

П.І. Мельник

Сучасні уявлення про механізм дифузійного формування поверхневого шару на залізі

Івано-Франківський університет права імені Короля Данила Галицького, вул. Коновальця, 35, м. Івано-Франківськ

Розглядається концепція вакансійного механізму формування легованого поверхневого шару на залізі, базуючись на існуванні в ньому природного поліморфного перетворення $\alpha \leftrightarrow \gamma$ при 910 °С.

Ключові слова: твердофазні перетворення, поверхневі шари, дифузія, енергетичні затрати, вакансійний механізм дифузії.

Стаття поступила до редакції 02.03.2011; прийнята до друку 15.06.2011.

Вступ

В основі одержання легованого поверхневого шару на залізі та його сплавах лежить відомий технологічний процес хіміко-термічної обробки (ХТО), при якому змінюється не лише структура металу чи сплаву, а й його хімічний склад на поверхні виробу. Для цього створюються середовища і експериментально підбираються технологічні режими для забезпечення процесу протікання на поверхні виробу хімічних реакцій з виділенням активних атомів, які, адсорбуючись, дифундують з поверхні в глибину металу. Цю технологію ще інакше називають поверхневим дифузійним насиченням, оскільки відповідальним за формування структури приповерхневих шарів є якраз дифузійні процеси.

Для здійснення поверхневого дифузійного насичення металу класична теорія розглядає необхідність створення направленого дифузійного потоку атомів насичуючого елемента з поверхні в його глибину. Це стає можливим при умові одночасного протікання трьох основних процесів: утворення вільних (активних) атомів насичуючого елемента на поверхні металевого виробу, який піддається насиченню; адсорбції атомів насичуючого елемента виробом; дифузії адсорбованих атомів у глибину виробу. Кожний із цих процесів забезпечується технологічним прийомом для його протікання [1].

I. Передумови теоретичних міркувань

Якщо перші два процеси (утворення вільних

атомів та їх адсорбція виробом) не викликають особливих труднощів у поясненні, то третій процес (дифузія адсорбованих атомів у глибину виробу) потребує додаткових пояснень, бо цілком зрозуміло, що осівшому на поверхні атому будь-якого елемента енергетично не вигідно проштовхуватись між (впорядкованими, щільно розміщеними один відносно одного) атомами кристалічної ґратки металу. Йому більш вигідно залишатись на поверхні металу, взаємодіяти з атомами свого елемента, формуючи кристалічну ґратку і утворюючи покриття з осаджених однорідних атомів, а не дифундувати в середовище атомів заліза.

Для пояснення руху чужорідних атомів в кристалічній ґратці були розроблені феноменологічна та атомістична теорії дифузії, які дозволяють в багатьох випадках пояснити рух атомів з поверхні металу в його глибину, накладаючи, в разі потреби, додаткові умови для здійснення цього уявного процесу. Однак, поза поясненням залишається той факт, коли чужорідні атоми багатьох елементів, осаджені на поверхню заліза, все-таки дифундують в його глибину, а ті ж осаджені атоми на хром, нікель, молібден, вольфрам, ванадій та більшості інших металів, не дифундують з поверхні в їх глибину.

Загальна теорія дифузії базується на уявленні переміщення маси атомів в кристалічній системі, яка забезпечується рухом окремого атому із одного вузла кристалічної ґратки в інший. Усі атоми безперервно коливаються навколо своїх середніх положень, отже, елементарний акт дифузії (перескок з одного вузла в інший) відповідає тому моменту, коли змінюється середнє положення (розташування) атомів. Для цього необхідно, щоб атом в даний момент володів достатньо високою енергією і в його оточенні існувала би вакансія, куди він міг би перейти. Такий

збіг умов є чисто спонтанним і описується логікою теорії імовірності.

Дифузія, як з теоретичної, так і експериментальної точок зору, являє собою результат сумування елементарних актів переміщення (перескоків) окремих атомів в кристалічній речовині на протязі часу, який є незрівнянно великим в порівнянні з часом циклу теплового коливання. Такий процес розглядають чисто статистично, базуючись на величині часу τ , який визначає послідовність перескоків в даній кристалічній системі. Неможливо передбачити, коли відбудеться черговий перескок даного атому, але за кінцевим результатом можливо встановити середній інтервал між перескоками, який виразиться залежністю:

$$\frac{1}{t} = Pn \exp(-\Delta H / RT),$$

де $\exp(-\Delta H / RT)$ — імовірність того, що атом на протязі одного коливання буде мати, за рахунок теплового руху, енергію ΔH ;

ΔH — енергія активації одного перескоку;

ν — число теплових коливань за секунду і визначається в першому наближенні рівнянням $\nu = kT/h$;

P — імовірність того, що атом з достатньо високою енергією, яка відповідає ентропії активації ΔS перескоку, все-таки досягне вузла свого переміщення.

