

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ХРОМИРОВАННОГО СЛОЯ СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

При изучении структур, образуемых в приповерхностных объемах металла химико-термической обработкой, необходимо во всех случаях учитывать, что диффузионные процессы протекают не в простой двухкомпонентной, а в сложной многокомпонентной системе. Результаты диффузионного процесса, определяющие структуру получаемого слоя, зависят, например, от различий в химическом родстве диффузанта к компонентам насыщаемой системы, что вызывает перераспределения компонентов в ходе насыщения. Направления этих перераспределений могут быть различными и весьма существенно влиять на фазовый состав и, следовательно, на свойства слоя /1,2/.

Сказанное выше можно достаточно полно проиллюстрировать на этапах образования диффузионного хромированного слоя на сталях, содержащих от 0,1 до 0,8% углерода (рис.1):

Этап А - образование на поверхности стали тонкого слоя высокохромистого стабильного феррита вследствие замыкания хромом

δ - области железа. Вследствие малой растворимости в феррите углерода последний, по-видимому, должен при образовании феррита оттесняться в близлежащие объемы, обогащенные дефектами кристаллической структуры, т.е. на поверхность слоя и на поверхность раздела феррит - аустенит /3/. При хромировании армко-железа и аустенитных низкоуглеродистых сталей этап А описывает процесс хромирования в целом.

Этап Б - возникновение на поверхности слоя весьма тонкой (20-30 мк) пленки первого карбида хрома в результате взаимодействия поступающего из диффузионного источника хрома с углеродом металла.

Этап В - диффузия хрома из слоя карбида по границам обычных для ферритного слоя столбчатых зерен внутрь, на поверхность раздела фаз феррит-аустенит, где поступивший снаружи хром и диффундирующий из аустенита углерод обладают повышенной диффузионной подвижностью. Так как для лежащей выше α - фазы диффузионным источником непосредственно является не насыщающая

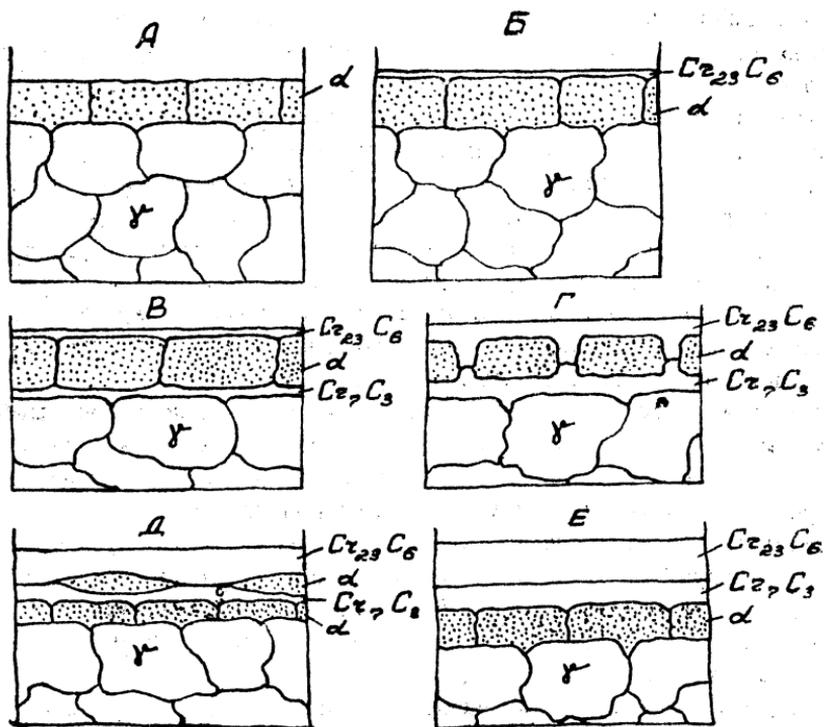


Рис. I. Схема этапов образования хромированного слоя в поверхностных объемах углеродистой стали:
 α - стабильный (при температуре хромирования) высокохромистый феррит со столбчатыми зёрнами;
 γ - аустенит сердцевины стали

среда, а карбид Cr_{23}C_6 (общее количество хрома в нем менее 80 атомных %, а концентрация активного металла, способного к диффузии, значительно меньше), на границе γ - α возникает более высокоуглеродистый карбид Cr_7C_3 .

