ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 4 (2011) С. 1042-1044

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 4 (2011) P. 1042-1044

УДК 621.794'4: 546.48'24

ISSN 1729-4428

І.Я. Петрик, В.Я. Лобурак

Вплив хімічного складу реакційної суміші на формування поверхневих дифузійних шарів в сталях

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, Україна, e-mail: ivan.petryk@rambler.ru

Розглянуто фізико-хімічні процеси в реакційній суміші та їх вплив на формування поверхневих дифузійних шарів. Показано, що наявність в реакційній суміші хімічних елементів, які приводять до фазових перетворень, інтенсифікують дифузійне насичення сталі.

Ключові слова: дифузія, концентрація, природні поліморфні перетворення.

Стаття поступила до редакції 22.09.2008; прийнята до друку 15.10.2011.

Вступ

Формування захисних покрить шляхом дифузійного поверхневого насичення сталей і сплавів базується на одночасному протіканні трьох процесів: створення середовища активних атомів насичуючого компоненту, їх адсорбція об'єктом насичення та дифузія адсорбованих атомів в глибину насичуючого металу чи сплаву.

Створення середовища активних (вільних) атомів насичуючого елементу забезпечується підбором компонентів здатних при нагріванні вступати в хімічні реакції між собою з виділенням атомів необхідного компоненту, які тут же повинні адсорбуватись виробом з наступним їх проникненням в глибину. Тому підбір складових реакційної суміші в якісному і кількісному співвідношенні є важливим підготовчим технологічним етапом поверхневої обробки деталей та виробів. Такий підбір компонентів здійснюється експериментально, керуючись інтуїцією. Для заліза, вуглецевих, низько- та середньолегованих сталей експериментально розроблені суміші порошкових компонентів в складі:

- насичуючий порошок – 60 – 70 %;
- оксид алюмінію – 25 – 30 %;
- хлористий амоній – 0,1 - 1,5 %;

які забезпечують поверхневе насичення багатьма елементами.

Створення умов для протікання процесу адсорбування забезпечується застосуванням різних технологічних прийомів. Наприклад, на поверхню оброблюваної деталі наносять тонкі плівки, які містять гідриди, оксиди, сульфіди, нітриди та інші. Такі плівки на поверхні беруть активну участь в протіканні хімічних реакцій, що сприяє адсорбуванню атомів насичуючого елементу. Але частіше вдаються до підбору компонентів, які додають до складу насичуючої суміші в різному співвідношенні.

Третім етапом формування захисного покриття є проникнення адсорбованих атомів у глибину виробу, тобто вступає в дію явище дифузії, механізму якої присвячені сотні і сотні наукових праць дослідників у різних країнах [1 - 6], систематизованих і упорядкованих з певних точок зору. Однак усі сходяться на тому, що переміщення атомів в кристалічних системах можливе лише при наявності неврівноважених вакансій. А генератором таких, як показано в роботах дослідників [7], є природні поліморфні та твердофазні перетворення.

I. Аналіз результатів експериментальних даних

Якщо механізм поверхневого дифузійного насичення заліза та залізовуглецевих сталей більш-менш визначений, то поверхневе насичення сталей аустенітного класу потребує додаткового дослідження та пояснення. Найперше, насичення їх із сумішей, стандартних для вуглецевих сталей, не відбувається зовсім, або не витримуються залежності глибини шару від часу та температури процесу. Тому для одержання захисного покриття на таких сталях, експериментатори підбирають досить складні за хімічним і процентним співвідношенням робочі суміші.

В роботі [8] у суміш для хромування аустенітної сталі 12Х18Н10Т, крім основних складових, (порошки хрому, оксиду алюмінію, хлористого амонію) вводять порошки олова, нікелю та заліза, що

інтенсифікує процес формування дифузійного шару.