Оцінкою частоти переміщень (перескоків) атомів в кристалічній системі є швидкість переміщення якоїсь кількості маси речовини на певну віддалі в напрямку зменшення градієнта концентрації дифундуючих атомів. В свою чергу, швидкість переміщення атомів в якомусь напрямку залежить від перепаду їх концентрації, напрямку руху, температури, будови кристалічної ґратки, природи речовин, які взаємодіють, та інших факторів, що не зовсім очевидні, а тому характеризуються коефіцієнтом дифузії, який враховує усі ці фактори. Виводиться коефіцієнт дифузії, виходячи із таких міркувань:

якщо dc є різниця концентрації в двох точках, які знаходяться на віддалі dx одна від одної в напрямку дифузії, то кількість речовини dm , що продифундує за час dt , через площу S поперечного перерізу потоку дифузії виразиться залежністю:

$$dm = DS \frac{dc}{dx} dt,$$

де величина D називається коефіцієнтом дифузії і вимірюється в m^2/s .

В даний час дифузійні процеси розглядаються в основному з позиції двох основних теорій: феноменологічної і атомістичної, які враховують значення коефіцієнтів дифузії.

Для описання масопереносу, що здійснюється в результаті переміщення атомів, в атомістичній теорії дифузії розрахунок ведуть в рамках конкретно визначеної моделі кристалу. Такий підхід дає можливість встановити температурну і концентраційну залежність коефіцієнта дифузії,

залежність його від ступеня дальнього порядку, а також параметру кореляції в сплавах. Це дозволяє також пов'язати коефіцієнт дифузії з енергетичними константами міжатомної взаємодії. Розвиток атомістичної теорії дифузії в чистих металах привів до зручної формули залежності коефіцієнта дифузії від абсолютної температури:

$$D = D_0 e^{-Q/RT},$$

відомій під назвою рівняння Арреніуса.

Такого типу залежність була підтверджена дослідями для дифузії в чистих металах. З допомогою високочистих радіоактивних ізотопів і досконалої методики пошарового аналізу були проведені високоточні дослідження процесів дифузії в багатьох металах і сплавах, особливо з ГЦК ґраткою. Вимірювали як параметри самодифузії, так і дифузії розчинених речовин та домішок. Справедливість рівняння Арреніуса була експериментально так добре встановлена, що стало прийнятим розглядати апіорі всяке відхилення від лінійної залежності $\ln D$ від $1/T$ як сумнівне [2]. Теоретично Віньярд [3] дав переконливе обґрунтування рівнянню Арреніуса, а теорія Зінера [4] для D_0 дозволила пояснити, чому ця величина так чітко вкладається в значення, що лежать в досить вузьких границях, приблизно $10^{-2} - 10^0 \text{ cm}^2/s$.

Феноменологічна теорія дифузії враховує рівняння Фіка, який вперше застосував до процесу дифузії класичний аналіз теплового потоку, що його провів раніше Фур'є. В основу цього аналізу покладено умову безперервності потоку речовини в напрямку градієнта концентрації дифундуючого елементу. Якщо вісь X паралельна напрямку градієнта концентрації C , то рівняння для потоку речовини, що виникає при даних умовах буде мати вигляд:

$$I = -D \left[\frac{\partial c}{\partial t} \right].$$

Цей вираз відомий під назвою першого закону Фіка. Слід звернути увагу на те, що при $\partial c / \partial t = 0$, $I = 0$. Це задовільняє умову відсутності результуючого потоку атомів в гомогенній системі.

Однак, само по собі це рівняння не може бути використане для вирішення практичних задач, зокрема для визначення коефіцієнтів дифузії, бо неможливо створити такі умови, за яких можна було би безпосередньо виміряти кількість дифундуючої речовини при постійному градієнті концентрації. Навпаки, набагато легше заміряти розподілення концентрації вздовж напрямку дифузії по закінченню певного проміжку часу. Для обчислення коефіцієнта дифузії, спираючись на дослідні дані, використовують другий закон Фіка, який виводиться з першого із врахуванням принципу збереження речовини і записується у вигляді:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial I}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial x} \left[D \frac{\partial c}{\partial x} \right].$$

Отже, в основі феноменологічного підходу до описання дифузії лежить наявність градієнта концентрації. Такий підхід до явища дифузії ставить

свою метою дати загальні макроскопічні рівняння для визначення потоків дифундуючих речовин. Хоча при цьому не враховується природа виникнення дифузійного потоку, використання середньостатистичних експериментальних даних дає добре узгоджені результати, які отримуються в рамках зроблених допущень. При такому підході проблема спрощується, оскільки встановлюється безпосередній зв'язок між початковим і кінцевим станом системи. Однак, можливості подібного аналізу обмежені якраз тим, що не враховується рух окремого атому.

