**Ускорение диффузионных процессов в целях оптимизации операций ХТО**

**Введение**

Металлизация – метод повышения механических свойств и увеличения коррозионной стойкости, путем насыщения приповерхностных слоев металлическими легирующими элементами. Являясь разновидностью Химико-Термической Обработки (ХТО), металлизация приводит к изменению химического состава и образованию новых фаз в приповерхностных слоях материала обрабатываемого изделия. Не следует путать операции ХТО с методами нанесения пленок, защитных слоев и поверхностных покрытий (таких как плакирование), так как они представляют собой создание добавочного слоя поверх заготовки. При этом фактически не изменяется или изменяется на незначительную глубину исходный состав приповерхностного слоя. Более того, в ряде случаев возможно отслоение нанесенного покрытия, то есть значительную роль играет адгезия наносимого материала к поверхности.

Операции ХТО осуществляются за счет активизации диффузионных процессов при повышенных температурах и некоторых дополнительных видах воздействия. Поэтому поиск способов повышения эффективности металлизации напрямую связано с изучением возможностей ускорения процессов диффузии и массопереноса.

Задачей данной работы является обзор имеющихся способов ХТО, в частности металлизации, основных закономерностей протекания диффузионных процессов и на их основании поиск вариантов

**Основные стадии процессов ХТО**

Любой процесс ХТО металлов и сплавов включает в себя три вида взаимодействий: в пространстве, окружающем изделие; на границе раздела среда – металл; в самом металле. В общем случае эти взаимодействия можно представить в виде следующих последовательных стадий: 1) образование активных веществ в окружающей среде (или в отдельном реакционном объеме); 2) доставка этих веществ к поверхности изделия; 3) адсорбция активных атомов или молекул поверхностью металла; 4) реакции на поверхности (рост слоя за счет химической реакции или диффузии) и образование продуктов реакции, находящихся в адсорбированном состоянии; 5) десорбция продуктов реакции; 6) отвод продуктов реакции в окружающее пространство.

Кроме того, существуют также важные промежуточные процессы. Так, между стадиями 2 и 3 происходит образование так называемых «переходных комплексов», хемосорбции (стадия 3) может предшествовать адсорбция, а отводу продуктов реакции в окружающий объем (стадия 6) – их отвод из зоны реакции путем перехода в состояние физической адсорбции.

Скорость процесса ХТО в целом определяется скоростью протекания наиболее медленной стадии (или стадий), которая в свою очередь зависит от степени ее обратимости. В общем случае любая из перечисленных стадий процесса ХТО может быть лимитирующим звеном.

**Неоднозначность влияния температуры на ХТО**

Повышение температуры является наиболее действенным способом ускорения процессов диффузионного насыщения, так как коэффициент диффузии и константы скорости химических реакций связаны с температурой экспоненциальной зависимостью. Однако широкому внедрению этого способа для ускорения, например, процесса цементации в обычных печах с медленным нагревом препятствуют сильный рост зерна стали, снижение механических свойств слоя и сердцевины, повышенное коробление изделий, пересыщение поверхности углеродом и образование цементитной сетки. Эти обстоятельства не позволяют поднимать температуру цементации выше 950 – 1050 °С. Еще сложнее проводить хромирование или насыщение стали алюминием, кремнием, титаном, вольфрамом, молибденом и другими элементами, поскольку для этого требуются температуры от 1050 до 1300 °С.

Использование повышенных температур процесса ХТО в ряде случаев бывает ограничено неоднозначным влиянием температуры на различные стадии процесса. Диффузионная подвижность и химическая активность с повышением температуры возрастают, в то время, как константа скорости адсорбции уменьшается (при одинаковых характеристиках внешней среды). Число адсорбированных атомов (или молекул) на поверхности металла, связано (при прочих равных условиях) с температурой выражением



, (1)



где постоянная, теплота адсорбции.



Число адсорбированных частиц с повышением температуры уменьшается. Это следует учитывать при выборе температуры обработки. Колебания температуры процесса, особенно в районе фазовых и полиморфных превращений, в ряде случаев также позволяют интенсифицировать диффузионное насыщение. Исследователи обнаружили это влияние при борировании и алитировании стали. Широко применяется изменение температуры для некоторого ускорения процесса азотирования. Двух- и трехсупенчатые температурные режимы азотирования внедрены в производство и полностью себя оправдали.

**Влияние других факторов**

Давление активной газовой среды также сказывается на скорости протекания процессов ХТО, так как количество адсорбируемых атомов (или молекул) возрастает с увеличением давления газа.

