

УДК 621.793.6

А.Ю. НЕЖВЕДІЛОВ

*Національний аерокосмічний університет ім. М.Е. Жуковського "ХАІ", Україна***МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ ДИФУЗІЙНОГО НАСИЧЕННЯ**

У статті розглянули дифузійний процес який протікає при імпульсному впливі та циклічній зміні параметрів процесу. Проаналізован дифузійний шар та етапи дифузійного насичення. Розглянуті фактори, які впливають на процес дифузії та встановлені закономірності їх впливу. При оцінці рушійної сили встановлена залежність дрейфової швидкості від різниці потенціалів. Згідно із математичними законами встановлена концентрації дифундуючого елементу. Експериментальними дослідженнями встановлена можливість підвищення швидкості та глибини дифузійного насичення деталей азотом.

Ключові слова: дифузія, дифузанти, рушійна сила, фаза.

Вступ

Дифузійні процеси, як відомо, при імпульсному впливі та циклічній зміні параметрів відрізняються від процесів дифузії у стаціонарних умовах. Основною особливістю є створення рушійної сили, що забезпечує деяку додаткову дрейфову швидкість дифузанта, та появу явищ, подібних до електропластичного ефекту Троїцького [1]. Цей аспект не береться до уваги у моделях дифузійного насичення при ХТО [2 – 6], що базуються на використанні класичних законів дифузії Фіка. Проте, вклад цих складових може бути досить вагомим.

Дифузійне насичення

Технологічний процес ВТАПТР можна розглядати як дифузійний процес з поверхневого джерела з обмеженою кількістю речовини за наявності зовнішньої рушійної сили (пульсуючого тліючого розряду та газотермоциклів). Припустимо, що дифузійний потік легуючого елементу (газу) розповсюджується тільки у напрямку вісі x (дифузія углиб металу „+”, деазотування – „-”). Тоді дифузійний процес проникнення газу у метал через границю розподілу між газовою фазою та металевим розчином можна описати диференціальним рівнянням масоперенесення:

$$\left[D(x, T) \frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0} = \gamma(C_{\text{grain}} - C_g), \quad (1)$$

де $C(x, t)$ - абсолютна концентрація газу в точці x у момент часу t ;

C_{grain} – концентрація легуючого елементу на поверхні металу;

C_g – концентрація легуючого елементу у газовому середовищі;

γ – коефіцієнт масоперенесення (який залежить від хімічного складу металевого розчину, хімічної розчинності легуючого елементу та наявності зовнішніх електромагнітних полів).

Введемо параметр X_{max} – максимальна глибина проникнення легуючого елементу у метал за час τ . Її величину визначають експериментальним шляхом. При $x \geq X_{\text{max}}$ від поверхні розділу газ-метал в процесі обробки концентрація азоту дорівнює C_0 , що відповідає концентрації до початку процесу обробки.

За наступних граничних умов:

$$C(x, 0) = C(x, t) \Big|_{x \geq X_{\text{max}}} = C_0;$$

$$0 \leq x \leq X_{\text{max}}; 0 \leq t \leq \tau,$$

аналітична залежність коефіцієнту дифузії від концентрації легуючого елементу може бути виражена співвідношенням:

$$D = D_0 \frac{C_{\text{max}}}{C_{\text{max}} - C(x, t)}, \quad (2)$$

де C_{max} - концентрація насичення;

D_0 - значення коефіцієнту дифузії при зменшенні концентрації розчинного елементу до нуля.

Ця залежність показує, що коефіцієнт дифузії при наближенні концентрації дифундуючого елементу до граничного значення його розчинності різко зростає. Концентрація ж дифундуючого елементу на поверхні, у свою чергу, залежить від активності насичуючого середовища, що забезпечує постачання атомів цього елементу на поверхню, швидкості ди-

фузійних процесів, які призводять до переходу цих атомів вглиб металу, складу та структури утворених фаз.

Тліючим розрядом у перші 15...30 хв. створюється приповерхнева дифузійна зона певної глибини з підвищеною концентрацією азоту. Вона має досить високу дефектність структури, що уповільнює проникнення азоту в об'єм металу. За цей час концентрація азоту виходить майже на межу насичення. Якщо на поверхні концентрація азоту досягає величини, необхідної для утворення ϵ - або γ' -нітриду (6...11 та 1,5...5 % за масою відповідно), то утворюються саме ці нітриди. Вони зростають з окремих зародків та швидко утворюють суцільний шар, який називають нітридним. Співставляючи коефіцієнти дифузії азоту в ϵ - γ' -та α -фазах, можна зробити висновок, що при 550°C швидкість дифузії азоту в α -фазі у 60 разів більше ніж у ϵ -фазі і в 25,5 разів γ' -фазі [7]. Після утворення на поверхні шарів ϵ - та γ' -фаз (для випадку газового азотування воно закінчується за 10 хв. при температурі 550°C) подальше збільшення глибини дифузійного шару контролюється швидкістю дифузії азоту через ϵ - і γ' -фази. При азотуванні протягом 6 годин при температурі 550°C сумарного товщина цих двох шарів досягає 0,04 мм [8].

