

ОДНОВРЕМЕННАЯ МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

В настоящее время уже имеются некоторые возможности прогнозирования свойств диффузионных слоев при однокомпонентном насыщении в случае, если имеется достоверная диаграмма состояния системы насыщаемый металл - диффузانت. Влияние химических (состояния и состава активной среды) и кинетических (температурно-временных) условий насыщения на структуру слоя остается очень значительным, однако обычно есть возможность отыскать такие "идеальные" условия, при которых структура слоя действительно, как того требует теория диффузии, представит собой разрез соответствующей диаграммы состояния по однофазным областям.

Для двухкомпонентного, тем более многокомпонентного насыщения такое прогнозирование возможно пока лишь при соблюдении следующих граничных условий:

1. Использование простейшего метода насыщения - из порошкообразных сред, состоящих из чистых диффузантов.

2. Учет особенностей взаимодействия компонентов во всех двойных системах, создаваемых при насыщении, т.е. взаимодействия между насыщаемыми элементами в смеси и между каждым из этих элементов и насыщаемым металлом.

3. Учет различия в скоростях диффузии компонентов - диффузантов, а также возможности диффузии некоторых из них против градиента концентрации (восходящей диффузии), т.е. учет того, что насыщаемый металл обычно не является чистым, а уже представляет собой многокомпонентную систему.

Принимая во внимание все сказанное, можно предложить следующую общую методику выяснения основных закономерностей многокомпонентного насыщения.

Во-первых, во всех случаях, когда это возможно, необходимо применять параллельное, а не последовательное насыщение, так как резкое увеличение длительности процесса может быть оправдано лишь при невозможности получить необходимую структуру параллельным методом.

Во-вторых, общим методом должно являться исследование дейст-

вия насыщающих сред во всем интервале их составов — от одного чистого диффузанта до другого. Во многих имеющихся в литературе работах это требование не выполнено, хотя такая методика исследования может не привести к оптимальным результатам.

В-третьих, обязательным является изучение влияния мощности диффузионного источника на результаты процесса, например, путем применения инертной добавки к насыщающей смеси. При невыполнении этого условия уменьшение или увеличение глубины слоев при изменении соотношения диффузантов может быть неправильно объяснено взаимодействием компонентов в смеси.

Наконец, поскольку такое взаимодействие не может быть исключено полностью, — по крайней мере, в порошкообразных средах, — необходимо тщательное исследование не только получаемых диффузионных слоев, но и активных смесей после насыщения.

Нами в качестве насыщающих сред применялись технически чистые порошкообразные элементы: кремний, алюминий, титан, бор, молибден, вольфрам, инертная добавка — Al_2O_3 в порошке, а также активатор — хлористый аммоний (2% от веса смесей).

Насыщение производилось во всех случаях при температуре $1000^{\circ}C$ в течение 6 часов в стальных тиглях с плавкими затворами из борного ангидрида.

Для первичного выяснения основных закономерностей двухкомпонентного насыщения из порошкообразных сред мы классифицировали системы из двух диффузантов и железа следующим образом:

I. Система, в которой соединения диффузантов более прочны, чем соединения каждого из них с насыщаемым металлом. Такие системы весьма распространены, когда роль последнего выполняет железо, так как оно значительно менее, чем переходные металлы с большим дефектом d — оболочки, склонно к образованию стойких металлоподобных соединений. По-видимому, если в насыщающей среде присутствуют активные атомы неметалла и переходного металла с большим d — дефектом, образование металлоподобного соединения значительно вероятнее не в диффузионном слое, а во всем объеме насыщающей смеси. Это положение было подробно рассмотрено Г.В. Земсковым (1), а также в работах {2-4}. Например, при совместном насыщении стали компонентами системы Cr — C в определенном концентрационном интервале было обнаружено резкое уменьшение глубины диффузионных слоев при наличии в смеси частиц карбидов хрома.

При насыщении сталей хромом, молибденом или вольфрамом совместно с бором определенные составы смесей не создают диффузионных слоев, но образуют в своем объеме соответствующие бориды.

Описанный случай весьма важен для практики, так как при получении на стали слоя сверхпрочной металлоподобной фазы (боридной, карбидной и т.д.) могли бы быть получены весьма высокие рабочие свойства. Причины, по которым подобные слои обычно не образуются, нуждаются в дальнейшем изучении. Отсутствуют данные о количестве образующихся в смеси стойких металлоподобных соединений. Во всяком случае, это количество не столь велико, чтобы полностью воспрепятствовать подаче хотя бы одного из диффузентов на поверхность металла. Кроме того, если соединение в смеси и образовалось, его частицы также могли бы служить диффузионным источником, хотя, вероятно, и в меньшей степени, чем свежая активная смесь.