Визначення коефіцієнта дифузії в сплавах є набагато складнішим, бо одні елементи прискорюють, а інші сповільнюють дифузійні процеси. Проведений аналіз дифузії в двокомпонентному сплаві показав, що необхідно розрізняти і враховувати в розрахунках два коефіцієнти дифузії: коефіцієнт дифузії компонента А в компонент В і коефіцієнт дифузії компонента В в компонент А. Вимірний дослідним шляхом коефіцієнт взаємної дифузії D_{AB} Даркен виразив співвідношенням:

$$D_{AB} = N_A D_B + N_B D_A,$$

де N_A і N_B — атомні долі компонентів А і В в бінарному сплаві.

Знаючи швидкість переміщення потоку v , можна визначити D_A і D_B , які називають парціальними коефіцієнтами дифузії.

При виведенні співвідношення Даркена [5] сплав розглядався як двокомпонентний, що складається із атомів А і В, але наявність вакансій до уваги не бралася. В 1949 році Бардін [9] вказав на некоректність такого підходу. Розглядаючи дифузію за вакансійним механізмом, він показав, що співвідношення Даркена повинні виконуватись лише в тому випадку, коли в будь-якій точці дифузійної зони вакансії знаходяться в локальній термодинамічній рівновазі, тобто хімічний потенціал вакансії $m_v=0$. Однак в сплаві завжди існують джерела, та стоки вакансій (дислокації, границі зерен і т.п.), які підтримують рівноважну концентрацію вакансій. Який вклад вносить у формулу Даркена потік вакансій детально розглянуто в роботі Манінга [5]. Ним описаний концентраційно неупорядкований бінарний твердий розчин, в якому присутня визначена рівноважна кількість вакансій, послідовність переміщення яких корельована.

В рамках цієї моделі показано, що для парціальних коефіцієнтів дифузії рівняння запишеться наступним чином:

для швидкодифундуючої компоненти

$$D_A = D'_A \left\{ I + \frac{d \log u_A}{d \log C_A} \right\} (I + V_A);$$

для повільнодифундуючої компоненти

$$D_B = D'_B \left\{ I + \frac{d \log u_A}{d \log C_A} \right\} (I + V_B);$$

тут $V_i = \frac{C_i(D'_A - D'_B)}{M_0(C_A D'_B + C_B D'_A)}$, де C_i — концентрація

вакансій, коефіцієнт $M_0 = 7,15$ (для сплавів з ГЦК

граткою) зумовлений наявністю вакансій. З цих рівнянь видно, що наявність потоку вакансій приводить до збільшення D_A і зменшення D_B , що є цілком закономірно, бо потік вакансій сприяє переміщенню атомів в протилежному напрямі.

Коефіцієнт взаємної дифузії за Манінгом [5]:

$$D = (C_A D'_A + C_B D'_B) \left\{ I + \frac{d \log u_A}{d \log C_A} \right\} S,$$

де $S = \frac{2C_A C_B (D'_A - D'_B)^2}{M_0 (C_A D'_A + C_B D'_B) (C_A D'_B + C_B D'_A)}$ і не

залежить від C .

За оцінкою Манінга величина S змінюється в залежності від величини співвідношення D'_A/D'_B . Однак уточнення розрахунків Даркена з врахуванням потоку вакансій, не дали суттєвої різниці із-за великої похибки визначення коефіцієнта взаємної дифузії.

Отже, дослідники дифузії в кристалічних системах схиляються до думки, що відповідальним за переміщення атомів є вакансії, які формують вакансійні потоки, забезпечуючи рух атомів у кристалах.

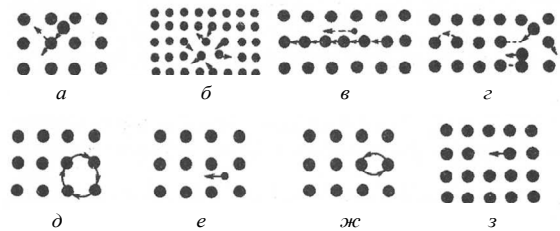


Рис. 1. Схема елементарних переміщень атомів в кристалах за різними механізмами дифузії: а – механізм непрямого переміщення міжвузлової конфігурації; б – релаксаційний механізм; в – краудіонний механізм; г – гантельний механізм непрямого переміщення міжвузлової конфігурації; д – кільцевий механізм; е – механізм прямого переміщення атомів між вузлами гратки; ж – обмінний механізм; з – вакансійний механізм.