Этап Г - дальнейшие изменения в структуре слоя, которые объясняются одновременной диффузией хрома с поверхности слоя и углерода - из аустенита. Малая диффузионная подвижность хрома при ограниченных температурах хромирования (не превышающих 1100°C) приводит к тому, что наиболее вероятным местом возникновения следующих объемов хромистых карбидов оказываются "трубки диффузии" - границы ферритного зерна. По данным авторов /4/, в этих условиях границы столбчатого ферритного зерна являются каналами преимущественной диффузии также и для углерода. Образуется своеобразная структура "окон" хромистого феррита, оксидуренных "колонками" растущих встречно хромистых карбидов.

Этап Д - рост карбидных слоев (Преимущественным для обоих карбидов является направление роста внутрь металла параллельно общему потоку диффузии хрома. Однако имеет место и рост в обратном направлении, на что указывает увеличение размеров деталей при хромировании), который приводит к постепенному замыканию - исчезновению ферритных "окон". Одновременно, поскольку под карбидным слоем уже ранее возникла обезуглероженная зона, а карбид Cr_7C_3 может служить в известной степени диффузионным источником хрома, ниже карбидного слоя возникает снова слой хромистой α - фазы. Окончательным результатом процесса является трехфазный слой типа Е.

Фазовый состав хромированных слоев был подтвержден нами рентгеноструктурным анализом; слой типа А образуется обычно при хромировании армко-железа и низкоуглеродистых сталей; слой типа Б - на малоуглеродистых конструкционных сталях, содержащих до 0,30-0,35%С; слой типа Е - при хромировании высокоуглеродистых сталей. Структуры, соответствующие этапам В, Г и Д, также наблюдались нами экспериментально при хромировании углеродистых сталей в различных порошкообразных насыщающих средах.

Таким образом, хромирование углеродистых сталей фактически является процессом поверхностного насыщения металла одновременно хромом и углеродом. Слои карбидов хрома обладают во многих случаях не худшими рабочими свойствами, чем, например, боридные, однако отличаются от последних значительно меньшей глубиной. Авторы

/5/ предположили, что причиной этого является недостаточно быстрая диффузия углерода из аустенита в приповерхностный слой. Однако примененная ими предварительная цементация малоуглеродистой стали, создавшая в поверхностном слое достаточно высокую концентрацию углерода, позволила увеличить глубину карбидных слоев не более чем в 2 раза (с 20 до 40 мк).

По-видимому, причину малой глубины карбидных слоев следует искать в особенностях строения этих фаз. Карбиды хрома, в отличие от монокарбидов переходных металлов IV и V групп, являются фазами постоянного состава, что может явиться причиной их малой диффузионной проницаемости.

При рассмотрении механизма диффузии в металлоподобных фазах, к которым принадлежит и карбиды хрома, необходимо учитывать следующее.

С одной стороны, особенностью вакансионного механизма диффузии в металлоподобных фазах является то, что атомы неметалла в состоянии диффундировать, лишь используя вакансии в неметаллической (например, углеродной) подрешетке /6/; атомы металла также диффундируют лишь через дефекты металлической подрешетки. Общая вероятность существования дефектов, и особенно пригодных для диффузии металла, возрастает при переходе от карбидов металлов IV группы периодической системы (например, монокарбидов титана и циркония) к карбидам VI группы, отличающимся к тому же существенно меньшей компактностью кристаллических структур /7-9/. Таким образом, постоянство состава карбидов хрома, согласно диаграмме состояния системы хром-углерод /10/, не может служить фактором, запрещающим диффузию как хрома, так и углерода сквозь слой карбида, по крайней мере глубиной в несколько десятков микрон.

