

П.І. Мельник, І.Я. Петрик

Роль поліморфних перетворень в металах в процесі їх хіміко-термічної обробки

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна
e-mail: ivan.petryk@rambler.ru, тел.: (03422) 59-60-75*

На прикладах дифузійного насичення заліза та його сплавів різними елементами в різних температурних режимах показано, що їх хіміко-термічну обробку забезпечує природне поліморфне $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення заліза.

Ключові слова: поліморфні перетворення, дифузійне насичення, критична концентрація.

Стаття постуила до редакції 03.07.2006; прийнята до друку 10.10.2006.

Вступ

Хіміко-термічною обробкою (ХТО) металів прийнято називати дифузійне легування поверхневих шарів атомами різних елементів при високих температурах за участю протікання хімічних реакцій, які забезпечують утворення активних атомів насичуючого елемента на поверхні оброблюваного металу. Необхідною умовою при цьому є адсорбція активних атомів і створення за рахунок цього градієнта концентрацій, який мав би активізувати їх рух в глибину металу, забезпечуючи процес легування поверхневих шарів. Отже, умовно, весь цикл ХТО розділяють на одночасно протікаючі три процеси: створення активних атомів насичуючого елемента за рахунок хімічних реакцій, забезпечення їх адсорбції (створення градієнта концентрації) і ініціювання їх руху в глибину металу за рахунок підвищення температури.

Якщо два перших етапи процесу ХТО не викликають затруднень в їх поясненні, то процес проникнення окремо взятого атома в кристалічну ґратку металу є проблематичним із-за великих затрат енергії, необхідної для його переміщення серед атомів впорядкованої структури. Навіть, враховуючи те, що реальна кристалічна ґратка містить дефекти завдяки домішковим атомам інших елементів, важко пояснити відносно легке проникнення, наприклад, атомів хрому з поверхні в глибину заліза і практично відсутність його проникнення в нікель [1]. Отже, пояснення цьому слід шукати в додаткових факторах, які впливають на дифузійні процеси в кристалічних системах. Одним із них є природне поліморфне перетворення $\alpha \leftrightarrow \gamma$ при 910 °С для чистого заліза та 723 °С для сплавів заліза з вуглецем, тобто сталей.

І. Вплив поліморфізму металу на дифузійні процеси в ньому

Багатьма дослідниками було показано, що метали які при нагріванні терплять поліморфні перетворення, характеризуються більш високими значеннями коефіцієнтів дифузії домішкових елементів [2]. Прискорюючи дію поліморфного перетворення в залізі на формування дифузійного шару при насиченні його різними елементами було зафіксовано К.П. Буніним ще в 1935 році. В опублікованій ним роботі [3] пропонувалось з метою “прискорення процесу цементації заліза металами” проводити не ізотермічну витримку, а здійснювати термоцикування з обов’язковим захопленням температури поліморфного перетворення сплаву залізо – насичуючий елемент. Одні вважають, що ефект прискорення дифузії пов’язаний з утворенням вакансій [4], а інші – що це пов’язано з дислокаційним механізмом [5]. В користь як того, так і іншого міркування є певні докази. Дослідження впливу стану кристалічної ґратки на дифузійно показало, що на рухливість атомів у металах, які володіють поліморфними перетвореннями [6], значний вплив справляє перебудова кристалічної ґратки металу також і в процесі швидкісної пластичної деформації [7]. Автори роботи [4] прийшли до висновку, що поліморфне перетворення в залізі на самодифузійно не впливає, а пришвидшує її лише при гетеродифузії. Аналізуючи отримані результати, вони підкреслюють, що питання про вплив поліморфних перетворень на дифузійно є достатньо складним і потребує більш глибокого дослідження.

Таблиця 1

Хімічний склад (%) зразків залізохромистих сплавів

№ зразка	Вміст елементу, %					
	Cr	C	Mn	Si	S	P
1	0,96	0,15	0,41	0,30	0,031	0,0035
2	1,55	0,16	0,39	0,31	0,033	0,0030
3	3,10	0,13	0,42	0,33	0,030	0,0030
4	4,05	0,15	0,40	0,32	0,035	0,0032
5	5,00	0,12	0,38	0,28	0,027	0,0038
6	7,20	0,14	0,38	0,27	0,029	0,0037
7	10,55	0,12	0,40	0,30	0,026	0,0025
8	12,25	0,14	0,39	0,27	0,026	0,0028
9	15,60	0,12	0,40	0,25	0,025	0,0027
10	19,78	0,11	0,40	0,26	0,025	0,0027

Нами досліджувався вплив твердофазних перетворень в залізі та сталях на дифузійні процеси при ХТО в режимі термоцикування в околі температури поліморфного перетворення, враховуючи також евтектоїдне.