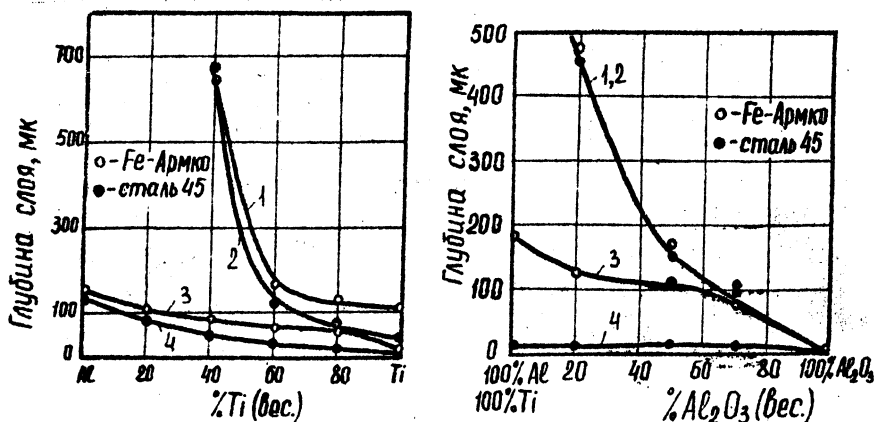


Рис. I. Кинетика алюмотитанирования железа и стали: а) - влияние соотношения Al/Ti на глубину слоя α -фазы (1,2 - с активатором, 3,4 - без активатора); б) - влияние мощности диффузионного источника на глубину слоя

ия, где два диффузанта образуют между собой соединения, чем соединения диффузанта - насыщаемый ме-

талл. К системам такого типа можно отнести, например, комплексы $Al-Ti$ или $C-N$ при насыщении ими железа и сталей. Постепенная замена одного диффузанта другим приводит к количественным изменениям в слое; например, при алюмотитанировании возникают слои стабильного феррита (при наличии активатора-хлористого аммония - также и алюминидные слои); глубина слоев плавно уменьшается по мере перехода от Al к Ti /рис.1/. Вопрос о существовании соединений в смеси (например, алюминид в титана) требует дополнительного изучения. Во всяком случае, если эти соединения и образуются, они могут, по-видимому, выполнять роль диффузионного источника /5/.

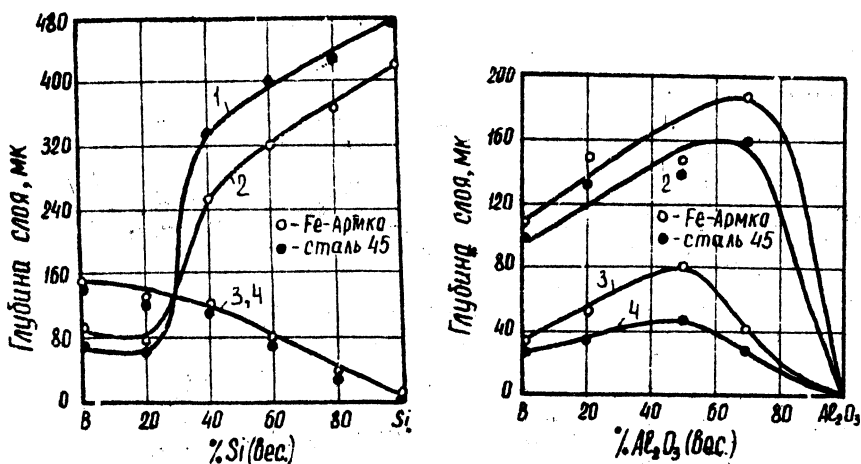


Рис.2. Кинетика боросилицирования:
 а) - влияние соотношения B/Si на глубину слоев:
 1,2 - с активатором; до 40% Si слой силицированный ($Fe_3Si + \alpha$); 3,4 - без активатора; до 80% Si слой борированный;
 б) - влияние добавки Al_2O_3 на скорость борирования

3. Система, в которой два диффузанта практически неспособны к взаимодействию в активной смеси, но образуют с насыщаемым металлом независимые соединения. При насыщении железа примерами такого рода могут служить комплексы бор-кремний, бор-алюминий,

бор-фосфор. Кинетически результаты насыщения те же, что и в предыдущем случае /рис.2/, однако структуры диффузионных слоев весьма своеобразны. Резкое различие в природе феррита, боридов, силицидов и алюминидов железа приводит к тому, что совместного насыщения фактически не происходит: в зависимости от состава насыщающей смеси образуются либо "чисто" силицированные (алитированные) слои, иногда с небольшим количеством боридов, либо слои "чисто" борированные. Подбором условий насыщения (например, при жидкостных электролизных или безэлектролизных процессах) можно обеспечить одновременное получение в слое боридов и α - фазы (но не боридов и алюминидов или силицидов); слои такого типа однако не обладают высокими рабочими свойствами и практической ценности не имеют.