Для створення сприятливих умов для внутрішнього (у метали) перерозподілу азоту та деазотування з тонкого поверхневого шару вглиб металу, контролю концентрації азоту на границі розподілу газ-метал та, відповідно, ширини дифузійної зони, у процесі дифузійного насичення застосовано циклічне припинення подавання реакційного газу у камеру установки. На першому напівциклі процесу (стадія дифузійного насичення) відбувається азотування при проточному подаванні робочої суміші газів у вакуумну камеру установки. При цьому поверхня деталі насичується азотом з утворенням нітридної зони. Для максимального використання тільки найбільш активних періодів дифузійного процесу, тривалість півциклів насичення та розсмоктування азотованого шару складала 15...30 хв.

Далі, на другому етапі (стадія розсмоктування) подачу робочої суміші газів припиняють. При цьому відбувається її дисоціація, а азотний потенціал падає практично до нуля. Оскільки нітридна зона складається з метастабільних фаз, у яких азот є активним та здатним до дифузії, створюється високий градієнт концентрації на межі нітридної зони та зони внутрішнього азотування. Починається процес вирівнювання концентрацій, при якому дифузія азоту відбувається переважно вглибину деталі (яка підлягає обробці) за рахунок рушійної сили, що забезпечує додаткову дрейфову швидкість дифузанта, тим самим зменшуючи концентрацію азоту у нітридній

зоні (відбувається розпад ϵ -фази), що надає можливість для подальшого насичення цієї фази азотом. Процес формування азотованого шару значно прискорюється.

У той же час, коефіцієнт дифузії залежить і від температури T . Цей факт описується законом Ареніуса:

$$D = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (3)$$

де A – передекспоненційний фактор, що залежить, головним чином, від типу кристалічної решітки абсорбенту;

R – газова стала;

Q – енергія активації дифузії (теплота розривлення кристалічної решітки).

На основі проведеної значної кількості досліджень встановлено, що всі структурні дефекти – вакансії, границі зерен, зовнішня поверхня, дислокації тощо впливають на дифузійну рухливість атомів. При ХТО взагалі, і при ВТАППТР зокрема, реалізуються як об'ємна дифузія (у кожному зерні), яка дає основний внесок у дифузійний потік, так і дифузія по границях зерен (зерногранична дифузія).

Дифузія вздовж границь зерен відбувається з більшою швидкістю, ніж в об'ємі зерна. Це пояснюється тим, що висококутові границі незалежно від їх фізичної моделі містять підвищену концентрацію вакансій та порушень періодичності розташування атомів, що збільшує імовірність атомних переходів та зменшує енергію активації дифузії (ця енергія для зернограничної дифузії складає 0,5...0,7 від об'ємної [8]).

На швидкість дифузії по границях зерен значно впливає взаємне розорієнтування зерен та їх величина. Таким чином, чим менше зерно, тим більшою є протяжність границь, і тим швидше відбувається дифузія та, за інших однакових умов, товщина дифузійного шару виявляється більшою.

Цю обставину, а також факт залежності коефіцієнту дифузії від температури враховано при застосуванні термоциклів у процесі іонноазотуючої обробки. Температурний діапазон термоциклів визначено у відповідності з діаграмою “залізо – азот”. Діаграма має критичні точки, які відокремлюють області з різним фазовим складом. За рахунок підбирання значень температур відбуваються циклічні фазові перетворення – перехід з низькотемпературної області (нижче температури евтектоїдного перетворення – 591°C), де існує азотистий мартенсит, до області стійкого аустеніту та у зворотному напрямку. Ці перетворення призводять до зменшення розмірів зерна та збільшення дифузійних переміщень. При цьому одночасно можуть існувати дві та більше фази з різними будовами кристалічних решіток та

різними об'ємами. Одночасно збільшується протяжність границь, отже, відповідно, і активність граничної дифузії. Відомо, що при евтектоїдному перетворенні азотистий мартенсит формується зі збільшенням об'єму. Так само зі збільшенням об'єму відбувається і сам процес азотування, тобто ці два процеси при накладанні додатково ініціюють один одного у термодинамічному сенсі.