Большое значение для протекания поверхностных реакций при ХТО имеет рациональный подвод активной среды (стадия 2) и своевременный отвод продуктов реакции (стадия 6). Известно, что увеличивая скорость газового потока в первый период цементации можно немного ускорить процесс насыщения. При газовом борировании никеля в смеси BCl3 и H2, было установлено, что увеличение скорости подачи смеси приводит к возрастанию скорости борирования. При этом важно соотношение скорости доставки атомов (или ионов) в активной форме к поверхности и их диффузии в глубину насыщаемого металла. От этого соотношения зависит концентрация элемента на поверхности и соответственно глубина диффузионного слоя. Чем больше концентрация на поверхности, тем больше глубина диффузионного слоя.

Интенсивность подвода активной среды непосредственно к поверхности насыщаемого металла будет влиять на распределение концентрации активного агента и продуктов реакции в реакционном объеме. Как показали Г.В. Самсонов и Г.Л. Жунковский, у поверхности насыщаемого металла в результате десорбции образуется область повышенной концентрации продуктов взаимодействия. У насыщающего компонента соответственно создается область повышенной концентрации исходного вещества. Другими словами, у обеих поверхностей образуются газообразные барьеры из продуктов реакции. Эти барьеры снижают длину свободного пробега активных атомов (молекул), и затрудняют их доступ в зону реакции. Устранив такие концентрационные барьеры можно интенсифицировать процесс разделения.

В настоящее время имеются способы интенсификации, которые способствуют срыву этих барьеров. К ним относятся насыщение с использованием кипящего или «псевдоожиженного», виброкипящего слоя и «циркуляционный» способ. Так, в одной из работ говорится, что процесс цементации при использовании нагрева в кипящем слое значительно ускоряется. Основными причинами этого явления авторы считают непрерывное поступление атомарного углерода к поверхности и постоянную очистку поверхности стали от сажи материалов кипящего слоя. Перспективно применение для ХТО виброкипящего слоя, в котором псевдоожиженное состояние получают не аэродинамическим, а механическим способом, используя специальные вибраторы.

Таким образом, используя методы, позволяющие принудительно подводить активные среды к насыщаемой поверхности и также принудительно отводить продукты реакции, можно в широких интервалах регулировать скорость насыщения. Следует отметить, что бесконтактная вакуумная металлизация, аэрозольный метод, использование энерговыделяющих паст и некоторые другие методы интенсификации так же частично основаны на ускорении второй и шестой стадий.

Для управления процессом насыщения, а следовательно, и для изыскания возможных способов его интенсификации, необходимо знать теплоты хемосорбции и десорбции насыщающих веществ и продуктов реакции; характер изменения этих величин с увеличением степени заполнения поверхности; энергии активации хемосорбции веществ, находящихся в реакционном объеме. А так же направление дипольных моментов их молекул, если они полярны или поляризуемы; теплоты образования термодинамически возможных фаз. В этом случае «проектирование» процессов диффузионного насыщения сведется к простому сопоставлению указанных величин.

Таким образом, состав среды должен быть подобран так, чтобы атомы насыщающего компонента имели высокую теплоту хемосорбции и прочно адсорбировались на поверхности. В тоже время важно, чтобы продукты реакции легко проникали в объем, т.е. имели низкое значение теплоты адсорбции на поверхности изделия. Кроме того, бывает необходимо, например, при насыщении из смеси газов, компонент, содержащий нужный элемент, имел большую теплоту адсорбции. Если это условие не соблюдается, то насыщаемое изделие покрывается «чехлом» из другого вещества, что резко замедлит процесс насыщения. Это наблюдается при взаимодействии вольфрама с кислородом и азотом при насыщении даже в достаточно чистом азоте или взаимодействии титана с воздухом при пониженном давлении.

Наблюдается также интенсификация процесса вакуумной цементации при циклическом изменении остаточного давления метана в камере.

Правильно подобранные активаторы процесса химико-термической обработки могут оказывать влияние на интенсивность процесса насыщения. Активаторы должны ускорять доставку насыщающего элемента к изделию путем образования газовой фазы; разлагаться и испаряться при нагреве и вытеснять воздух из объема, в котором проводится насыщение, а также приводить к удалению окисных пленок на металле, то есть подготавливать поверхность. Все многообразие применяемых активаторов можно разделить на 3 основные группы: водородсодержащие, кислородсодержащие, и соединения на основе галогенов. Все эти активаторы в той или иной мере отвечают требованиям, сформулированным выше, и значительно интенсифицируют процессы химико-термической обработки.