4. Система с двумя диффузантами, не взаимодействующими в смеси, но лишенными "диффузионной независимости" в слое. При алмосилицировании железа, в зависимости от состава смеси, могут образоваться: стабильный феррит, содержащий одновременно Al и Si, или одна из близких по природе и обладающих взаимной растворимостью сверхструктур Fe_3Si или Fe_3Al . Кинетические результаты процесса показаны на рис.3. Уменьшение глубины слоя

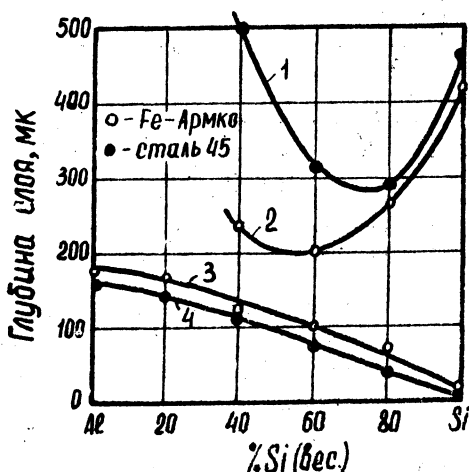


Рис.3. Кинетика алмосилицирования: 1,2 - влияние соотношения Al/Si на глубину слоев α - фазы, без активатора; 3,4 - то же, с активатором

/рис.3/ объясняется, конечно, не образованием несуществующих алюмокремнистых соединений, а снижением мощности диффузионного источника: при 60 - 80% кремния алюминиды железа уже не могут возникнуть, а для образования Fe_3Si концентрация кремния еще недостаточно велика.

5. Система, в которой имеет место совершенный изоморфизм (неограниченная растворимость) двух насыщающих элементов при несовершенном изоморфизме каждого из них и железа. В качестве примера такой системы нами было исследовано насыщение стали одновременно молибденом и вольфрамом /рис.4/. По-видимому, каждый из диффузантах ухудшает растворимость второго элемента в железе, что можно поставить в связь с ограниченностью интервалов гомогенности феррита в системах Fe-Mo и Fe-W.

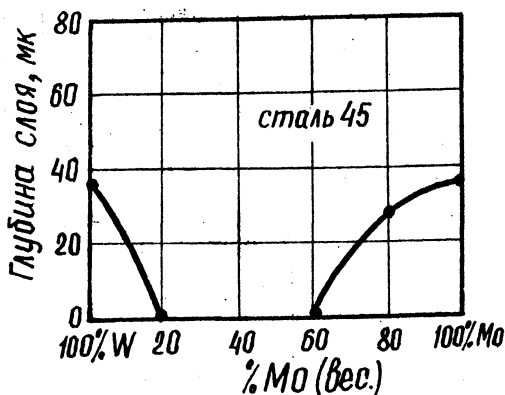


Рис. 4. Кинетика молибденовольфрамирование углеродистой стали (структура слоя-карбид + α -фаза)

6. Система с совершенным изоморфизмом двух насыщающих элементов и металла-основы, например железо-хром-ванадий или железо-хром-марганец. Поскольку экспериментальные данные по этому вопросу отсутствуют, их получение является нашей ближайшей задачей.

По-видимому, имея полные данные по кинетике образования и строению диффузионных слоев для перечисленных случаев (причем каждая разновидность должна изучаться на примере не одной, а

двух или более тройных систем для учета влияния особенностей отдельных элементов), можно получить возможность прогнозировать структуру комплексных слоев по имеющимся двойным и тройным диаграммам состояния по крайней мере с той же степенью точности, с какой это возможно в настоящее время при однокомпонентном насыщении.

Л и т е р а т у р а

1. З е ч с к о в Г. В. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов. Автореферат докторской диссертации, М., 1967.

2. В о р о ш н и н Л. Г. , Л я х о в и ч Л. С. , Щ е р б а к о в Э. Д. В сб. "Теплофизика в литейном производстве", "Наука и техника", Минск, 1967.

3. Щ е р б а к о в Э. Д. Исследование электролитного насыщения сталей бором, кремнием и хромом. Автореферат канд. дис. Минск, 1968.

4. Д о л м а н о в Ф. В. Исследование одновременного насыщения железа и стали некоторыми элементами III, IV и XI групп. Кандидатская диссертация, Минск, 1968.

5. С и н е л ь н и к о в а В. С. , П о д е р г и н В. А. , Р е ч к и н В. Н. Алюминиды. Киев, "Наукова думка", 1965.