II. Методика проведення експерименту

Для визначення температури твердофазного перетворення в залізі та сплавах знімали дериватограму із зразків-свідків на приладі системи "PAULIK". За термоэффектами визначили температуру такого перетворення і співставляли з відповідними значеннями їх на діаграмі стану Fe-C та Fe – л.е. (легуючий елемент). Зразки технічного заліза та сплавів піддавались дифузійному насиченню на протязі 2...8 годин за стандартною технологією насичення із порошкових сумішей [1] в режимі ізотермічної витримки при температурі вище температури термоэффекта та шляхом термоцикування в його околі. Поскілки ефект прискорення дифузії спостерігається лише в гетерогенній системі, а твердофазне перетворення відбувається тільки при досяганні певної концентрації домішкового елементу, яка забезпечує таке перетворення, то з метою підтвердження такого впливу нами були виплавлені зразки залізохромистих сплавів з різним вмістом в них хрому, які потім піддавались дифузійному хромуванню. Хімічний склад досліджуваних зразків наведений в таблиці 1.

Мікроструктура зразків досліджувалась з допомогою металомікроскопів ММР-2Р та МИМ-7, а мікротвердість визначалась мікротвердоміром ПМТ-3.

III. Експериментальні дані та їх обговорення

В двокомпонентних системах Fe-Ni та Fe-Mn насичення в ізотермічному режимі при 1150 °С помітного дифузійного шару не сформувало. В той же час в режимі термоцикування глибина проникнення дифундуючих елементів складала 120 і 180 мкм відповідно, що підтверджує результати багатьох дослідників позитивного впливу твердофазних перетворень на дифузійні процеси в металах та зокрема при їх ХТО.

Як видно з рис. 1, температура ізотермічної

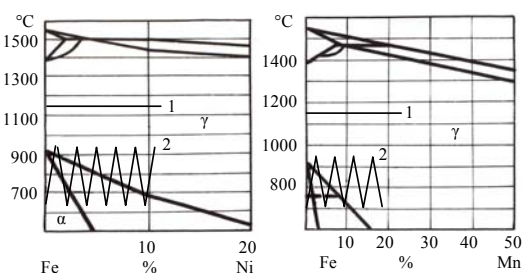


Рис. 1. Фрагменти діаграм стану двокомпонентних систем Fe-Ni та Fe-Mn з нанесеними температурами дифузійного насичення в ізотермічному режимі 1150 °С (1) та термоцикування в інтервалі 650-920 °С для Ni та 700-920 °С для Mn (2) на протязі 4-х годин.

витримки лежить в γ -області, кристалічна ґратка якої є більш щільно упакованою, і ефект адсорбції атомів іншого елементу подавлений, а, отже, відсутній градієнт концентрації в поверхневому шарі заліза. А тому витримка при цій температурі не приводить до формування дифузійного шару. Інтенсивне

Таблиця 2

Значення концентрації домішкового елемента в γ -залізі (максимальна розчинність), яка приводить до фазового перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$ -заліза при температурі 1150 °С [8]

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

просування дифундуючих атомів в глибину забезпечується проникненням їх в поверхневого моношарі заліза і накопичення до концентрації, значення якої приводить до фазового перетворення. А це супроводжується генеруванням неврівноважених вакансій, і, відповідно, до адсорбції чергової порції активних атомів із насичуючого середовища. Створюється градієнт концентрації, що знову дозволяє досягнути значення концентрації фазового перетворення уже в наступному шарі заліза по глибині. Отже, процес формування дифузійного шару є дискретним і складається з двох етапів: досягнення критичної концентрації і протікання фазового перетворення. Звідси видно, що чим менше значення критичної концентрації, яка приводить до фазового перетворення в системі Fe – л.е, тим за короткий час вона досягається, і тим інтенсивніше відбувається формування дифузійного шару.

В таблиці 2 приведені значення концентрації домішкових елементів, які приводять до фазового перетворення в залізі при температурі 1150 °С

Як видно з таблиці 2, найменше значення концентрації відповідає берилію, а найбільше – хрому, а тому за один і той же час насичення при цій температурі дифузійний шар буде більшим у тій системі, у якій критична концентрація домішкового елементу є меншою, що корелює з експериментальними даними [9] багатьох дослідників.

IV. Дифузійне хромування залізохромистих сплавів

Поклавши в основу те міркування, що концентраційна ширина γ -області при температурі насичення визначає інкубаційний період до початку формування дифузійного шару (тобто час потрібний для досягнення критичної концентрації, яка приводить до $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення в поверхневого шарі при заданій ізотермі), було досліджено насичення хромом залізохромистих сплавів з різним вмістом в них хрому (табл. 1). Збільшення концентрації хрому в залізі звужує γ -область, бо насичення хромом буде здійснюватись вже не від нульової концентрації хрому в залізі, а від якогось певного значення його в сплаві. Отже, чим вища концентрація хрому в залізохромистому сплаві, тим менше потрібно часу для досягнення в поверхневій зоні концентрації, яка веде до $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення.

Найбільша глибина проникнення хрому відповідає зразку з вмістом 10,55% хрому (табл. 1). Найменша товщина дифузійного шару відповідає зразкам із вмістом в них хрому 0,96; 1,55 і 3,1% відповідно.

І якщо незначну глибину дифузійного шару на низькохромистих зразках можна пояснити впливом досить великою, порівняно з вмістом в них хрому, концентрацією домішкових елементів, які гальмують дифузію, то аномально глибоке проникнення атомів хрому в зразку із вмістом 10,55% Cr, вимагало зовсім

іншого пояснення. Тим більше, що така глибина проникнення в зразки з такою концентрацією хрому спостерігалась при насиченні в ізотермічному режимі при 900 та 1050 °С на протязі тієї ж витримки за часом. Із аналізу результатів експерименту (рис. 2), видно, що при температурі насичення 950 °С фазовий перехід $\gamma \leftrightarrow \alpha$ заліза протікає в концентраційному інтервалі $\sim 11-12\%$ Cr. Найближче до цієї концентрації є саме зразок із вмістом 10,55 % Cr. Отже, достатньо незначного підвищення концентрації хрому в поверхневого шарі для того, щоб розпочалось фазове перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$, зона якого швидко просувається в глибину зразка. Така зона є по суті в квазірідкому стані, який

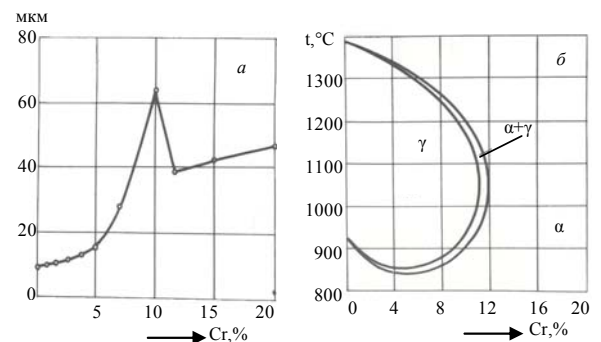


Рис. 2. Залежність глибини дифузійного шару від вихідного вмісту хрому в сплаві при температурі хромування 950 °С на протязі 3-х годин (а), а також фрагмент діаграми стану системи Fe-Cr (б).

характеризується ослабленими міжатомними зв'язками, великою кількістю вакансійних дефектів та спотворень, що забезпечує формування дифузійного потоку.

Інтенсивне формування хромованого дифузійного шару на зразках з вмістом хрому більше 12% завдячує тому, що сплав стабілізується в α -фазі і характеризується меншою щільністю упакування кристалічної ґратки та більшою кількістю в ній дефектів. Не виключається вплив інших факторів прискорення дифузійних процесів в α -залізі, наприклад, циклічна зміна констант пружності кристалічної ґратки під дією атомів домішкових елементів.

V. Поверхнєве насичення заліза при високочастотному нагріванні

Окремо вирізняється процес формування дифузійного шару на залізі і його сплавах при нагріванні струмами високої частоти, коли за дуже короткий час дифундуючий елемент проникає з поверхні на велику глибину. Такий сильний вплив струмів високої частоти на формування дифузійного шару експериментатори пояснюють по різному. Так, Г.М. Дубінін [1] вважає, що прискорення дифузії при цьому відбувається завдяки значному перегріванню тонких поверхневих шарів металу, в результаті чого

швидкість дифузії сильно зростає. І.М. Кінін [10] пояснив дію струмів високої частоти на формування дифузійного шару підвищеною активністю процесу насичення аустеніту, близького до зародкового стану. Чим більша швидкість нагрівання, тим більш дрібнозернистим є аустеніт і менша величина блоків, що забезпечує прискорення руху атомів насичуючого елементу.

Ці точки зору знаходять підтвердження в окремих експериментах, або теоретичних розрахунках, однак не дають однозначної переваги якому-небудь із пояснень.

Наші дослідження кінетики формування дифузійного шару на металах при насиченні їх хромом, кремнієм і титаном з газової фази із застосуванням високочастотного нагрівання виявили певні особливості в порівнянні з пічним нагріванням, а саме: 1) дифузійний шар за кілька секунд досягає значення, яке відповідає глибині проникнення дифундуючих атомів при багатогодинній витримці з нагріванням в електропечках; 2) дифузійні шари, які отримуються при високочастотному нагріванні суттєво відрізняються за структурою і мають більш різко виражену границю переходу від шару до основи в порівнянні з отриманими шарами при пічному нагріванні; 3) глибина і структура дифузійного шару залежить від характеристики високочастотної установки. На рис. 3 показана схема

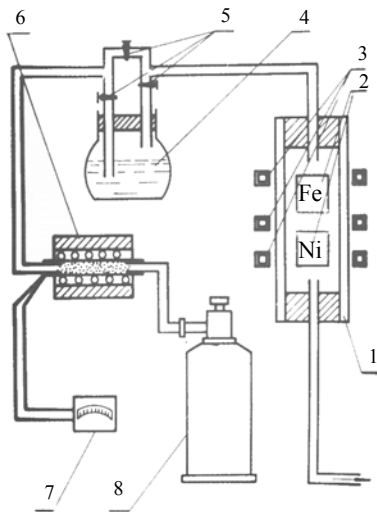


Рис. 3. Схема подачі хлоридів металу до зразка при високочастотному нагріванні: 1 – кварцева трубка; 2 – зразок; 3 – індуктор; 4 – ємність з хлоридом; 5 – двоходовий краник; 6 – піч для просушування водню; 7 – потенціометр; 8 – балон з воднем

подачі хлоридів металу до зразка при високочастотному нагріванні. В зоні індуктора кварцової трубки підвішувались одночасно зразки заліза і нікеля. подача хлоридів в зону індуктора проводилась двома шляхами. В першому випадку водень подавали в робочий об'єм через посудину з хлоридом насичуючого елементу. Через деякий час, достатній для заповнення всієї системи хлоридами, вмикали високочастотне нагрівання і при

температурі 1000-1050 °С проводили витримку протягом 25 секунд. В цьому випадку глибина дифузійного шару складала 80-100 мкм на залізі. На нікелі дифузійний шар відсутній. Це спостерігалось при насиченні як кремнієм, так і хромом та титаном. В усіх випадках при таких умовах експерименту на нікелі формування дифузійного шару не відбувалось. У другому випадку, спочатку систему продували воднем у відсутності парів хлоридів насичуючого елементу, а потім вмикали нагрівання. При досягненні температури на поверхні зразків 1000-1050 °С подачу водню в робочий об'єм здійснювали через пари хлориду насичуючого елементу і, як у попередньому випадку, витримка складала 25 секунд. Після цього перекривали шлях подачі водню через хлориди та інтенсивно продували робочий об'єм чистим воднем, з метою видалення з нього хлоридів насичуючого елементу, і вимикали нагрівання. В цьому випадку дифузійний шар не утворювався.