Разом з тим пропонуються різні механізми елементарних переміщень атомів в кристалічній системі [1] з допомогою яких можна було би пояснити рух атомів в ній. На рис. 1. показані схеми найбільш вірогідних переміщень атомів в кристалах. Однак, реалізація багатьох із них в умовах теплового впливу на метал ставиться дослідниками під сумнів, бо їх реалізація пов'язана з надто великими затратами енергії. Так, обмінний механізм (його ще називають двоатомним кільцевим) для щільноупакованих кристалів ГЦК і ГПУ не може бути здійснений із-за великих спотворень гратки, яке пов'язане з ним. Такі спотворення вимагали б концентрації великої кількості енергії в дуже малому об'ємі, що є малоюмовірним. Багатоатомний кільцевий механізм немає такого недоліку, але одночасний синхронний рух великої кількості атомів, очевидно, також малоюмовірний. Тут перепоною являється значення ентропії, а не енергії.

Найбільш ймовірним є те, що при русі атомів

домішкових елементів в розчинах заміщення превалює вакансійний механізм. В основі цього механізму лежить той факт, що при будь-якій температурі вище абсолютного нуля певна частина вузлів ґратки не заповнена. Отже, існує мала, але скінчена ймовірність того, що сусідній з домішковим атомом вузол є вакантним. Тоді домішковий атом може переміститися, перескочивши у вакантний вузол ґратки.

Суттєвим в розчинах заміщення являються міжвузловий механізм витіснення і краудіонний. Відповідно до механізму витіснення атом якимось способом потрапляє у міжвузловий простір. Потім рухається через ґратку з деяким її спотворенням, виштовхує сусідній атом з вузла і займає його місце. Краудіон — це додатковий іон, який зміщує своїх сусідів вздовж одного із напрямків щільної упаковки в ґратці. Реалізувати такий механізм, ймовірно, зміг би потік частинок високої енергії, або іншої концентрованої енергії.

II. Теоретичне обґрунтування вакансійного механізму дифузії в залізі

Будь-яке переміщення атома в кристалічній ґратці пов'язано з її пружними спотвореннями незалежно від механізму його здійснення (рис. 1). В роботі [19] показано, що енергія утворення дефекта, в наближенні взаємодії з найближчим оточенням, визначається за формулою:

$$e_p = \frac{1}{2} \left[V_0 I_{ijlm} U_0^{lm}(p) - \frac{1}{N} \sum_{ks} (p) \sum_{ks} \frac{|\vec{l}_s(k) \vec{F}_p(k)|^2}{m w_s^2(k)} \right],$$

де I_{ijlm} — тензор модулів пружності чистого розчинника;

$U_0^{lm}(p)$ — тензор коефіцієнтів концентраційного розширення ґратки при впровадженні домішкового атома в позицію;

$\vec{l}_s(k)$ — вектор поляризації s-моди коливання з хвильовим вектором;

$w_s(k)$ — частота нормальних коливань;

$\vec{F}_p(k)$ — Фур'є-компонента сили, яка характеризує взаємодію атомів розчинника і впровадженого в позицію домішкового атома;

m — маса атома розчинника;

V_0 — об'єм елементарної комірки розчинника.

В рівнянні сумування по k поширюється на першу зону Брілюена. Сума по s означає суму по всіх трьох вітках акустичних коливань ґратки розчинника. Крім цього, обов'язковим являється сумування по індексах, які повторюються.

Для числових розрахунків енергії впровадження атомів в будь-яку позицію кристалічної ґратки нами були проведені розрахунки значень концентраційного розширення та модулів пружності концентраційних систем, які утворюються при взаємодії атома розчинника і домішок [6], що дало можливість розрахувати енергію переміщення атома домішкового елемента в α -залізі за різними можливими механізмами дифузії в кристалічній ґратці, виходячи з однакових посилань щодо методики обчислення.

Результати розрахунків значень затрат енергії на здійснення акту переміщення чужорідного атома в α -залізі приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Значення енергії активації переміщення атома домішкового елемента в α -Fe за різними механізмами дифузії

