично досяжної концентрації CrCl_3 в газовій фазі в процесі легування;

– в сумішах, які активізували NH_4Cl , інтенсивність масопереносу зменшується, подібно до сумішей з CrCl_2 , до концентрації активатора 5 %, проходячи при цій концентрації через мінімум, а далі монотонно збільшується з поступовим наближенням до значень, характерних для сумішей з CrCl_3 .

Результати експерименту засвідчили, що при активізуванні досліджених насичуючих сумішей з використанням NH_4Cl , в усьому інтервалі розглянутих (і розповсюджених на практиці) концентрацій 2-10 %, в них утворюється достатньо плавких хлоридів CrCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 , щоб створити суцільну плівку розплаву на металічних поверхнях, яка впливає на інтенсивність масопереносу. Навіть при введенні 8-10 % NH_4Cl в шихту, концентрація хрому на поверхні дифузійного шару на 5 %, а глибина шару на 20 % менше, ніж ті самі величини на зразках, які були захищені в шихті, котру активізували CrCl_3 . При цьому в діапазоні порівняно малих концентрацій 2-5 %

NH_4Cl , майже уся хлоридна маса перетворюється на CrCl_2 і FeCl_2 , про що свідчать малі розбіжності інтенсивності масопереносу між сумішами, які активізували NH_4Cl і чистим CrCl_2 .

Проведений експеримент доводить адекватність запропонованого газово-рідинного механізму масопереносу і утворення шару розплаву хлоридів CrCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 на поверхнях виробу, що легується, і легуючого компоненту який містить хром, в насичуючих сумішах, які активізують NH_4Cl . Експериментально також показано, що легування у вказаних сумішах, у вигляді винятку, може протікати по газовому механізму у випадку особливо низької відновлюваної здатності шихти, концентрації NH_4Cl більше 10 %, або якщо суміш активізується CrCl_3 .

Експеримент показав, що використання CrCl_3 в якості активатора технологічно складно – сіль надзвичайно гігроскопічна і підлягає гідролізу на повітрі. Насичуючі суміші з високим вмістом CrCl_3 наслідують цю властивість, що негативно впливає на якість легування і строк служби суміші при її циклічному використанні.

З метою перевірки адекватності запропонованої методики коректування шихти, були проведені порівняльні іспити на двох складах шихти, вміст базових компонентів в яких був ідентичним. Шихту 1 активізували по традиційній методиці – шляхом введення 5 % NH_4Cl , безпосередньо перед першим обжигом, і від 2 до 5 % через кожні п'ять наступних. Починаючи із десятого обжигу, сумісно із каталізатором вводили свіжу базову суміш у кількості 10 % від маси шихти. Шихту 2 активізували по новій запропонованій методиці. Замість 5 % NH_4Cl перед першим обжигом вводили 5,6 % (еквімолярно по хлору) CrCl_2 і 2,5 % ферросілікохрону ФХС48. Наступне коректування шихти проводили шляхом сумісного введення від 1 до 2,5 % CrCl_2 , і від 1 до 2,5 % ферросілікохрону через кожні п'ять обжигів. На відміну від шихти 1, свіжий базовий склад при коректуваннях в шихту 2 не вводили.

Якість легування зразків сталі 45 в досліджуваних сумішах визначали шляхом вимірювання: концентрації хрому в карбідному шарі, концентрації вуглецю в карбідному шарі (по фазовому складу); поверхневої мікротвердості карбідного шару, і потенціалу корозії в 3М розчині NaCl . Контроль мікроструктури зразків проводився на кафедрі фізики металів НТУ "ХП" на растровому електронному мікроскопі з мікроаналізатором РЕММА-101А.

На малюнку 5 наведено фотографія мікрошліфа зразків сталі 45, легованої карбідами хрому (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) в шихті 2, при п'ятому циклі використання, які демонструють типовий приклад структури при високій якості поверхневого легування – концентрація хрому в карбідному шарі 85%; концентрація вуглецю 9,3%; мікротвердість 1760 HV; потенціал корозії в 3М розчині NaCl при 20 °C 0,31В.

Мал. 5. Шліф зразка сталі 45 після легування карбідами хрому (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) по технології ДКПЛ в шихті 2, при п'ятому циклі використання Ч500.

Експериментальна перевірка довела перевагу нової методики активації і коректування шихти, яка полягає в сумісному введенні безазотистих каталізаторів (CrCl_2) і розкислювачів (ферросілікохром ФХС48). Як видно на графіках (мал. 6–8), завдяки запропонованій методиці, відтворюваність результатів легування в межах $\pm 5\%$ відхилення зберігається до 55–60-го циклу використання шихти, у порівнянні з 10 циклами, при використанні традиційної методики, тобто підвищується в 6 разів. Максимальний строк служби шихти підвищується з 25–30 до 100 і більше циклів.

Мал. 6. Зміна концентрації хрому в карбідному шарі на сталі 45 при ДКПЛ в шихтах, які циклічно використовуються і активуються по традиційній (шихта 1) і запропонованій (шихта 2) методикам.

Мал. 7. Зміна мікротвердості карбідного шару на сталі 45 при ДКПЛ в шихтах, які циклічно використовуються і активуються по традиційній (шихта 1) і запропонованій (шихта 2) методикам.

Мал. 8. Зміна концентрації вуглецю в карбідному шарі на сталі 45 при ДКПЛ в шихтах, які циклічно використовуються і активуються по традиційній (шихта 1) і запропонованій (шихта 2) методикам.

У додатках наведено акт промислової перевірки партії крильчаток насосів типу НХ72/20, захищених в шихті, яка коректувалась по запропонованій методиці. Перевірка проводилась на транспортуванні розсолу – розчин NaCl концентрації 10–20 % при температурі 40–60 °C протягом одного року. Під час візуального огляду через рік експлуатації, ушкоджень крильчаток виявлено не було. Крильчатки із нержавіючих сталей, в таких умовах, працюють не більше 2 місяців.

Наведені заключення незалежної лабораторії Bowser-Morner, Inc. для Jamar Venture Corporation (Офіційного представника НТУ “ХП” по маркетингу технології ДКПЛ за межами України, Росії та Германії) про результати випробувань зразків, захищених по технології ДКПЛ, на стійкість в сольовому тумані, стійкість до абразивного зносу, та на стійкість до відшарування карбідного шару при 20% деформації.

ВИСНОВКИ

У дисертації проведено теоретичне дослідження та нове вирішення науково-практичної задачі, яка полягає у проведенні системного термодинамічного аналізу, та аналізу фазових переходів, на підставі яких теоретично виведено і експериментально доведено механізм масопереносу при ДКПЛ. Знання механізму масопереносу дозволило встановити його лімітуючі стадії та розробити нову методику коректування шихт.

1. В роботі проведено системний термодинамічний аналіз хімічних процесів, які протікають при дифузійному карбідному поверхневому легуванні залізобуглецевих сплавів. Результати аналізу дозволили встановити побічні хімічні процеси і вплив елементів-домішок, які відіграють важливу роль в активації і пасивації (отруєнні) насичуючих сумішей.

2. Показано, що відновні домішки Si і Al, що знаходяться у ферохромі та утворюють при хлоруванні SiCl_4 , AlCl_3 , підвищують строк служби насичуючої суміші і відтворюваність легування, завдяки розкисленню металевих поверхонь і непрямому хлоруванню оксидів хрому та заліза.

3. Встановлено, що при циклічному використанні шихти, частка CrCl_2 в хлоридній масі збільшується, оскільки він є продуктом головних обмінних реакцій, має найменшу пружність парів, і один з самих стійких при зберіганні.

4. Відновні, по відношенню до CrCl_2 і CrCl_3 , домішки в сплаві, що легується, наприклад Si, Ti, інтенсифікують хемосорбцію хрому на поверхні, яка підлягає легуванню. Вуглець сплаву, що підлягає легуванню, полегшує проходження реакцій відновлення хрому на залізі за участю CrCl_2 і CrCl_3 – головних реакцій легування. Показано також, що домішки азоту в хромуючому газі викликають попутне азотування чистих металевих поверхонь.

5. На підґрунті термодинамічного аналізу та аналізу фазових переходів хлоридів виведено, що дифузійне карбідне поверхнєве легування відбувається по змішаному газово-рідинному механізмі, причому результати легування здебільшого визначаються саме кількістю і складом рідкої фази – хлоридів CrCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 . Встановлено, що як виняток, в досліджуваних сумішах можливе здійснення газового механізму

масопереносу у випадках гранично високих температур легування (вище 1150 °С), наднизької відновної здатності шихти, вмісту NH_4Cl більшому за 10%, або якщо суміш активізується CrCl_3 .

6. Проведено аналіз стадій, що лімітують процес ДКПЛ, який довів, що окрім стадії дифузії Cr , з поверхневої фази виробу в матрицю, процес можуть лімітувати стадії: дифузії Cr із матриці ферохрому до поверхневої фази; дифузії CrCl_3 , CrCl_2 через плівку розплаву солей CrCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 на поверхні ферохрому та сплаву, що легується; дифузії солей CrCl_3 , CrCl_2 через поверхневі оксидні плівки Cr_2O_3 , Fe_2O_3 у випадку неповного розкислення металічних поверхонь в процесі нагріву.

7. На підставі визначених стадій, що можуть лімітувати інтенсивність легування, була розроблена перспективна методика коректування шихт, яка дозволяє послабити дифузійний супротив стадії дифузії Cr з матриці ферохрому до поверхневої фази, та попереджувати неповне розкислення металічних поверхонь в процесі нагріву. Вона полягає у введенні розкислювачів, наприклад феросілікохрому ФХС48 разом із безазотистим активатором – сіллю CrCl_2 , під час активації шихти та коректувань у процесі циклічного використання.

8. Експериментальна перевірка довела адекватність запропонованого газово-рідинного механізму масопереносу і утворення шару розплаву хлоридів CrCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 на поверхнях виробу, що легується, і легуючого компоненту який містить хром, в насичуючих сумішах, які активізують NH_4Cl . Експеримент також довів перевагу нової методики активації і коректування шихти – завдяки ній відтворюваність результатів легування в межах $\pm 5\%$ відхилення зберігається до 55–60-го циклу використання шихти, у порівнянні з 10 циклами при використанні традиційної методики, тобто підвищується в 6 разів. Максимальний строк служби шихти підвищується з 25–30 до 100 і більше циклів.

9. Промислові корозійні іспити партії робочих колес насосів НХ72/20, захищених за розробленою методикою, показали підвищення строку служби в 7 разів у порівнянні з незахищеними робочими колесами із нержавіючих сталей.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Чуняев О.Н., Чуняева Л.О. Особенности охраны окружающей среды при защите металлов от коррозии. // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”.–2001. – №23.– С.9–12.

Здобувач дослідив вплив найбільш важливих методів антикорозійного захисту металів від корозії на довколишнє середовище, довів екологічну чистоту технології ДКПЛ і підготував публікацію.

2. Чуняева Л.О., Чуняев О.Н. Коррозионно–механические свойства диффузионнолегированных сталей. // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”.–2002. – №9.– Т. 2.– С.117–122.

Здобувач запропонував склади насичуючих сумішей, методику захисту зразків, та обґрунтував перспективність технології ДКПЛ для захисту деталей, що працюють в умовах сульфідного корозійного руйнування.

3. Заец И.И., Чуняева Л.О., Чуняев О.Н. Противокоррозионное карбидное легирование углеродистых сталей – ресурсосберегающий процесс. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів. – 2002.– №3. – Т. 2. – С.483–488.

Здобувач довів максимальний ефект ресурсозбереження, при використанні залізовуглецевих сплавів, захищених по технології ДКПЛ, у порівнянні з об’ємно легованими сплавами та сплавами із гальванічними покриттями.

4. Чуняева Л.О., Чуняев О.Н. Разработка методов контроля поверхностно легированных углеродистых сталей. // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2003. – №3. – С.32–37.

Здобувач приймав участь у розробці методики контролю поверхнево легованих вуглецевих сталей, призначеної для промислового використання.

5. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., ЧУНЯЕВА Л.О., ЧУНЯЕВ О.Н. Проблемы внедрения поверхностного легирования металлических изделий. // "Інтегровані технології та енергозбереження". – Харків. НТУ "ХПІ" – 2003. – №1. – С.112–116.

Здобувач провів аналіз промислових та дослідних методів антикорозійного захисту великогабаритних виробів і листового прокату, і запропонував шляхи підвищення об'ємів випуску листового прокату з високоякісними покриттями.

6. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., ЧУНЯЕВА Л.О., ЧУНЯЕВ О.Н., АСРИЯН А.А., БЫКОВ А.А. Развитие физико-химических аспектов технологии ДКПЛ. // "Інтегровані технології та енергозбереження". – Харків. НТУ "ХПІ" – 2003. – №2. – С.127–131.

Здобувач дослідив хімічний склад і структуру дифузійного шару на сталі 45 після захисту карбідами хрому та титану по технології ДКПЛ.

7. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., ЧУНЯЕВА Л.О., ЧУНЯЕВ О.Н., АСРИЯН А.А., БЫКОВ А.А. Исследование возможности повышения ресурса деталей автоматики за счет обработки по технологии ДКПЛ. // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2003. – №11. – Т.1. – С.137–142.

Здобувач показав можливість підвищити стійкість деталей автоматики до малоциклової втоми, шляхом формування на їх поверхні дифузійно-легованого аустенітного шару.

8. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., ЧУНЯЕВ О.Н., АСРИЯН А.А. Новое термическое оборудование для технологии ДКПЛ. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів. – 2004. – Спец. випуск №4. – Т.2. – С. 588–593.

Здобувач розробив протivotічну тунельну піч нової конструкції і довів високу економічну ефективність її використання на стадії термічної обробки при ДКПЛ.

9. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., ЗАЕЦ И.И., ЧУНЯЕВА Л.О., ЧУНЯЕВ О.Н. Оптимизация процесса ДКПЛ при легировании углеродистых сталей. // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2005. – №27. – Т.1. – С.103–106.

Здобувач провів системний термодинамічний аналіз реакцій, що відбуваються при дифузійному карбідному поверхневому легуванні.

АНОТАЦІЯ

Чунаєв О. М. Масоперенос при хіміко-термічній обробці залізовуглецевих сплавів з використанням хлоридних активаторів в камерних печах. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології. – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, 2006.

Виконано дослідження механізму масопереносу хрому при дифузійному карбідному поверхневому легуванні (ДКПЛ) залізовуглецевих сплавів і дифузійному поверхневому хромуванню в насичуючих порошкових сумішах карбідоутворювачів, або їх феросплавів, оксиду алюмінію і хлористого амонію. Проведено системний термодинамічний аналіз хімічних процесів при ДКПЛ з урахуванням побічних реакцій та впливу домішок в компонентах шихти, а також аналіз фазових переходів хлоридів, які утворюються під час хіміко-термічної обробки (ХТО). На підставі виведеного механізму масопереносу хрому, визначені стадії, що лімітують процес ДКПЛ та запропонована нова методика активації і коректування насичуючих сумішей.

Проведена експериментальна перевірка адекватності газово-рідинного механізму масопереносу при ДКПЛ, яка підтвердила утворення плівки сольового розплаву на металічних поверхнях під час ХТО. Експериментально показано підвищення

відтворюваності результатів легування, та строку служби шихти, завдяки використанню нової методики активації і коректування.

Ключові слова: масоперенос, дифузійно контрольовані хімічні процеси, високотемпературні хімічні процеси, термодинамічний аналіз, печі для хіміко-термічної обробки.

АННОТАЦИЯ

Чуняев О. Н. Массоперенос при химико-термической обработке железоуглеродистых сплавов с использованием хлоридных активаторов в камерных печах. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 – процессы и оборудование химической технологии. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2006.

Исследован механизм массопереноса хрома при диффузионном карбидном поверхностном легировании (ДКПЛ) железоуглеродистых сплавов и диффузионном поверхностном хромировании в насыщающих порошковых смесях карбидообразователей или их ферросплавов, оксида алюминия и хлористого аммония. Установлено, что легирование по указанным технологиям протекает по газовой-жидкостному механизму, причем результаты определяются количеством и составом жидкой фазы. При исследовании механизма массопереноса, проведен системный термодинамический анализ химических процессов при ДКПЛ, с учетом побочных реакций и влияния примесей в компонентах шихты. Определено влияние фазовых переходов хлоридов при химико-термической обработке (ХТО).

На основании выведенного механизма массопереноса хрома, определены стадии, лимитирующие процесс ДКПЛ, и предложена новая методика активирования и корректировки насыщающих смесей, заключающаяся в использовании безазотистых активаторов, например дихлорида хрома, совместно с раскислителями, такими как ферросиликохром.

Проведена экспериментальная проверка адекватности выведенного механизма массопереноса при ДКПЛ, которая подтвердила образование пленки солевого расплава CrCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 на металлических поверхностях во время ХТО и протекание легирования по газовой-жидкостному механизму. Экспериментальная проверка новой методики активации и корректировки шихты показала увеличение воспроизводимости результатов легирования в 5–6 раз при увеличении максимального периода использования шихты в 3–4 раза.

Ключевые слова: массоперенос, диффузионно контролируемые химические процессы, высокотемпературные химические процессы, термодинамический анализ, печи для химико-термической обработки.

ANNOTATION

O.N. Chunyayev. Mass transfer during chemo-thermal treatment of ferro-carbon alloys with use of chloride activators in chamber furnaces. - Manuscript.

A dissertation for the scientific degree of candidate of technical sciences in specialty 05.17.08 – processes and equipment of chemical technology. National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Kharkov, 2006.

The mechanism of mass transfer in the process of diffusion carbide surface alloying (DCSA) and diffusion chromizing of ferroc carbon alloys in saturation mixtures containing

carbide forming elements or their ferroalloys, alumina and ammonia, has been researched. During the research of mass transfer the systematic thermodynamic analyses of the chemical processes in the process of DCSA has been conducted. It took into consideration the by passing reactions and the influence of impurities in the mixture components. The influence of phase transformations of the chlorides during chemo-thermal treatment (CTT) has also been evaluated.

On the bases of found mechanism of chromium mass transfer the stages that limit DCSA process have been identified. The new method of mixture activation and correction has been proposed.

The experimental checkout of the found mechanism of mass transfer in the process of DCSA has been conducted. It approved the formation of the molten salt film containing CrCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 on metal surfaces during CTT and the passage of alloying process according to gas-liquid mechanism. The experimental checkout of the new method of mixture activation and correction showed an increase in repeatability of the alloying results and an increase in the maximum mixture service life.

Key words: mass transfer, diffusion controlled chemical processes, high temperature chemical processes, thermodynamic analyses, furnaces for chemo-thermal treatment.