Такий ефект інтенсифікації пояснюється взаємодією цих елементів з основою сталі, тобто із залізом та легуючими елементами сталі 12Х18Н10Т. Так, олово при концентрації 1,6 - 1,9 % приводить до $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення заліза [9], а це якраз і створює виникнення неврівноважених вакансій. Крім цього, олово утворює тверді розчини в широкому інтервалі концентрацій з α - залізом, а також евтектику при різних температурах і концентраціях олова, що сприяє дифузії не лише олова, а й інших елементів, адсорбованих сталлю. Важливо також те, що інтенсифікація відбувається при температурах нижче 900 ºС, тобто дифузія протікає в α – Fe.

Нікель формує метастабільний стан системи Fe – Ni, який зобов'язаний температурному гістерезису $\alpha \leftrightarrow \gamma$ - перетворення при підвищенні концентрації нікелю [9]. На рис. 1 приведена діаграма перетворення при неперервному нагріванні та охолодженні сплаву Fe – Ni з різною концентрацією нікелю. Криві не являються границями двох фаз ($\alpha + \gamma$), а означають інтервал температури, який відповідає від 10 до 90 % перетворення $\alpha \leftrightarrow \gamma$ заліза [9].

Таке перетворення в залежності від концентрації нікелю та температури нагрівання сприяє утворенню неврівноважених вакансій, що і забезпечує інтенсифікацію дифузії адсорбованих атомів.

Вплив присутнього залізного порошку, в насичуючій суміші полягає у зменшенні концентрації легуючих компонентів в поверхневому шарі в процесі адсорбування, що приводить до перетворення аустеніту у ферит, генеруючи цим самим утворення неврівноважених вакансій, що також сприяє інтенсифікації дифузійних процесів.

В роботі [10] показано, що при насиченні заліза хромом добавка в насичуючу суміш порошку алюмінію, кремнію і титану інтенсифікує формування дифузійного шару. Такий ефект автори пояснюють тим, що ці елементи при температурі насичення 900 - 1200 ºС звужують γ - область заліза, що приводить до $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення з відповідним генеруванням вакансій в поверхневому шарі насичуючого заліза. В таблиці 1 приведені значення максимальної розчинності елементів в γ - залізі, яка приводить до фазового перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$ при температурі 1150 ºС [7].

З таблиці видно, що інтенсифікуватимуть дифузійне насичення добавки порошків тих елементів, які мають менше значення концентрації, яка приводить до $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення заліза. Отже, при хромуванні добавка до суміші порошку будь-якого елементу, приведеного в таблиці 1, буде інтенсифікувати формування захисного дифузійного

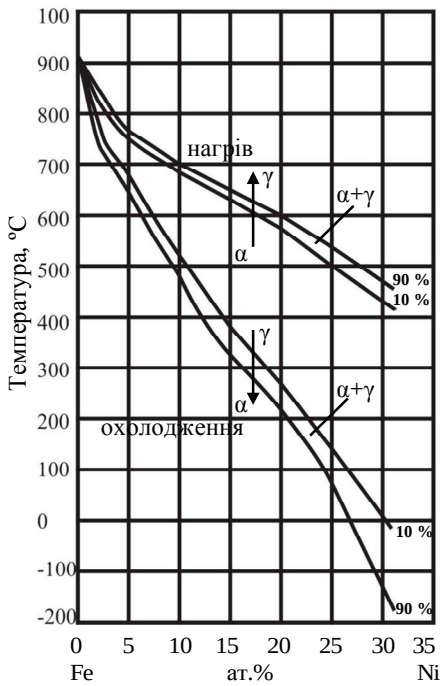

Рис. 1. Діаграма $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення заліза в залежності від температури нагрівання та концентрації нікелю в ньому.

шару на сталі.

Така дія домішкових елементів в насичуючій суміші, очевидно, повячана з твердофазними перетвореннями і в першу чергу з поліморфізмом заліза.

В роботі [11] досліджувався вплив високочастотного нагрівання на дифузію насичуючого елементу в залізо. Автор приходить до висновку, що просування температурного фронту в глибину зразка забезпечує $\alpha \rightarrow \gamma$ перетворення заліза синхронно з тепловим режимом його прогрівання. Дійсно, в момент $\alpha \rightarrow \gamma$ перебудови кристалічна гратка заліза в зоні перетворення практично відсутня, позаяк термодинамічно в цей момент немає переваги на існування будь-якої із них. Отже, утворюється зона квазірідкого стану, який характеризується руйнуванням, найперше, дальнього порядку атомів та виникненням великої кількості дефекиів у вигляді вакансій.

