ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 4 (2006) С. 809-811

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 4 (2006) P. 809-811

ISSN 1729-4428

І.Я. Петрик, П.І. Мельник, І.Й. Перкатюк

Твердофазні перетворення в металічних сплавах і дифузійні процеси в кристалічних системах

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

Розглянута кореляція між концентрацією домішкового елементу в залізі, яка приводить до виникнення фазового перетворення в ньому, і швидкістю дифузії домішкових атомів в залізо при ізотермічному процесі.

Ключові слова: дифузія, концентрація, фазові перетворення, границя розподілу.

Стаття поступила до редакції 07.03.2006; прийнята до друку 15.09.2006

Вступ

Вплив твердофазних перетворень в кристалічних системах відмічалось багатьма експериментаторами, результати досліджень яких узагальнені в роботі [1]. Думка про існування зв'язку між поверхневим дифузійним насиченням заліза і природнім поліморфним перетворенням об'ємно-центрованої в гранецентровану гратку заліза при 910 ºС вперше була висловлена в роботі [2] і розвинута подальше в роботі [3]. В результаті аналізу наукових праць автором було показано, що тверді розчини в поверхневих шарах при дифузійному насиченні утворюються лише на тих металах, які володіють поліморфними перетвореннями в інтервалі температур дифузійного насичення (700 – 1200 ºС). До таких металів відносяться, в першу чергу, залізо (910 ºС), титан (886 ºС), цирконій (862 ºС), кобальт (427 ºС). Разом з тим, відомо, що твердофазні перетворення відбуваються в сплавах на основі заліза також за рахунок зміни концентрації домішкових елементів. При цьому значення концентрації, необхідної для перебудови кристалічної гратки заліза, для різних елементів неоднакове. Наприклад, для початку перетворення γ – Fe в α – Fe при температурі 1150 ºС необхідно всього 2 % кремнію, але вольфраму потрібно вже 6 %, а хрому аж 12 %. Отже, чим нижче значення критичної концентрації, тим менше часу потрібно для її досягнення і тим інтенсивніше відбувається фазове перетворення в мікрооб'ємах сплаву.

Дослідження проводилось методом аналізу експериментальних даних хіміко – термічної обробки при найбільш повних даних процесу насичення (температура ізотерми 1150 ºС, час витримки 6 год.). Було встановлено, що при ізотермічному режимі насичення заліза більш інтенсивно протікають дифузійні процеси в тих системах двохкомпонентних (залізо – насичуючий елемент) сплавів, які характеризуються на діаграмах стану подвійних систем вузькою замкнутою γ – областю. І чим вужча замкнута γ – область, тим інтенсивніше формується дифузійний шар на залізі. На рис. 1 приведений фрагмент діаграми стану Fe – V із замкнутою γ – областю в інтервалі температур 910…1392 ºС, яка характеризує значення критичної концентрації ванадію в ній, що при різних температурах приводить до фазового перетворення γ → α заліза. Максимальне значення такої концентрації відповідає температурі 1150 ºС і складає в межах 1,4 – 1,6 %. При зниженні температури це значення зменшується

I. Формування дифузійного шару на залізі при ізотермічному процесі

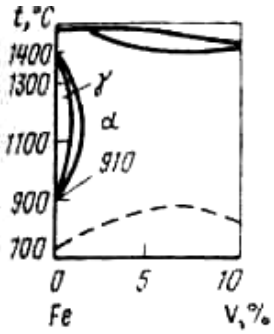

Рис. 1. Фрагмент діаграми стану двохкомпонентної системи (Fe – V) в якій γ – область заліза замкнена в певному інтервалі температури та концентрації домішкового елементу.

і, здавалось би, слід чекати підвищення інтенсивності формування дифузійного шару. Однак, аналіз експериментальних даних показує, що цього не відбувається, і це слід пояснити зменшенням дифузійної активності атомів як в переміщені дифундуючих атомів насичуючого елементу, так і атомів заліза в процесі перебудови кристалічної гратки $\gamma \rightarrow \alpha$ заліза.

Тобто для формування дифузійного шару при нижчих температурах потрібен більший час. А при підвищених температурах, зростання глибини проникнення інтенсивно дифундуючих атомів в залізо пояснюється зменшенням критичної концентрації, необхідної для протікання фазового перетворення, з одночасним підвищенням енергії руху атомів, тобто інтенсивністю їх дифузійного переміщення, що підтверджено встановленими закономірностями росту дифузійного шару в залежності від часу і температури процесу, як це показано на рис. 2. В таблиці 1 приведені значення максимальної розчинності в γ залізі деяких елементів,

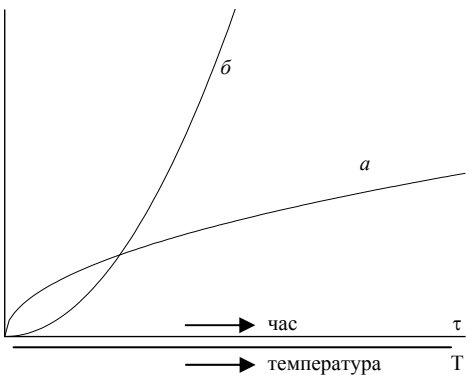

Рис. 2. Залежність глибини проникнення дифундуючих атомів (δ) в залізо в залежності від а) часу та б) температури процесу.

II. Аналітичне описання процесу дифузії з поверхні з врахуванням фазових перетворень

На практиці дифузійне насичення заліза здійснюється при температурі вище 900 ºС, тобто дифузія домішкових атомів відбувається в γ залізо. Відповідно до рис. 1 підвищення концентрації домішкового елементу до значення критичної приводить відповідно до фазового перетворення γ → α заліза, формуючи границю розподілу фаз. Як будь – яка границя між зернами чи фазами, вона виконує функцію накопичення домішкових атомів, а отже, є в якійсь мірі бар'єром для атомів дифундуючого елементу. Ширина цієї зони характеризує розміри області системи, в якій протікає фазове перетворення. Отже, рух цієї зони шириною λ забезпечує інтенсивне переміщення накопичених в ній атомів (за аналогією зонної плавки).

З метою описання такого ефекту вирішувалась задача руху границі розподілу фаз, поклавши в основу рішення задачі Стефана про промерзання ґрунту [6]. При цьому виведена залежність глибини переміщення границі розподілу фаз від часу має вигляд:

$$\xi(t) = \left[\lambda_2 \frac{C_0 - C_{ф.п.}}{Q\sqrt{\pi D_2}} + \sqrt{\lambda_2^2 \frac{(C_0 - C_{ф.п.})^2}{Q^2 \pi D_2} + 2\lambda_1 \frac{C_{ф.п.} - C_{п.}}{Q}} \right] * \sqrt{t} \qquad (1)$$

де Q – кількість речовини, яка переноситься через одиницю площі розподілу фаз; λ_1 і λ_2 – масоперенос в різних фазах; C_n – концентрація дифундуючого елемента на поверхні; C_0 – початкова концентрація його в основі; D_2 – коефіцієнт дифузії насичуючого елементу в α залізі.

Таблиця 1

Розчинність елементів в γ – Fe при 1150ºС

Елемент	Cr	W	Ge	As	Mo	Si	Sn	Sb	V	Ti	Al	Be
Розчинність, % мас	12.5	6	3-6	3-4	3.1	2.15	2	1.9	1.4-1.6	0.75	0.6	0.3-0.4

концентрація яких приводить до $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення [4] при температурах вище 910 ^{0}С.

Експериментальні дані [5] показують, що при одинаковій температурі і часі дифузійного процесу найбільш глибоке проникнення з поверхні в глибину заліза атомів насичуючого елементу спостерігаються для тих елементів, розчинність яких в γ – Fe при ізотермі насичення є найменшою. Отже, інтенсивне формування дифузійного шару в залізі відбувається після досягнення на його поверхні критичної концентрації дифундуючого елементу. Процес формування дифузійного шару слід розглядати, як двохетапний цикл: накопичення атомів дифундуючого елементу до концентрації, необхідної для фазового перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$ заліза, і переміщення границі фазового перетворення в глибину. Цей цикл повторюється і сам процес є дискретним.

Поскільки масоперенос через поверхню площею S позначається як:

$$\lambda_{1,2} = D_{1,2} S,$$

а кількість речовини, яка витрачається на фазове перетворення:

$$Q = (C_{02} - C_{01})S = (C_\gamma - C_\alpha)S,$$

то співвідношення (1) доцільно записати у вигляді:

$$\xi(t) = \beta t^{1/2},$$

де $\beta = \sqrt{\frac{D_2}{\pi}} \left[C_0 - C_{ф.п.} + \sqrt{(C_0 - C_{ф.п.})^2 + 2\pi \frac{D_1}{D_2}(C_{02} - C_{01})(C_{ф.п.} - C_{п.})} \right]$ – є безрозмірною величиною, а D_1 коефіцієнт дифузії в γ

залізі; C_{01}, C_{02} – вихідні значення концентрації дифундуючого елементу в γ і α залізі відповідно.

Величина β, яка власне визначає швидкість руху границі розподілу фаз, залежить від значення $C_{ф.п.}$. Характер залежності $\beta = f(C_{ф.п.})$, розрахований для значень $C_{ф.п.}$ = 2, 4, 6, ...20 при довільно вибраних величинах: C_o = 0,1 %; $C_{ф.п.}$ = 20 %; $D_1 = 10D_2$; $C_{01} - C_{02}$ = 0,5 %, приведений на рис. 3, що добре узгоджується з експериментальними даними встановлених закономірностей росту дифузійного шару на залізі при насиченні різними елементами.

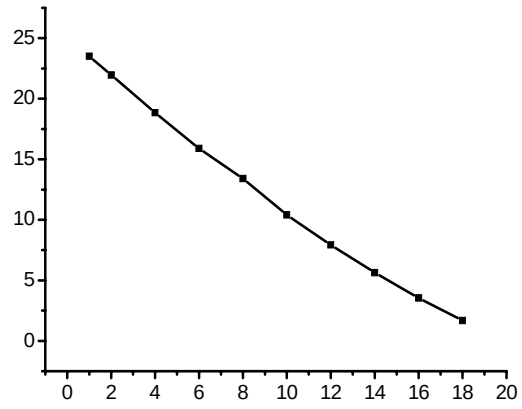

Рис. 3. Залежність швидкості руху границі розподілу фаз (β) від концентрації ($C_{ф.п.}$), яка приводить до фазового перетворення $\gamma - \alpha$ заліза.

Висновки

Із збільшенням концентрації $C_{ф.п.}$ насичуючого елементу, необхідної для протікання фазового перетворення, зменшується значення β, а відповідно і швидкість руху границі розподілу фаз. Поскільки величина $C_{ф.п}$ залежить від ширини замкнутої γ – області на діаграмі стану при ізотермі насичення, то швидкість руху границі фазового перетворення буде більшою при насиченні заліза елементом з більш вузькою γ – областю на ній.

Розглянута закономірність формування дифузійного шару на залізі, очевидно, справедлива і для інших металів, які володіють фазовими перетвореннями в твердому стані.

Петрик І.Я. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Мельник П.І. – доктор технічних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.
Перкатюк І.Й. – к.ф.-м.н., доцент кафедри прикладної математики.

[1] П.І. Мельник, Б.К. Остафійчук, С.І. Сідоренко. *Дифузійні процеси та твердофазні перетворення в металах і сплавах*. Івано-Франківськ., Плай, 220 с., (1999).
[2] П.И. Мельник. О кинетике формирования структуры диффузионных покрытий. – В кн.: *Некоторые вопросы физической кинетики твердых тел*. – Чебоксары, Изд. Чебоксарского госуниверситета., сс. 88-91, (1975).
[3] П.И. Мельник. Новые представления о механизме формирования диффузионного слоя на железе при химико - термической обработке. // *Защитные покрытия на металлах*, выпуск 23, сс. 1-4, (1989).
[4] А.Е. Вол. *Строение и свойства двойных металлических систем*. М., Физматчиз, 162, т. I, II. – 755с., 982с. (1959).
[5] А.Н. Минкевич. *Химко-термическая обработка металлов и сплавов*. М., Металлургия. 491 с., (1965).
[6] П.И. Мельник, П.Р. Шевчук. Метод приближенного решения задачи о движении границы фазового превращения при диффузионном насыщении железа.// *Защитные покрытия на металлах*. К., Наукова думка, 6, сс.13-16, (1982).

I.Ya. Petryk, P.I. Melnyk, I.Yo. Perkatyuk

Solid-phase transformation in metal alloys as motional force of diffusive processes in crystalline systems

'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, Shevchenko, 57 St.
Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The correlation between concentration of admixture elements in iron, which results in origin of phase transformation in it, and speed of diffusion of admixture atoms into iron during isothermal process is considered.