Обговорюючи результати експериментальних досліджень, ми дійшли висновку, що така висока швидкість дифузії насичуючих елементів в залізо при високочастотному нагріванні пов'язана з поліморфним перетворенням заліза. Цей ефект можна пояснити наступним міркуванням. При досягненні температури 910 °С в поверхневому шарі відбувається перетворення кристалічної ґратки $\alpha \rightarrow \gamma$ заліза. В цей момент кристалічна ґратка практично відсутня, бо термодинамічно в цих умовах немає переваги в існуванні того чи іншого типу ґратки. Утворюється зона квазірідкого стану, який характеризується руйнуванням дальнього порядку, виникненням великої кількості дефектів структури і в першу чергу вакансій та підвищеною адсорбційною здатністю. За рахунок підвищеної концентрації домішкового компонента в залізі, температура поліморфного перетворення в поверхневому шарі дещо підвищується, як це видно на рис. 1, і відповідно час адсорбування збільшується, що приводить до формування значного градієнта концентрації атомів насичуючого елементу. В наступний момент температури поліморфного перетворення досягає більш глибока зона заліза, формуючи в ньому квазірідкий стан. Під дією градієнта концентрації та пружних сил частина адсорбованих поверхнею заліза атомів насичуючого компонента просувається в глибину разом з рухом зони квазірідкого стану, яка виникає при досягненні температури поліморфного перетворення. Такий механізм діє за принципом очищення кристалів методом зонного плавлення.

Висновки

Результати проведених експериментів дають підставу стверджувати, що поліморфні, а також інші твердофазні перетворення в металах і сплавах є рушійною силою дифузійних процесів при їх хіміко-термічній обробці.

Завдяки природному поліморфному перетворенню $\alpha \leftrightarrow \gamma$, залізо та сплави на його основі

легко піддаються поверхневому насиченню багатьма елементами, чого не спостерігається на металах, які не володіють природними поліморфними перетвореннями. Так, не піддаються дифузійному насиченню хром, нікель, молібден, вольфрам та інші, які не мають поліморфних перетворень. На них можна одержати лише мікронні товщини покриття за рахунок хімічної взаємодії, так званої реакційної дифузії.

Мельник П.І. – доктор технічних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Петрик І.Я. – аспірант, кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] Г.Н. Дубинин. *Диффузионное хромирование сплавов*. Машиностроение, М. 451 с. (1964).
- [2] А. Новик. Аномалия диффузии в металлах. // *Новости физики твердого тела*, **2**, сс. 23-29 (1973).
- [3] К.П. Бунин. Способ ускорения процесса цементации железа металлами. // *Достижения металлургии в СССР и за границей (Днепропетровский металлургический институт)*, (3), сс. 33-35 (1935).
- [4] А.И. Лариков, В.М. Кальченко. К вопросу о механизме ускорения диффузии при многократном фазовом переходе. – В кн.: *Диффузионные процессы в металлах*. Наукова думка, К. сс. 61-66 (1968).
- [5] М.А. Криштал. Ускоренный и недиффузионный массоперенос в твердых телах. – В кн.: *Физика прочности и пластичности металлов и сплавов*. Изд. Куйбышевского госуниверситета, Куйбишев. сс. 31-38 (1981).
- [6] С.З. Бокштейн, С.Т. Кишкин, А.М. Мирський. Влияние тонкой структуры, возникающей в титане в процессе полиморфного превращения на диффузионную подвижность // *Изв. АН СССР. Металлы*, (5), сс. 210-215 (1971).
- [7] А.И. Лариков, В.Ф. Мазанка, В.М. Кальченко. Влияние типа кристаллической решетки на диффузию при скоростной пластической деформации. – В кн.: *Диффузионные процессы в металлах*. Изд. Тульского политехнического института, Тула. сс. 40-49 (1978).
- [8] А.Е. Вол. *Строение и свойства двойных металлических систем*. **1,2**, Физматгиз, М. 982 с. (1962).
- [9] А.Н. Минкевич. *Химико-термическая обработка металлов и сплавов*. Металлургия, М. 491 с. (1965).
- [10] И.Н. Кидин. Гипотеза о повышении активности процесса насыщения аустенита в зародышевом состоянии. // *Изв. вузов. Черная металлургия*, (3), сс. 148-153 (1964).

P.I. Melnyk, I.Ya. Petryk

Role of Polymorphic Transformations in Metals in the Process of Their Chemical-Termal Treatment

*Precarpathion National University named after V. Stefanyk,
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine,
e-mail: ivan.petryk@rambler.ru, phone: (03422) 59-60-75*

It is shown on the examples of diffusive satiation of iron and his alloys by different elements in different temperature conditions, that its chemical-thermal treatment provides natural polymorphic $\alpha \leftrightarrow \gamma$ transformation of iron.