**Влияние искажений КР/Р на подвижность атомов**

**Упругая деформация.** Вопрос влияния неравновесных искажений на процесс диффузии детально рассмотрен Конобеевским. Существенное влияние на процесс диффузии в металлах и сплавах оказывают напряжения, обусловленные, например, действием внешней нагрузки или фазовыми превращениями, а также неоднородным распределением компонентов сплава. Это вытекает из рассмотрения процесса диффузии, обусловленного наличием градиентов концентрации , упругой деформацией и температуры .



В более общем виде уравнение диффузии можно выразить через градиент химического потенциала диффундирующего компонента (здесь – термодинамический потенциал, отнесенный к единице массы данной фазы):



, (2)



где – количество вещества, продиффундировавшего через единицу площади в единицу времени, – коэффициент, зависящий от свойств металла, – координата. Так как значение зависит от концентрации , упругой деформации и температуры , то можно записать:



, (3)



и уравнение (2) примет следующий вид:

, (4)



где – коэффициент диффузии, обусловленный наличием градиента концентрации; – коэффициент диффузии, обусловленный наличием градиента напряжений; а – коэффициент диффузии, обусловленный градиентом температуры. Причем, каждый из них выражается через соответствующую производную термодинамического потенциала:



, и . (5)



Конобеевский рассматривал случай, когда градиент температуры отсутствует, следовательно, в уравнении (4) отсутствует последнее слагаемое. Примером может служить упруго изогнутый блок, в котором деформация и упругие напряжения меняются постепенно от слоя к слою. Для этого случая уравнение Фика может быть записано так:

, (6)



где – концентрация, - деформация, – время, – коэффициент диффузии, обусловленный наличием градиента концентрации; – коэффициент диффузии, обусловленный наличием градиента напряжений. Конобеев показал, что в твердом растворе пропорционален относительному различию атомных радиусов компонентов и . В то время как первый член уравнения (6) приводит к выравниванию концентрации, второй, учитывающий неоднородное напряженное состояние, содействует разделению компонентов. Последний тип диффузии был назван «восходящей» диффузией. Действием восходящей диффузии был объяснен факт упрочнения деформированных образцов латуни и алюминиевой бронзы при отпуске в области 270 °С. Конобеевский рассмотрел также влияние напряжений, возникающих при фазовых превращениях. Было показано, что напряжения, возникающие при выделении новой фазы из твердого раствора, вызывают диффузионные потоки, ускоряющие процесс выделения новой фазы, действуя, таким образом, автокаталитически.



Уравнение Конобеевского было применено для объяснения зависимости коэффициента диффузии от концентрации. Это оказалось возможным при учете «концентрационных напряжений», вызванных изменением периода решетки для образования твердого раствора. Для этого случая уравнение (6) приобретает следующий вид:

, (7)



или, введя эффективный коэффициент диффузии:

, (8)



откуда

, (9)



где – коэффициент диффузии при бесконечно малой концентрации диффундирующего элемента, , – период решетки чистого растворителя, – модуль сдвига, - модуль всестороннего сжатия.



Из теории вытекает общий вывод о том, что в ряде случаев концентрационные искажения создают восходящую диффузию, которая при достаточно низких температурах вызывает рост флуктуаций концентрации вплоть до концентрации, соответствующей новой фазе.

**Пластическая деформация.** Деформация, связанная с образованием и движением разного рода дефектов в кристаллической решетке, должна оказывать существенное влияние на подвижность атомов.

С.Т. Конобеевский показал, что в деформированном тонком слое меди коэффициент диффузии никеля в медь возрастает более чем в 1000 раз. Герцрикен и Голубенко изучали влияние деформации на скорость диффузии цинка в α-латуни. Деформация создавалась благодаря различию в коэффициентах расширения латуни и никеля, причем металлы находились в тесном контакте. По сравнению с недеформированной латунью, коэффициент диффузии цинка из α-латуни при температурах 560, 600, 640 °С увеличивался соответственно в 1,7, в 4 и в 5 раз.