Величина рушійної сили у значній мірі визначається напругою, що подається при обробці тліючим розрядом, отже $\langle V \rangle_F$ – дрейфова швидкість значною мірою залежить від різниці потенціалу, тобто від початкової швидкості іонів азоту при “загонці” останніх у метал.

Відомо, що кінетична енергія зарядженої частки (електрону або іону) є прямо пропорційною величині падіння потенціалу, яка припадає на довжину вільного пробігу цієї частки. Експериментальними дослідженнями впливу імпульсів високого струму на плазму тліючого розряду встановлено, що при тривалості імпульсу до декількох мікросекунд газорозрядний проміжок здатний витримувати напругу, яка значно перевищує напругу стаціонарного розряду, ще не призводячи до дугового пробою. Отже, збільшуючи напругу на полюсах установки до 1000...1200 В (замість 300...400 В при іонному азотуванні у постійному струмі), ми значно підвищуємо ступінь аномальності тліючого розряду, збільшимо енергію позитивних іонів азоту, які бомбардують поверхню деталі катоду. Це збільшує швидкість та глибину дифузійного насичення деталей азотом.

Згідно з 1-м законом Фіка, за наявності рушійної сили (як результату застосування ВТАППТР), потік J дифундуючого елемента містить поправку відповідно додаткового дрейфового вкладу і має вигляд:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} + C_D \cdot \langle V \rangle_F,$$

де $C_D \cdot \langle V \rangle_F$ – дрейфовий вклад (C_D – концентрація дефектів, $\langle V \rangle_F$ – дрейфова швидкість, зумовлена імпульсами струму, газо- та термоциклами).

Тоді, відповідно до другого закону Фіка, зміна концентрації дифундуючого елемента у часі буде описуватися наступним рівнянням:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \langle V_x \rangle_F \frac{\partial C}{\partial x}.$$

Для дифузії у напівкінечне тверде тіло з джерела з обмеженою кількістю речовини розв'язання даного рівняння матиме вигляд:

$$C(x) = \frac{C_{\text{grain}} \cdot L_N}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp \left[-\frac{(x - \langle V \rangle_F \cdot t)^2}{4Dt} \right],$$

де L_N – товщина нітридної зони;

$\langle V \rangle_F \cdot t = x_{\text{ВТАППТР}}$ – зміна глибини проникнення дифузанта, зумовлена застосуванням ВТАППТР, яку можна розрахувати за формулою:

$$x_{\text{ВТАППТР}} = x - \sqrt{\left(\ln \left[\frac{C_{\text{grain}} \cdot L_N}{2\sqrt{\pi Dt}} \right] - \ln C_x \right) \cdot 4Dt}. \quad (4)$$

Висновки

За умов ВТАППТР суттєво посилюється дифузійна рухливість іонів азоту за рахунок підвищення їх кінетичної енергії. Під час розряду поверхня металу розігрівається, що сприяє проникненню іонів азоту в об'єм металу з подальшим перерозподілом та утворенням нових фаз. Таким чином, удосконалена модель дифузійного насичення металу азотом, на відміну від існуючих, враховує додаткову рушійну силу, обумовлену застосуванням пульсуючого термоциклічного режиму, що сприяє більш швидкому створенню на поверхні металу шару з граничною концентрацією азоту та підвищеною густиною дефектів і забезпечує додаткову дрейфову швидкість дифузанта.

Література

1. Копанев, А.А. К вопросу о природе электропластического эффекта в металлах [Текст] / А.А. Копанев // Проблемы прочности. – 1991. – № 1. – С. 47 – 51.
2. Теория и технология азотирования [Текст]/ Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Г.И. Шлис [и др.]. – М.: Металлургия, 1991. – 320 с.
3. Третьяков, В.И. Моделирование химико-термической обработки в тлеющем разряде [Текст]/ В.И. Третьяков // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. – № 8. – С. 27 – 31.
4. Keddum, M. Surface modification of the pure iron by the pulse plasma nitriding: Application of a kinetic model [Text] / M. Keddum // Materials Science and Engineering. – 2007. – № 462. – P. 169 – 173.
5. Campos, I. Evaluation of the diffusion coefficient of nitrogen in Fe4Ni-x nitride layers during microwave post-discharge nitriding [Text] / I. Campos, R. Torres, O. Bautista // Applied Surface Science. – 2005. – № 249. – P. 54 – 59.

6. *Металловедение. Термическая и химико-термическая обработка сплавов: [Текст]: сб. науч. тр. / под ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. – 248 с.*

7. *Азотирование и карбонитрирование [Текст]: пер. с нем. / Р. Чаттерджи-Фишер,*

Ф.В. