

На правах рукопису

ЧУНЯЄВА Лідія Омівна

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ДИФУЗІЙНОГО
КАРБІДНОГО ПОВЕРХНЕВОГО ЛЕГУВАННЯ

05.17.14 - хімічний опір матеріалів та захист
від корозії

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дисертація є рукопис.

Робота виконана в Харківському політехнічному інституті

Наукові керівники:

доктор технічних наук, професор Ткач Григорій Анатолійович;
кандидат технічних наук, старший науковий співробітник
Новаковський Вадим Михайлович

Офіційні опоненти:

1. Доктор технічних наук, професор Брагіна Людмила Лазарівна
2. Кандидат технічних наук, професор Шагайденко Віктор
Іванович

Провідна організація Харківське науково-виробниче об'єднання
"Карбонат", м. Харків

Захист відбудеться: ".24." 02. в 11⁰⁰ 1994 р. на засі-
данні спеціалізованої вченої ради К 068.39.03 в Харківському
політехнічному інституті /ЗІ0002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21/
З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Харківського
політехнічного інституту /ЗІ0002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21/

ЛННБ України ім. В. Стефаника



00756731 (Т)

Автореферат розісланий

18.01.94

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради

Якименко Г.Я.

Б ім. В. Стефаника
АН України

Актуальність роботи. Вироби та споруди з металу складають найбільш значну та кошовну частину основних виробничих фондів будь-якої промислово розвинутої країни і їх захист від корозії став важливою проблемою.

В хімічній промисловості втрати металу від корозії у 2,8 рази вище в порівнянні з середніми по всій сфері використання металу, тому для цієї галузі корозійна стійкість або хімічний опір конструкційного матеріалу— одна з найважливіших, що визначає надійність та строк служби технологічного устаткування.

При дефіциті в країні титану, нержавіючих сталей питання розвитку хімічного машинобудування можуть бути вирішені тільки при використанні нових, сучасних технологій. Одна з них— технологія дифузійного карбідного поверхневого легування /ДКПЛ/ вуглецевих сталей. Проте, впровадженню технології ДКПЛ заважає відсутність ряду зв'язаних з удосконаленням процесу досліджень. Тому актуальними є дослідження по моделюванню технологічного процесу ДКПЛ з метою впровадження його на промисловій лінії.

Мета роботи. Розроблення фізико-хімічної та математичної моделі взаємодії між власним вуглецем чорного металу, який легуємо, та насичуючим карбідоутворювачем, придатної як для фунда-ментального дослідження механізму формування покривної карбідної фази, так і для технологічних розрахунків, та регулювання процесу ДКПЛ на промисловій лінії.

Методи дослідження. Теоретичною та методологічною основою досліджень стали розробки вітчизняних та зарубіжних учених по вивченню механізму дифузії в процесі хіміко-термічної обробки /ХТО/ та взаємодії насичуючих елементів з робочим середовищем. Застосовані методи теорії кінетики хімічних реакцій, математичне моделювання, а також мікрорентгеноспектральний, фрактографічний, фазовий, металографічний методи аналізу.

Наукова новизна. Уперше проведено систематичний фізико-хімічний аналіз процесу;

- виділені стадії, які мають опір не дифузійного типу;
- виведена та вирішена методом кінцевих різниць система диференціальних рівнянь другого порядку, що описує процес легування, як зустрічну нестационарну дифузю з монотонно-розсіяним погли-

нанням дифундуючих агентів та їх взаємною реакцією;
 - на основі аналізу та вирішення зроблено та обгрунтовано висновок про критичну концентрацію вуглецю 0,2 %.

Практична цінність. Результати теоретичних досліджень використані в технологічних розрахунках при створенні промислової лінії процесу ДКПД на Сумському науково-виробничому об'єднанні.

Апробація роботи. Основні результати роботи повідомлені на Всесоюзній науково-технічній конференції "Прогресивні методи та засоби захисту металів та виробів від корозії" / м. Москва /, на Всесоюзній нараді "Підвищення ефективності та надійності машин та апаратів в основній хімії" / м. Суми /, доповідались на НТН при ДКНТ.

По матеріалам роботи є 5 публікацій, в тому числі 3 статті та 2 авторських свідоцтва.

Структура та обсяг роботи. Робота складається з вступу, чотирьох глав, висновків, списку використаної літератури / що включає 143 найменувань / та додатків. 2

Робота викладена на 141 сторінках машинописного тексту. Вміщує 29 ілюстрацій та таблиць - 5.

На захист виноситься:

- фізико-хімічна та математична модель процесу дифузійного хромування вуглецевої сталі, яка ураховує кінетику взаємодії хром - вуглець;
- результати та аналіз розрахунків по цій моделі, включаючи механізм формування шару на поверхні матриці;
- практична перевірка розрахунків по експериментальним даним та рекомендації для промислової лінії.

Робота виконана в рамках національної науково-технічної програми ДКНТ України.

КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

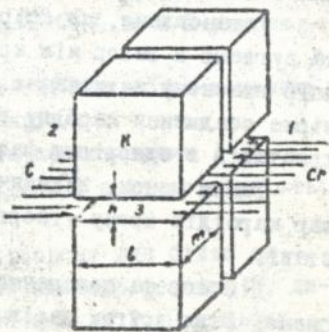
В першій главі проаналізована монографічна література та публікації присвячені дифузійному поверхневому легуванню та зивченню механізму дифузії в процесі хіміко-термічної обробки. Розглянуто також взаємодію насичуючих елементів з робочим середовищем та вплив різних факторів на формування фазового складу шару.

Аналіз літератури показав, що в сучасній теорії формування дифузійних пскриттів розглянуте достатньо широке коло задач, де з використанням рівнянь математичної фізики розглядаються процеси одно- та багатокомпонентного легування.

При цьому, в основному, пророблені задачі про паралельні однонаправлені потоки різних компонентів. Хімічна взаємодія з матрицею та компонентів між собою урахується окісно. Насичувчий елемент незалежно від хімічного зв'язку в матриці вважається розчиненим в ній. Пскривна фаза при ДКПІ - класичний продукт хімічної реакції карбідоутворювача з вуглецем. Отже, не включаючи цю реакцію карбідоутворення в явному вигляді, процес взагалі не можна описати адекватно. На основі теоретичного аналізу намічені задачі дослідження: фізико-хімічний опис та математичне вирішення нової спеціальної задачі, що охоплює процеси зустрічної дифузії та хімічної взаємодії карбідоутворювача з вуглецем металу.

В другій главі розглянуто процес насичення хромом матриці вуглецевої сталі. За умовами термодинамічних рівноваг насичувчий елемент має утворювати в матриці карбіди, тобто вступати в сполу у не з основним металом, а з розчищеною в ньому малою домішкою вуглець. Для вивчення процесу була побудована схематична фазова модель гіпотетичного шару кристалів карбіду, що не зімкнулись, в матриці вуглецевої сталі, яка дифузійно насичується хромом / мал. I/.

Мал. I. Схематична фазова модель гіпотетичного шару кристалів карбіду, що не зімкнулись, в матриці вуглецевої сталі, яка дифузійно насичується хромом, де: К - кристали карбіду, розташовані в шарі, який відокремлює поверхневу зону матриці I від її об'єму 2; 3 - мережа прсшарків, які утворює матриця між кристалами, що не зімкнулись, через які зона I та зона 2 дифузійно сполучаються одна з одною.



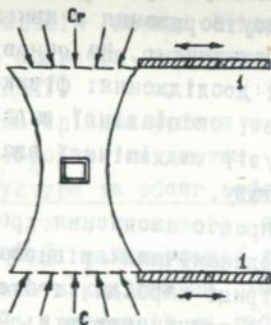
Хід теоретичного розгляду на цій моделі кінетики в дифузії

привів до аналізу 2-х гіпотетичних типів матриці: текучої та пружної.

Текуча матриця істотного "механічного" опору росту та змиканню кристалів карбиду чинити не мусить.

Під пружною матрицею розуміємо ідеалізацію протилежну попередній, тобто прошарок матриці міг би однією своєю пружною протидією запобігти змиканню кристалів карбиду.

При зіставленні двох розглянутих вище моделей належить констатувати, що реальна система може в тій чи іншій формі та пропорції сполучати властивості кожної з них.



Мал. 2. Схема росту карбідного кристала в реальній матриці з обмеженою пружністю в зустрічних дифузійних потоках хрому та вуглецю, де 1 - екрануючі заслінки.

Проаналізовані фазові умови росту карбідних кристалів в реальній матриці /мал.2/, яка дифузійно насичується хромом. Показано, що процес дифузії в ній носить нестационарний характер, а також доведена необхідність наявності в диференціальному рівнянні Фіка кінетичного члену, що описує швидкість реакції.

Установлено, що опір матриці дифузійному підведенню хрому та вуглецю в зазор між кристалами, що ростуть, та її в'язкий опір власному витисканню з зазору практично виключають рівномірне осадження карбиду в зазорі, отже і ймовірність змикання кристалів в однорідну фазу карбідів в матриці.

Таким чином, виходячи з положень фізичної хімії, суцільний шар карбідів хрому утворюється на поверхні середньовуглецевої сталі.

Дійсно, на поперечному шліфі легованого зразку вище порівняної фази других шарів нема, це наочно доводить, що карбідна фаза утворюється не в поверхневих шарах матриці, а поверх них.

Це розкриває суть змін у процесі, які визначають немоментонний зв'язок між початковим вмістом вуглецю в сталі та її кінцевою стійкістю після дифузійного хромування.

Логічно доведено, що механізм утворення зазначеної фази має полягати в прямій хемосорбційній фіксації хрому на поверхні за участю дифузійно рухливого вуглецю, що хімічно екстрагує із сталі. Це звернений процес, альтернативний дифузійному насиченню.

Він буде протікати тому, що завдяки стехіометричній багатоваріантності карбідів хрому, кожна сторона шару виявить себе ефективним хемосорбентом того компоненту, в зону існування якого вона звернута.

Орієнтовно можна вважати, що граничне атомне відношення $C:Cr$ на внутрішній стороні покривної фази / яка хемосорбує дифузійно-рухливий вуглець сталі / не надто відрізняється від $2:3$ / тобто приблизно відповідає вищому карбиду Cr_3C_2 , в якому хром зв'язаний міцніше усього/. На зовнішній стороні /де хемосорбується хром/ це відношення має прямувати приблизно до $1:4$ /нижчий карбід Cr_2C_6 , де міцніш за все зв'язаний вуглець/.

Раз на дифузії кожного компоненту накладається реакція карбідоутворення, то реально, це означає, що концентрація кожного компоненту /наприклад концентрація хрому - c_1 / розпадається на дві складові частини: - концентрацію цього компонента розчиненого в матриці / $c_{1,p}$ /; - та формальну концентрацію на той же об'єм, того ж компоненту, але уже такого, що ввійшов у склад продукту реакції / $c_{1,n}$ /.

Одержимо в рівняннях Фіка член $\frac{\partial c}{\partial t}$ розпадається відповідно на два доданки: $\frac{\partial c_{1,p}}{\partial t} + \frac{\partial c_{1,n}}{\partial t}$ /для c_1 , аналогічно для c_2 і c_3 /.

В свою чергу $\frac{\partial c_{1,p}}{\partial t}$, $\frac{\partial c_{2,p}}{\partial t}$, $\frac{\partial c_{3,p}}{\partial t}$ виразили як функції концентрацій хрому - c_1 , вуглецю - c_3 , з користавшись рівнянням формальної кінетики: $\frac{\partial n}{\partial t} = k_{13} c_1^m \cdot c_3^n$ /де - n -концентрація карбиду хрому/.

Для якісних розрахунків теоретично оцінили область можливих значень K /константи швидкості реакції/.

Для константи швидкості реакції між компонентами 1 та 3 ця оцінка виражається нерівністю $K \leq 4,3 \cdot 10^{-2}$, а її розмірність: $[K] = \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$.

Ми приводимо математичну модель, створену для більш загального випадку, коли в середовищі, яке містить реагент 3, дифундують назустріч йому зразу два реагенти 1 та 2. При цьому ураховується хімічна взаємодія реагентів 1-3 і 2-3. Перший варіант /дифузії одного реагента 1 в середовищі, яке містить реа-

гент 3/, розраховується по цій більше загальній математичній моделі при припущенні, що концентрація реагента 2 мінімальна /близько $1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{см}^3}$ /.

Математична модель має вигляд системи нелінійних диференціальних рівнянь в часткових похідних параболічного типу

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - 4K_{13} c_1 c_3$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} - K_{23} c_2 c_3 \quad (I)$$

$$\frac{\partial c_3}{\partial t} = D_3 \frac{\partial^2 c_3}{\partial x^2} - K_{13} c_1 c_3 - K_{23} c_2 c_3, \quad 0 \leq x \leq L$$

Виходячи з прийятих априорі умов процесу ДКМЛ вибрані граничні:

$$c_1(0) = c_{10}, \quad c_1(L) = c_{10},$$

$$c_2(0) = c_{20}, \quad c_2(L) = c_{20}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_3}{\partial x}(0) = 0, \quad \frac{\partial c_3}{\partial x}(L) = 0,$$

та початкові умови

$$c_1(x) \Big|_{t=0} = 0$$

$$c_2(x) \Big|_{t=0} = 0$$

$$c_3(x) \Big|_{t=0} = c_{30}, \quad 0 \leq x \leq L$$

c_{10}, c_{20}, c_{30} - початкові концентрації даних речовин.

Ця система в сукупності з початковими та граничними умовами вирішується кінцево-різницеvim методом по неявній різницевій схемі.

Тут c_1, c_2, c_3 - концентрації хрому, бору та вуглець, відповідно, $\frac{\text{моль}}{\text{см}^3}$; D_1, D_2, D_3 - коефіцієнти дифузії хрому, бору та вуглець $\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$; K_{13} та K_{23} - коефіцієнти взаємних швидкостей реакцій $\frac{\text{с} \cdot \text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$, розраховані теоретично; L - товщина пластики, см; x - поточна товщина ($0 \leq x \leq L$); t - час, який показує тривалість процесу, с.

Задача (I)-(3) була вирішена методом прогонки, по неявній схемі.

У ході інтегрування системи рівнянь (I)-(3) уперше визначається концентрація карбиду хрому, яка обчислюється по

формулі:

$$c_{\text{к. х.}} = k_{13} \int_0^t c_1(t) c_2(t) dt,$$

та час первинного змикання карбідного шару.

Визначаються також розподіли концентрації легуючих компонентів та вуглецю по глибині зразка.

Алгоритм вирішення реалізовано в програмі для ЕОМ. Автоматизоване вирішення задачі здійснено на ЕС-1061 на мові програмування ПЛ-1.

Ми приводимо блок-охему програми /мал. 3/, де:

$S(I)$ - значення концентрацій карбиду хрому, по товщині пластини;

$C(j, I)$ - розподіли концентрацій компонентів $j = \overline{1, 3}$ по товщині пластини;

C_{MIN} - нижнє граничне значення концентрацій; $DT\phi$ - час, через який величина концентрації карбиду хрому досягне максимального значення $0,03 \frac{\text{моль}}{\text{см}^3}$ /час первинного змикання карбідного шару/;

MIT - кількість ітерацій по часу;

N_{MAX} - максимальна кількість ітерацій по часу.

В третій главі описано дослідження кінетики формування карбідного шару. Як матеріал дослідження використали вуглецеву сталь-45. Захист у сумішах для хромування проводили при ізотермічній витримці від 0,5 до 8 годин. Оцінку якості поверхнево-легованого шару здійснювали аналізуючи мікроструктуру, фазовий склад та розподіл хрому по глибині дифузійного шару.

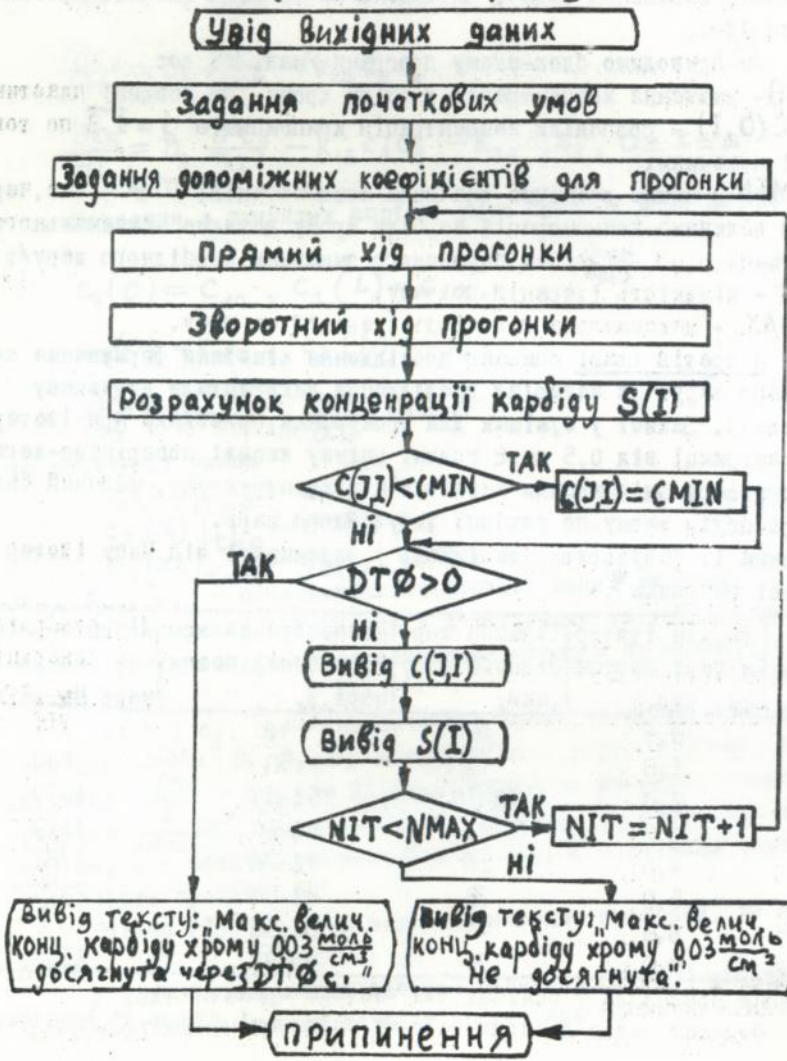
Таблиця 1. Результати досліджень у залежності від часу ізотермічної витримки*.

№ по н.	Термін ізотермічної витримки, год.	Товщина карбідного шару, мкм.	Концентрація хрому в поверхневому шарі, %.	Мікротвердість на поверхні шару Н _у , кг/мм ² .
1	0,5	10	46	711
2	1,0	15	50	840
3	2,0	18-19	52-54	1413
4	3,0	23	56-60	1619
5	4,0	26	72-76	1782
6	5,0	38	82-84	2575
7	6,0	40	85-90	2035
8	8,0	34	93-97	1144

* Діал проводили у сумішах для чистого хромування.

Фазовий склад досліджували на установці "Дрон-3". Фрактогра-

Мал.3. Блок-схема розрахунку фізико-хімічних характеристик процесу

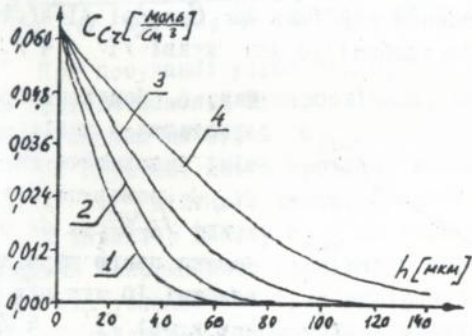


фічний та мікрорентгеноспектральний аналізи – на установці "КАМЕБАКС" у режимі растрового електронного мікроскопу та рентгєнівського мікроаналізатора. Металографічні визначення дифузійного шару проводили на оптичному мікроскопі "Неофот-2".

Як показали результати досліджень оптимальний режим ізотермічної витримки – 5 годин. На протязі цього часу формується чітка покривна карбідна зона. По даним електронзондових вимірювань концентрація хрому в поверхневій зоні становила 82-84 %. Фазовий аналіз карбідного шару дозволив установити, що зовнішній шар складається, в основному, з карбідів $Cr_{23}C_6$ та Cr_7C_3 . Висока густина карбідного шару при ізотермічній витримці 5 годин підтверджується величиною мікротвердості – 2575 Н_v – найвищою з усіх досліджених зразків.

Збільшення часу ізотермічної витримки при хромуванні до 6 – 8 годин не спричиняє поліпшення мікроструктури шару. Незважаючи на високу концентрацію хрому на поверхні утворюється надструктура, яка призводить до крихкості шару і робить його непридатним для практичного використання.

В четвертій главі описано, що досліджуючи кінетику дифузійного насичування хромом чистого заліза, проводили обчислювальний експеримент, який має значення тарування, та порівнювали розраховані криві мал. 4 з емпіричною кривою мал.5

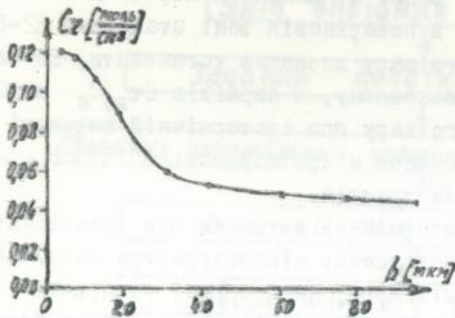


Мал. 4. Зміна профілю концентрації хрому в поверхневих шарах чистого заліза в процесі його дифузійного хромування / обчислювальний експеримент/. Температура 1300 К. Час з початку процесу: 1 – 30 хвилин; 2 – 1 година; 3 – 2 години; 4 – 5 годин.

Можна відмітити добру відповідність як форми профілю, так і його глибини, що підтверджує адекватність моделі для цього випадку.

При дослідженні кінетики насичення вуглецевої сталі кар-

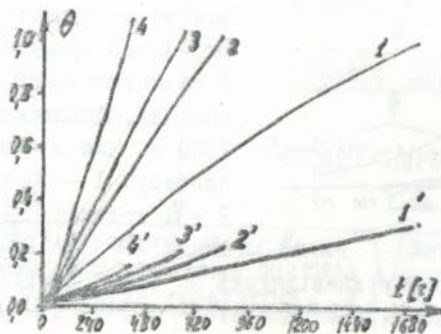
бідом, сталь моделювали, як двохкомпонентну систему залізо-вуглець, підставляючи в програму на місце σ_3 мольну об'ємну концентрацію вуглецю в відповідній сталі. На друк виводились: розподіл по глибині рухливих хрому та вуглецю, а також мольна концентрація карбїду хрому, інтегрально нагромадженого на дану мить часу, в вибраних точках, як продукт реакції, час первинного змикання карбїдного шару.



Мал. 5. Реальний профіль розподілу хрому в поверхневих шарах заліза, підданому дифузійному хромуванню протягом 8 годин при температурі 1300 К.

Увесь цей масив даних можна відобразити графічно лише за допомогою деякої системи реєстрів, яку логічно простіше над усе почати з кінцевого цільового результату - кінетичних графіків наростання ступеня заповнення поверхні сталі, що легуємо, карбїдом.

Графіки мал. 6 показують, як наростає з часом поверхнева $/x=0/$ ступінь заповнення карбїдом $C_{2,4}C$ криві $/I-4/$, та об'ємна частка цього карбїду на глибині 10 мкм криві $/I'-4'/$.



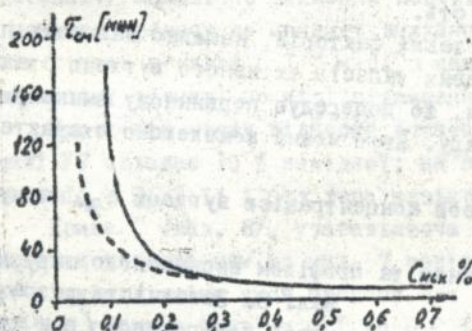
Мал. 6. Модельні графіки зростання в часі: а/ ступені заповнення карбїдом $C_{2,4}C$ поверхні сталі криві $/I-4/$; та б/ об'ємна частка цього карбїду на глибині 10 мкм під поверхнею, криві $/I'-4'/$, в процесі дифузійного хромування сталі /обчислювальний експеримент/: I, I'-сталь 20; 2, 2'-сталь 35; 3, 3'-сталь 45; 4, 4'-сталь 77.

При побудові цих графіків прийняті допущення:

- а/ константа швидкості реакції карбідоутворення на поверхні прийнята такою ж як в об'ємі;
 б/ ступінь заповнення поверхні карбідом Θ прирівнена до об'єму долі карбиду α в розрахунковому шарі, яка визначається по формулі: $\Theta = \alpha_{x=0} = (c_k \cdot m_k) / \rho_k$.

На сталі І0 повне поверхневе заповнення досягається, відповідно розрахунку, за межами графіку, при $\tau_{3M} [= 168 \times 6] \approx 10^4$.

Зв'язок, що відповідає цим графікам, між вмістом вуглецю в сталі та часом τ_{3M} , за який відбувається повне заповнення поверхні карбідом / до $\Theta = 1$ / показаний на мал. 7 з якого виходить що на відріжку від 0,35 до 0,7 % $c_{вих}$ математичний зв'язок між $c_{вих}$ та τ_{3M} виражається простим гіперболом $\tau_{3M} = \frac{K}{c_{вих}}$, вона зображена пунктиром.



Мал. 7. Час τ_{3M} , за який відповідно до мал. 6 поверхня сталі, що хромується, заповнюється моношаром карбиду Cr_4C , в залежності від початкової концентрації вуглецю в сталі. Пунктир - гіпербола $\tau_{3M} = \frac{K}{c_{вих}}$, на яку кладуться точки з $c_{вих}$ 0,35; 0,45 та 0,70 %.

При посуванні уліво від 0,35 % $c_{вих}$ реальна функція починає відхилятися від гіперболічної, це відхилення різко зростає з наближенням до 0,1 % $c_{вих}$.

На підставі цього зроблено висновок, що інтервал 0,2 ± 0,03 % $c_{вих}$ дійсно є межею. В ньому різко змінюється математичний характер впливу $c_{вих}$ на легкість та швидкість первинного змикання поверхневого карбідного шару. Це повністю відповідає межі, яка установлена суто емпірично.

Адекватність математичної моделі для вуглецевих сталей доводиться співвіднесенням підсумкової розрахункової величини τ_{3M} та великої серії дослідів із змінною тривалістю хромування сталі 45 при температурі 1300 К.

За півгодини / мінімальна тривалість / на зразку в цих

умовах уже з'являлась суцільна покривна фаза карбідів з практично рівномірною товщиною до 5 мкм. Для цього первинне змикання карбіду мусить відбутися не пізніше середини зазначеного відрізка часу, чому не суперечить розрахований термін змикання II хвилин.

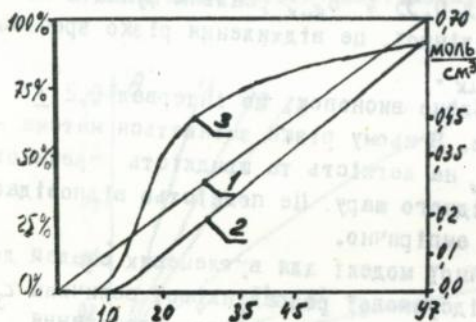
Істотну інформацію несуть зведені графіки для сталей І0,20, 35,45 та У7. На кожному з яких у момент $\tau_{зм}$ /особливий для даної сталі/ зіставлені розрахункові розподілення по глибині зразка: а) рухливого хрому; б) рухливого вуглецю; в) карбіду хрому; г) приведена для порівняння крива розподілу хрому в чистому залізі, на термін, який відповідає даному τ змикання.

Зіставлення цих графіків між собою та з мал. 7 допомагає знайти ключ до більш детального осмислення фізико-хімічних факторів, завдяки яким змінюється вплив кількості вихідного вуглецю сталі на її кінцеву стійкість.

На перше місце серед таких факторів, напевно належить поставити виснаження поверхневих запасів активного вуглецю сталі, яке відбувається за термін, що попередує первинному змиканню поверхневого карбідного шару. Його можна комплексно охарактеризувати:

- з одного боку - залишковою концентрацією вуглецю $c_{зм}$ на нульовій глибині ($x=0$) мал. 8;

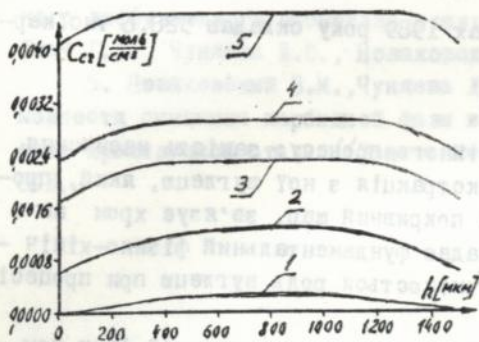
- а з другого боку - товщиною та профілем виснаженого шару мал.9



Мал. 8. Залежність розрахункової поверхневої (при $x=0$)

концентрації рухливого вуглецю ($c_{зм}$) в момент $\tau_{зм}$ від вихідної концентрації вуглецю в сталі ($c_{вих}$) /відповідно до цієї концентрації розташовані марки сталі на осі абсцис/.

На діагоналі графіка /пряма І/ лежать точки, які відповідають прийнятим у розрахунку значенням $c_{вих}$ в % мас. Крива 2 виражає $c_{зм}$ в % мас. Крива 3 - те ж, але в % від $c_{вих}$.



Мал. 9. Розрахункові профілі концентрації рухливого вуглецю, взяті по всій товщині розрахункового зразка на відповідний даній сталі термін змикання $\tau_{зм}$. 1 - сталь 10; 2 - сталь 20; 3 - сталь 35; 4 - сталь 45; 5 - сталь У7.

Як видно з мал. 8 /по вертикальному зниженню кривої 2 від діагоналі/ абсолютне зниження поверхневої концентрації вуглецю з початку процесу до моменту змикання карбідного шару має на всіх сталях порядок 0,1 % мас. з невеликою тенденцією до зменшення цієї різниці по мірі підвищення $c_{вих}$.

Проте при цьому відносна втрата концентрації вуглецю : на сталі У7 складає 10 % вихідної; на сталі 20 - половину; а на сталі 10 - 96 % її і без того низької концентрації вуглецю.

Крива 3 /мал. 8/, узагальнююча цю закономірність, постає важливим доповненням до мал. 7 оскільки дає більш ясне уявлення про різкість зміни умов процесу при підвищенні вихідної концентрації вуглецю в сталі з 0,1 до 0,2 % абсолютних.

Підсумовуючи все викладене слід підкреслити, що це в цілому не суперечить відомій теоретичній концепції, що негативний вплив вуглецю сталі на її поверхневу протикорозійну легованість хромом домінує лише в зоні низьких концентрацій вуглецю, а вище 0,2 % С він /цей вплив/ стає позитивним.

Обидва сформульованих положення, що пояснюють цю закономірність, використані як відправні пункти нашого дослідження і в ході нього підтвердились. Зокрема, альтернативність дії вуглецю дійсно забезпечується однією тією ж хімічною реакцією - зв'язуванням вуглецю та хрому в карбід. При цьому негативна дія змінюється позитивною, коли концентрація вуглецю стає достатньою, щоб карбіди хрому могли утворювати на поверхні суцільну карбідну фазу.

Проведені дослідження знайшли практичне прикладення в створенні на СМНВО першої технологічної лінії ДКПЛ.

Економічний ефект в цінах 1989 року складав 528,6 тис. карбованців у рік.

ВИСНОВКИ

1. Обернення термодифузійного процесу: замість насичення матриці хромом - дифузійна екстракція з неї вуглецю, який, проникаючи через хемосорбційний покривний шар, зв'язує хром на зовнішній його стороні - складає фундаментальний фізико-хімічний механізм, завдяки якому змінюється роль вуглецю при процесі ДКПЛ.

2. Відкривається можливість легування покривної фази ком-понентами, які не здатні до дифузійного проникання в матрицю.

3. Значення константи швидкості реакції, одержані нами при теоретичній оцінці, дозволили одержати шукані відомості про хід та результати поверхневого легування в період до зникання хемосорбційного шару карбиду.

4. Запропонований фізико-хімічний підхід корисний відповідно і до других задач ХТО металів.

5. Результати досліджень використані при спорудженні промислової технологічної лінії процесу ДКПЛ на СМНВО, та для регулювання технологічного процесу на ній.

Основний зміст роботи відображено у таких публікаціях:

1. Ткач Г.А., Чуняева Л.О. Совершенствование методов по-верхностного противокоррозионного легирования химической аппаратуры. //Тезисы докладов всесоюзного совещания "Повышение эффективности и надежности машин и аппаратов в основной химии". Сумы.- 1986.-с. 75.

2. Ткач Г.А., Чуняева Л.О. Перспективы применения карбидного легирования для защиты химической аппаратуры. //Тезисы всесоюзной научно-технической конференции "Прогрессивные методы и средства защиты металлов и изделий от коррозии". Москва.-1988.-Часть III.-с.97.

3. Авторское свидетельство №1580851 //Состав для комплексного насыщения стальных изделий. Ткач Г.А., Новаковский В.М., Воронко А.А., Чуняева Л.О., Греченков Р.Ф. - от 22.03.1990.

4. Авторское свидетельство №1686032 //Состав для комплекс-

ного диффузионного насыщения стальных изделий. Колотыркин Я.М., Ткач Г.А., Чуняева Л.О., Новаковский В.М. - от 22.06.1991.

5. Новаковский В.М., Чуняева Л.О. Теоретическая оценка возможности смыкания карбидной фазы в поверхностных слоях диффузионно хромируемой стали. // Защита металлов. Т.28, №6. - 1992. - с.883 - 893.

Відповідальний за випуск
д.т.н.

Г.А.Ткач

Підписано до друку 04.01.94 р.

Зак. № 01 від 04.01.94 р. Папір типографський
Об'єм I ум.др.арк. Формат 60x84^{I/16} . Тир. 100 пр.

Ротапринт ХНДО "Карбонат" м.Харків-2 вул.Мироносицька,25

A2 29.266

AV 29.266

1950
1951
1952
1953
1954