Изучалась атомная подвижность в образцах сплава Ar-Zn состава 70: 30 (ат.%), предварительно закаленных с 400 °С. В закаленных образцах с замороженным неравновесным числом вакансий подвижность атомов должна возрастать. Это действительно имело место. Измерения времени релаксации в области температур 30 – 70 °С позволили разделить величину энергии активации в сплаве, складывающейся из энергии образования вакансий и энергии их движения. Оказалось, что имеет такую же величину, как и при диффузии или самодиффузии. Как закалка, так и пластическая деформация приводят к пересыщению в числе вакансий. Из этого следует, что коэффициент диффузии должен возрастать при пластической деформации. Таким образом, при постоянной скорости деформации скорость диффузии должна возрастать в связи с увеличением числа вакансий:



. (10)



**Величина зерна и скорость диффузии**

Наблюдения показали, что на процессы диффузии, а следовательно, и скорость протекания химико-термической обработки, оказывает размер зерна. Так исследования В.С. Бугакова и Ф.П. Рыбалко показали, что коэффициент диффузии для монокристалла латуни при 700 °С в 40 раз меньше, чем при тех же условиях в поликристаллической латуни с размером зерна 130 мкм.

Аналогично при исследовании электролитической проводимости солей Хевеши, Таманн и Весци обнаружили значительно большую электропроводность поликристаллической соли по сравнению с монокристальной. В поликристалле в сравнении с монокристаллом имеются добавочные поверхности раздела, и поскольку на поверхностях раздела зерен (по работам Хейши) ионы связаны слабее, они имеют возможность чаще меняться местами, что и обуславливает более высокую электропроводность поликристалла. Основываясь на этом, Г. Таманн и А. Весзи вывели выражение для определения удельной граничной проводимости, на основании которого Бугаков и Рыбалко получили выражения для определения массопереноса через границу зерна.

, (11)



где , и – соответственно количества вещества, продиффундировавшего через границы, монокристалл (зерно) и эффективный поток через поликристалл (через зерно и границы). Так как в линейных задачах количество продиффундировавшего вещества пропорционально , то из (3) получаем:



(12)



Здесь , и – соответственно коэффициенты диффузии по границам и в монокристалле и эффективный коэффициент диффузии в поликристаллическом веществе. Если измерить коэффициент диффузии при двух размерах зерен и , то



,



. (12.а)



Исключив из этих двух уравнений , получим:



(13)



Измерив коэффициент диффузии при двух известных размерах зерен, по формуле (13) можно определить , не измеряя непосредственно коэффициента диффузии в монокристалле.



Расчеты коэффициента диффузии по границам зерен по формуле (12.а) неточны, в частности, и потому, что только при достаточно низких температурах можно диффузионные потоки через зерно и границу считать независимыми.

Зейт и Кейль не обнаружили влияния размера зерна на самодиффузию свинца и объясняют это способностью свинца к рекристаллизации при относительно низких температурах. Однако проведение эксперимента при температуре 25 °С позволило зафиксировать эффект.

На основании исследований, проведенных Манегольдом и Смиттельсом, сделан вывод о том, что зерно в 100 мкм является сравнительно крупным, и если , эффективные коэффициенты диффузии зерна в 100 мкм и монокристалла отличались бы всего на несколько процентов, что перекрывается ошибками опыта.



Для случая диффузии азота и водорода в металлы данные противоречивы, хотя отсутствие эффекта в некоторых опытах может не наблюдаться. По мнению С.Д. Герцрикена обогащение границ зерен примесями приводит к торможению процессов диффузии. Вследствие этого может иметь место разностный эффект, обусловленный влиянием примесей и разрыхленностью границ. Возможен даже такой случай, когда коэффициент диффузии через монокристалл может быть больше, чем через поликристалл.

Таким образом, в большинстве случаев скорость диффузии падает с увеличением зерна. Это объясняется тем, что на границах зерен решетка сильно искажена, следовательно, плотность дефектов значительно выше, чем внутри зерна. Как в случае с межузельным, так и вакансионным механизмами диффузии, наличие дефектов и действие внутренних напряжений значительно ускоряют диффузионные процессы. Поэтому, несмотря на то, что фронт границ гораздо у́же фронта зерен, эффективный коэффициент диффузии растет с измельчением зерен за счет усиления роли границ. Исключения составляют случаи, когда границы зерен насыщены примесями.

**Катализаторы**

Для каждой ХТО можно подобрать специальные добавки, позволяющие катализировать процесс. Однако применение всякого рода катализаторов имеет один общий недостаток: они все не влияют непосредственно на скорости диффузии насыщающего элемента в стали, кроме случаев, когда вещества наносят на поверхность изделия, и благодаря протекающим реакциям температура поверхностного слоя металла повышается. Поэтому катализаторы дают некоторый эффект только в начальной стадии процесса, после чего уже не действуют.