Поскільки температури фазового перетворення найперше досягає поверхневий шар, то відбувається інтенсивне адсорбування ним атомів із насичуючого середовища. В наступний момент часу досягає температури поліморфного перетворення більш глибокий шар і частина адсорбований атомів під дією градієнта концентрації та пружніх сил просувається разом з вузькою квазірідкою зоною $\alpha \rightarrow \gamma$

Таблиця 1

Розчинність елементів в залізі при 1150 ºС

Елемент	Cr	W	Ge	As	Mo	Si	Sn	Sb	V	Ti	Al	Be
Розчинність, %	12,5	6	3-6	3,5-4	3,1	2,15	2	1,9	1,4-1,6	0,75	0,6	0,3-0,4

перетворення в глибину заліза. Такий процес переміщення атомів дифундуючого елементу відповідає механізму зонного плавлення кристалу, що є досить показовим і зрозумілим.

Таке пояснення тим більш переконливе з гляду на те, що на металах, які не володіють поліморфними перетвореннями, наприклад, хром, нікель чи молібден, дифузійні шари не формуються взагалі, навіть при високочастотному нагріванні. На їх поверхні можливе лише утворення плівки продуктів взаємодії насичуючого елементу з основою цього металу.

Висновки

Отже, введення в робочу реакційну суміш порошку додаткових елементів для поверхневого дифузійного насичення інтенсифікує цей процес лише в тих випадках, коли вони, адсорбуючись сталлю, приводять до фазових перетворень в поверхневому шарі. Перебудова кристалічної структури супроводжується виникненням вакансій, що і забезпечує інтенсифікацію дифузійного переміщення атомів в металі.

Домішкові елементи, які не взаємодіють з атомами заліза та легуючих компонентів і не приводять до фазових перетворень, відіграють роль інертної добавки в суміші.

Ступінь впливу домішкових компонентів в реакційній суміші залежить від їх концентрації, температури та швидкості нагрівання суміші і зразків в ній.

Петрик І.Я. – к.т.н., доцент;
Лобурак В.Я. – інженер.

[1] W. Jost. *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*. – N.V. Acad. Press. 558 p. (1952).
[2] В. Зайт. *Диффузия в металлах*.– М.: ИЛ, 381 с. (1958).
[3] Дж. Манинг. *Кинетика диффузии атомов в кристаллах*. – М.: Мир, 251 с. (1971).
[4] Дж. Старк. *Диффузия в твердых телах*. – М.: Энергия, 239 с. (1980).
[5] М.А. Криштал. *Механизм диффузии в железных сплавах*. – М.: Металлургия, 400 с. (1972).
[6] А.Н. Минкевич. *Химико-термическая обработка металлов и сплавов*. – М.: Металлургия. 491 с. (1965).
[7] П.И. Мельник. Диффузионное насыщение железа и твердофазные превращения в сплавах. – М.: Металлургия, 129 с (1993).
[8] Л.Г. Ворошнин. Дынин Н.И., Соколовский Е.И., Борисёнок Г.В. Авт. Свид. №1261313.
[9] М. Хансен Андерко К. *Структуры двойных сплавов*. М.: Научно-техническое изд., 1488 с. (1962).
[10] П.И. Мельник Решетняк Ю.С. К вопросу многокомпонентного насыщения. // Порошковая металлургия.(8), сс. 100-102 (1976).
[11] П.И. Мельник Диффузионное насыщение при высокочастотном нагреве // Защитные покрытия на металлах. Выпуск 18, сс. 23-25 (19840).

I.Ya. Petryk, V.Ya. Loburak

Influence of Chemical Composition of The Reaction Mixture on the Formation of Surface of Diffusion Layers In Steels

Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Carpathian, 15 St. Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine

We consider physical and chemical processes in the reaction mixture and their effect on the formation of surface diffusion layers. Shown that the presence in the reaction mixture of chemical elements that lead to phase transitions and intensify diffusion saturation of steel.