Механізм дифузії	Домішковий елемент											
	Fe	Co	Ni	V	Si	Mo	W	Al	Ti	S	B	C
	Енергія активації дифузії за різними механізмами											
$\Delta E_{\text{вак}}$	0,8045	0,8044	0,8043	0,8015	0,8005	0,7955	0,7945	0,7895	0,7845	0,7796	0,7345	0,6805
$\Delta E_{\text{окт}}$	5,452	5,443	5,437	5,514	5,373	5,575	5,569	5,603	5,585	5,246	5,074	5,000
$\Delta E_{\text{тетр}}$	8,161	8,158	8,157	8,187	8,132	8,207	8,208	8,219	8,227	8,082	8,031	8,987
$\Delta E_{\text{ію}}$	6,256	6,247	6,241	6,316	6,174	6,371	6,364	6,393	6,370	6,026	5,806	5,681
$\Delta E_{\text{мв}}$	11,708	11,699	11,693	11,768	11,626	11,823	11,816	11,845	11,822	11,817	11,261	11,133
U_{xx}	-0,100	-0,100	-0,101	-0,097	-0,103	-0,096	-0,095	-0,094	-0,093	-0,107	-0,113	-0,117
U_{zz}	0,866	0,861	0,862	0,851	0,870	0,845	0,844	0,840	0,840	0,885	0,903	0,917
$r_B, \text{Å}$	1,27	1,25	1,24	1,34	1,17	1,39	1,40	1,43	1,46	1,04	0,89	0,771

$\Delta E_{\text{вак}}, \Delta E_{\text{окт}}, \Delta E_{\text{тетр}}, \Delta E_{\text{ію}}, \Delta E_{\text{мв}}$ — енергія активації дифузії за вакансійним, міжвузловим (октаедричним і тетраедричним), прямого обміну і механізмом міжвузлового витіснення відповідно в eB; U_{xx}, U_{zz} — значення компонент тензора концентраційного розширення ґратки; r_B — радіус атома домішкового компоненту.

Аналіз одержаних результатів обчислення величини енергетичних затрат показує, що єдиним ймовірним являється вакансійний механізм дифузії домішкових атомів в кристалічній ґратці α -заліза, бо лише при такому способі переміщення чужорідних атомів кристалічна ґратка заліза піддається найменшим спотворенням і робота подолання пружних сил міжатомної взаємодії є мінімальною.

Великі значення енергії активації за міжвузловим механізмом для атомів вуглецю і бору, які утворюють тверді розчини впровадження в α -залізі, дозволяє зробити висновок, що цей механізм реалізується тільки у випадку наявності вакансії у вузлах ґратки заліза, найближчих до атому домішкового елемента. Значення енергії активації дифузії по октаедричних порожнинах значно менше енергії активації по тетраедричних порожнинах, що добре узгоджується з наявними експериментальними і розрахунковими даними інших авторів [7, 8].

Отже, приведений порівняльний аналіз енергетичних затрат на здійснення дифузії в α -залізі за різними механізмами дозволяє стверджувати, що відповідальним механізмом за дифузійні процеси, які реалізуються в α -залізі при тепловому впливі, є вакансійний. Реалізація інших механізмів дифузії, очевидно, можлива при лазерній обробці, радіоактивному опроміненні, вибуху і інших видах концентрованого підводу енергії до кристалічної речовини.

Беручи до уваги дані проведеного огляду літератури і порівняльного аналізу затрат енергії активації елементарних актів дифузії в α -залізі за різними механізмами, можна впевнено стверджувати,

що в процесі поверхневого дифузійного насичення заліза діє вакансійний механізм, а генерування неврівноважених вакансій зобов'язано природному поліморфному $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворенню, а також твердофазним перетворенням, які протікають в сплаві під дією зміни температури і концентрації насичуючого елемента в основі.

III. Експериментальне підтвердження вакансійного механізму дифузії в залізі

Результати дослідження дифузійного насичення заліза різними елементами показують, що стабільно формуються поверхневі шари на ньому лише при насиченні тими елементами, які на діаграмах стану "залізо-насичуючий елемент" (Fe-н.е.) утворюють вузьку замкнуту γ -область в інтервалі температур 910 – 1400 °С, як це показано на рис. 2 для декількох систем [1]. В цьому ж інтервалі температур протікає технологічний процес дифузійного насичення заліза та його сплавів. Саме цими елементами дифузійне насичення вивчено найбільш детально завдяки одержанню стійких результатів формування дифузійного шару.

В системах Fe-н.е., в яких зовсім відсутні замкнуті γ -області, як це показано на рис.3, дифузійні шари на залізі не формуються, а тому відсутні публікації про дослідження технологій їх насичення та, відповідно, властивостей.

Ще однією особливістю є те, що чим вужчий концентраційний інтервал замкнутої γ -області при

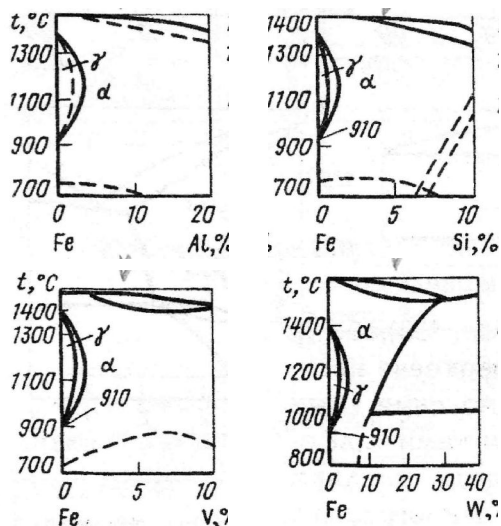


Рис. 2. Фрагменти діаграм станів Fe-н.е. в яких замкнуті γ -області і сформовані у вузькому концентраційному інтервалі.

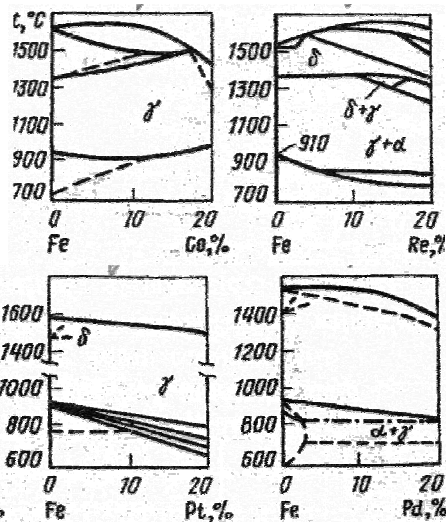


Рис. 3. Фрагменти діаграм станів Fe-н.е., в яких відсутні замкнуті γ -області.

Таблиця 2

Значення концентрації домішкового елемента в γ -залізі (максимальна розчинність), яка приводить до фазового перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$ -заліза при температурі 1150 °С [10]

Домішковий елемент	Cr	W	Ge	As	Mo	Si	Sn	Sb	V	Ti	Al	Be
Розчинність в γ -залізі, %	12,5	6	3-6	3r5-4	3,1	2,15	2	1,9	1,47-1,62	0,75	0,6	0,3-0,4

Таблиця 3

Тривалість насичення ($\tau_{\text{нас}}$) заліза різними елементами при 1000 °С для одержання глибини дифузійного шару 30 мкм, а також значення коефіцієнтів дифузії (D_0 , см²/с) [20] їх в залізо

Елемент	Cr	W	Mo	Si	V	Ti	Al	Be
$\tau_{\text{нас}}$, год	4	3,5	0,75	0,45	0,4	0,4	0,1	0,1
D_0 , см ² /с	$1,8 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^3$	0,44	0,44	$8 \cdot 10^2$	0,15	$3,23 \cdot 10^4$	0,1

температурі дифузійного насичення, тим інтенсивніше протікає формування поверхневого шару на залізі. В таблиці 2 приведені значення максимальної розчинності деяких домішкових елементів в залізі, які приводять до $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення.

Аналізуючи експериментальні дані залежності глибини дифузійної зони при хіміко-термічній обробці заліза від часу насичення цими елементами при однаковій температурі, приходимо до висновку, що для одержання однакої товщини дифузійного шару при насиченні різними елементами необхідний різний час витримки. Дослідники пояснюють це різницею в значеннях коефіцієнтів дифузії домішкового елемента в залізі.

В таблиці 3 приведені опосередковані дані, дослідження багатьох експериментаторів [11, 12, 13, 14, 15 - 18], значень величини затраченого часу для одержання дифузійного шару заданої товщини при однаковій температурі насичення заліза.

Як видно з даних таблиці 3, порядок розташування елементів за величиною затраченого часу для одержання дифузійного шару однакої товщини корелює із зміною концентраційної ширини замкнутої γ -області для кожного елемента (таблиця 3). В такому ж порядку розташовані елементи в ряд за зміною величини значення коефіцієнту дифузії. Це дає підставу вважати, що до початку формування дифузійного шару необхідно створити на поверхні заліза таку концентрацію насичуючого елемента, яка забезпечує протікання в поверхневому мікрошарі $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення, оскільки при 1000 °С залізо знаходиться в стані γ -фази. З цього моменту починається активне формування дифузійного шару за рахунок інтенсивного адсорбування атомів насичуючого елемента і дифузії їх в глибину заліза. Цілком очевидно, що чим вужча замкнута γ -область при температурі насичення, тим менший час потрібний для досягнення критичної концентрації елемента в поверхневому шарі заліза, при якій починається це перетворення. Цим і визначається тривалість формування дифузійного шару на першій стадії насичення. Оскільки параметри дифузії

визначаються з врахуванням експериментальних даних, то й час досягнення критичної концентрації насичуючого елемента в поверхневому шарі, природно, входить в розрахунок коефіцієнта дифузії, який є середньостатистичною характеристикою залежності проникнення атомів з поверхні в глибину металу при його хіміко-термічній обробці. Слід також відмітити той факт, що формування дифузійного шару на залізі елементами, які на діаграмі двохкомпонентних сплавів утворюють вузьку замкнуту γ -область, протікає стабільно в широкому інтервалі температур [11, 14].

Насичення заліза елементами, які на діаграмі станів двохкомпонентних систем забезпечують стабілізацію якоїсь із фаз заліза, або формують замкнуті області у широкому інтервалі температур, зовсім не утворюють дифузійного шару, або ж його формування не є стабільним, що викликає у дослідників суперечки про можливість взагалі проведення такими елементами хіміко-термічної обробки заліза, хоча за виробленими критеріями (утворення твердих розчинів із залізом та різниця в атомних діаметрах не більше 16%) ці елементи повинні формувати дифузійний шар. До таких елементів відносяться нікель, марганець, ніобій, а також кобальт, реній, платина. Ці елементи утворюють із залізом тверді розчини і різниця в розмірах атомних діаметрів незначна. Розміри атомних діаметрів (D) деяких елементів за даними [20] приведені в таблиці 4.

І якщо спроби дослідити дифузійне насичення заліза ренієм і платиною в літературі ще зустрічаються (бібліографія робіт [11, 14]), то публікацій, які підтверджували б можливість дифузійного насичення заліза кобальтом, цирконієм, ураном і плутонієм взагалі відсутні. Експериментатори приходять до висновку про неможливість одержання дифузійних шарів на залізі шляхом насичення його цими елементами за існуючими методиками хіміко-термічної обробки.

З приведеного аналізу літературних даних випливає висновок, що фазові перетворення в сплавах залізо-насичуючий елемент відіграють

Таблиця 4

Значення атомних діаметрів деяких елементів

Елемент	Be	Al	Si	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ge
D , Å	2,26	2,86	2,52	2,83	2,66	2,52	2,60	2,56	2,47	2,54	2,56	2,63
Елемент	As	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Ta	W	Re	Rt	U	Pu
D , Å	2,63	3,20	2,92	2,80	2,80	3,22	2,90	2,82	2,76	2,77	3,08	3,26

вирішальну роль у формуванні дифузійних покриттів на залізі. Вони являються ініціаторами протікання дифузійних процесів, механізм впливу яких полягає, очевидно, не тільки у створенні вакансій, по яких з найменшими енергетичними затратами здійснюються елементарні акти міграції атомів у кристалічній ґратці, а й у виникненні в ній пружних спотворень, які формують дислокаційні трубки (тунельні ефекти), що і забезпечує проникнення атомів насичуючого елемента в глибину заліза. Все це потребує подальшого прискіпливого дослідження з метою накопичення експериментальних результатів та теоретичних обґрунтувань. Але вже і тепер цілком можливо за будовою діаграми станів двокомпонентної системи дати якісну оцінку процесу формування дифузійного шару при хіміко-термічній обробці металеві основи будь-яким елементом. Іншими словами — передбачити імовірний результат такої обробки.

Висновок

Проведений огляд результатів теоретичних і експериментальних досліджень дифузії в металах і сплавах, дифузійного насичення заліза і його сплавів дає широку інформацію про роль твердофазних перетворень в дифузійних процесах. Перш за все слід відмітити той факт, що хіміко-термічна обробка заліза здійснюється досить великим числом елементів Періодичної системи, але стабільність процесу формування дифузійного шару спостерігається лише у випадку насичення деякими елементами. Цей результат дослідниками пояснюється впливом багатьох факторів, як, наприклад, різницею в розмірах атомних радіусів насичуючого елемента та заліза, електронною взаємодією, характером розчинності насичуючого елемента і хімічної взаємодії його з залізом та багатьма іншими. Однак з поля зору дослідників зникає питання впливу на дифузійні процеси в кристалічних системах природних поліморфних перетворень, хоча і є численні посилання на цей фактор. А саме він потребує досконалого дослідження, узагальнення і використання в технологічних схемах ХТО компактних і спікання порошкових матеріалів.

Поліморфні перетворення в залізі протікають під дією не тільки температури, але й, що є дуже суттєвим, в результаті зміни концентрації

насичуючого елемента при умовно ізотермічному процесі дифузійного насичення.

Роль поліморфного перетворення в механізмі формування дифузійного шару особливо чітко прослідковується в процесі насичення його різними елементами при високочастотному нагріванні [21], коли за дуже короткі проміжки часу в процесі нагрівання заліза формується дифузійний шар значної товщини, а в подальшому зростання його підпорядковується закономірностям росту при пічному нагріванні. Але такого ефективного формування дифузійного шару насичуючим елементом не спостерігається при високочастотному нагріванні вольфраму, молібдену, ніобію та інших металів, які не володіють поліморфними перетвореннями.

Поверхнєве насичення заліза, як результат взаємодії різних за природою елементів, постійно веде до фазового перетворення (утворення і розпад твердих розчинів, хімічних і електронних сполук, впорядкування і розпорядкування твердих розчинів на основі чистих елементів і електронних сполук та ін.), що, в свою чергу, супроводжується виникненням потоку неврівноважених вакансій, які і забезпечують умови для дифузійного масопереносу в металах, бо, як витікає з порівняльної оцінки величини затрати енергії на елементарний акт переміщення атома в кристал (табл. 1), найменшому її значенню відповідає саме вакансійний механізм. Основним генератором некомпенсованих вакансій є все-таки природні поліморфні перетворення в металах.

Надзвичайно важливою особливістю поліморфних металів є різна здатність їх модифікацій розчиняти в собі інші елементи. Як приклад, маємо різну розчинність елементів в α - і γ - модифікаціях заліза. В результаті $\gamma \rightarrow \alpha$ переходу кристалічна ґратка α -заліза терпить пружні деформації, що також інтенсифікує переміщення атомів в кристалічній системі.

Отже, ефект поліморфних перетворень в металах лежить в основі дифузійних процесів і його необхідно використовувати в технологічних схемах одержання захисних покриттів та нових матеріалів з наперед заданими властивостями. Хоча сама фізична суть поліморфізму металів недостатньо ясна і на сьогоднішній день.

Мельник П.І. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри будівництва.

- [1] П.И. Мельник. *Диффузионное насыщение железа и твердофазные превращения в сплавах*. Металлургия, М. 129 с. (1993).
- [2] А. Новик Аномалия в диффузии в металлах // *Новости физики твердого тела*, **2**, сс. 23-29 (1973).
- [3] G.H. Vineyard. Frequency factors in isotopic effects in Solid State rate process // *Phys. Chem. Solids*, **3**(1-2), pp. 121-127 (1957).
- [4] C. J. Zener // *Appl. Phys.*, **22**(4), pp. 372-375 (1951).
- [5] Дж. Маннинг. *Кинетика диффузии атомов в кристаллах*, Мир, М. 251 с. (1971).
- [6] П.И. Мельник, В.М. Крамар. Анализ значений энергии активации элементарных актов термодиффузии в α -железе по различным механизмам // *Защитные покрытия на металлах*, (21), сс. 1-5 (1987).

- [7] Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. *Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах*. Металлургия, М. 280 с. (1974).
- [8] *Диффузия в металлах с ОЦК решеткой*. Металлургия, М. 416 с. (1969).
- [9] Б.С. Бокштейн. *Диффузия в металлах*. Металлургия, М. 248 с. (1978).
- [10] А.Е. Вол. *Строение и свойства двойных металлических систем. Т.1,2*. Физматгиз, М. 982 с. (1962).
- [11] А.Н. Минкевич. *Химико-термическая обработка металлов и сплавов*. Металлургия, М. 491 с. (1965).
- [12] В. Зайт. *Диффузия в металлах*. ИЛ, М. 381 с. (1958).
- [13] Г.Н. Дубинин. *Диффузионное хромирование сплавов*. Машиностроение, М. 451 с. (1964).
- [14] Н.С. Горбунов. *Диффузионные покрытия на железе и стали*. Изд. АН СССР, М. 206 с. (1958).
- [15] *Металлизация сталей и сплавов в вакууме*. Под ред. Е.И. Пономаренко. Техника, К. 296 с. (1974).
- [16] В.Р. Рябов. *Алитирование стали*. Металлургия, М. 239 с. (1973).
- [17] И.В. Волобуев. Ниобирование стали. Т. 21. Харьковского политехнического института, Харьков: Изд. сс. 78-81. (1959).
- [18] Г.Н. Дубинин. Диффузия в сталь из газовой фазы // *ЖТФ*, **22**(3), сс. 816-818 (1952).
- [19] А.Г. Хачатурян. Теоретическое исследование энергии взаимодействия атомов внедрения, связанной с упругими искажениями кристаллической решетки // *ФТТ*, **9**(9), сс. 2861-2869 (1967).
- [20] *Свойства элементов: Справочник. Ч.1. Физические свойства* / Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. 600 с. (1976).
- [21] П.И. Мельник. Диффузионное насыщение при высокочастотном нагреве // *Защитные покрытия на металлах*, (18), сс. 23-25 (1984).

P.I. Melnyk

Current Understanding of Mechanism of Diffusion of the Surface Layer of Iron

Ivano-Frankivsk University of Law named after King Daniel Galician Konoval'tsya, 35 St. Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The concept of vacancy mechanism of doped surface layer of iron, based on the existence in it of natural polymorphic transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$ at 910 °C.