**Ультразвуковые колебания**

Влияние ультразвука на цементацию в жидких средах было изучено в ЭНИММСе. Ускорение цементации в 2 – 2,5 раза Е.М. Морозова и Б.Н. Батурина объясняют интенсивным перемещением расплава солей под действием ультразвуковых колебаний, что облегчает подвод новых порций среды к поверхности, удаление продуктов реакции и приводит к повышению концентрации углерода в поверхностных слоях, а следовательно – к увеличению глубины цементируемого слоя. Экспериментально установлено, что воздействие ультразвука увеличивает скорость насыщения стали азотом, бором, алюминием. Отметим, что влияние ультразвуковых колебаний на интенсификацию поверхностных явлений при многих процессах ХТО является очевидным. Методом радиоактивных изотопов изучена диффузия углерода в стали в интервале температур 400 – 580 °С в условиях воздействия ультразвуковых колебаний. Исследование показало, что влияние ультразвука на диффузионную подвижность углерода неоднозначно, и существенно зависит от амплитуды колебаний. При 400 °С подвижность атомов углерода в озвученном образце в 1,5 раза, а при 580 °С в 4 раза выше, чем в обычных условиях. Этот эффект, вероятно, связан с изменениями структуры стали под действием ультразвуковых колебаний. Имеются работы, в которых приведены убедительные доказательства влияния колебаний на тонкую структуру металлов (плотность дислокаций, их распределение, концентрацию точечных дефектов, субмикропористость, дефекты упаковки и т.д.).

Структурные факторы играют основную роль и в методах интенсификации, основанных на применении пластической деформации как предварительной, так и осуществляемой в процессе насыщения (механико-химико-термическая обработка).

**Насыщение из порошков**

Существуют следующие способы термодиффузионного алитирования (металлизации алюминием) с применением скоростного электронагрева:

1. в порошкообразных смесях;
2. в пастах;
3. в газовой среде
4. в жидкой среде (растворы солей)
5. металлизация стали алюминием и последующий отжиг с нагревом в ТВЧ.

Последний способ применяют в промышленности при алитировании рабочих фасок клапанов двигателей внутреннего сгорания. Остальные способы алитирования проверены в лабораторных условиях, причем наиболее полно исследован способ насыщения из активных паст.

Газовое алитирование армко-железа, среднеуглеродистой стали и стали 35ХМА. Источником активного агента являлись хлориды алюминия, предварительно созданные взаимодействием тщательно очищенного хлора и алюминиевого порошка при 600 – 650 °С. Алитирование стали 35ХМА при 800 – 1000 °С в течение 25 секунд привело к образованию слоя глубиной около 20 мкм. На армко-железе при 1200–1300 °С в течение 8 секунд образовался слой глубиной 300 мкм. Микротвердость слоя на армко-железе составляла около 320 кгс/мм2, а основы – 130 кгс/мм2. Металлографическое исследование после травления в смеси HF и HCl показало наличие на поверхности α-твердого раствора. Других фаз не обнаружено. Большим недостатком этих опытов является невысокая точность измерения температуры, проводившаяся оптическим пирометром ОППИР-09 и не позволившая исследовать кинетику процесса образования слоев.

**Список использованных источников**

1. Герцрикен, С.Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе /[Текст]/ С.Д. Герцрикен, И.Я. Дехтяр – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, Ленинград, издательство Типография №2 им. Евг. Соколовой УПП Ленсовнархоза, 1960. – 564 с.

2. Кидин, И.Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов /[Текст]/ И.Н. Кидин, В.И. Андрюшечкин, В.А. Волков, А.С. Холин. – М.: Изд-во Металлургия, 1978. – 320 с.

3. Акимова, И.А. Диффузионные процессы в металлах /[Текст]: учебное пособие/ Куйбышев, Изд-во Куйбышевский государственный университет. 1983. – 102 с.

4. Белов, А.Ф. Строение и свойства авиационных материалов /[Текст]: учебник для вузов/ А.Ф. Белов, Г.П. Бенедиктова, А.С. Висков и др. М.: Изд-во «Металлургия», 1989. – 338 с.

5. Мазанко, В.Ф. Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций: в двух томах /[Текст]/ В.Ф. Мазанко, А.В. Покоев, В.П. Миронов и др. – М.: Изд-во «Машиностроение-1»; Самара: Изд-во «Самарский университет», 2006. – Т. II. – 320 с.