С другой стороны, несмотря на возможность диффузионной проницаемости карбидного слоя, глубина его в процессе хромирования увеличивается весьма медленно и с постоянно уменьшающейся скоростью. Для объяснения этого факта может быть использована, например, теория скачкообразного роста новой фазы В.И.Архарова /11,12/. Согласно этой теории, в случае наличия таких неблагоприятных для объемной диффузии факторов, как малая диффузионная проницаемость вновь образующейся фазы и малая диффузионная подвижность одного из компонентов, необходимых для ее роста (например, вследствие

низкой температуры), система может избрать в качестве "обходного пути", обеспечивающего возможность фазового перехода, ступенчатый механизм роста в пределах макрообъемов - кластеров размером в десятки микрон. Внутри каждого такого объема вначале накапливаются упругие искажения кристаллической структуры без существенного изменения состава. Затем происходит срыв когерентности - мгновенная реализация уже подготовленного структурного перехода; при этом новая фаза может образоваться при значительном недостатке одного из компонентов. В дальнейшем идет ликвидация точечных дефектов структуры (например, дефицита атомов в углеродной подрешетке карбида) обычным диффузионным путем; она может быть и не закончена за время всего процесса насыщения.

По-видимому, из описанного механизма вытекает невозможность осуществления более чем двух - трех "скачков" в пределах непрерывного карбидного слоя, так как дальнейший рост слоя таким путем сопровождался бы накоплением слишком высокой концентрации дефектов, и возникла бы необходимость перехода к обычной совокупности элементарных атомных актов диффузии. Таким образом, оказывается справедливым вывод о невозможности получения глубоких карбидных слоев при хромировании углеродистых сталей. Тем не менее диффузионное хромирование является весьма перспективным и непрерывно развивающимся методом химико-термической обработки; развитие хромирования вступило в стадию, на которой необходим выбор специальных марок для различных видов хромированных деталей. Если хромирование производится с целью получения слоя стабильного хромистого феррита, применяются низкоуглеродистые или специально обезуглероженные (с помощью легирования титаном) стали; для получения же высокой износостойкости необходима высокоуглеродистая или предварительно цементированная сталь.

Л и т е р а т у р а

1. Щербединский Г. В., Кондрачен-ко Л. А. ФХММ, № 4, 1970.
2. Щербединский Г. В., Кондрачен-ко Л. А. ФММ, т.29, вып.4, 1970.

3. Грузин П. Л., Земский С. В. В сб. "Защитные покрытия на металлах", вып.3, "Наукова думка", Киев, 1970.
4. Жуков А. А., Снежной Р. Л. В сб. "Диффузионные процессы в металлах", серия "Металлофизика", 1966.
5. Похмурский В. И., Далисов В. Б. ФХММ, № 4, 1970.
6. Зайнулин Ю. Г., Алямовский С. И., Швейкин Г. П., Гельд П. В. "Изв. АН СССР", Неорганические материалы, 1970, т.6, № I.
7. Жураковский Е. А., Нешпор В. С., Дзегановский В. П. "Изв. АН СССР", Неорганические материалы, 1970, т.6, № 2.
8. Амбарцумян Р. С., Бабич Б. Н. "Изв. АН СССР", Неорганические материалы, т.УІ, № 7, 1970.
9. Нешпор В. С., Ордачян С. С., Никитин В. П., Скалецкая Н. А. "Изв. АН СССР", Неорганические материалы, т.6, № II, 1970.
10. Косолапова Т. Я. Карбиды. "Металлургия", 1968.
11. Архаров В. И., Крысов В. И. ФММ, т.29, вып. I, 1970.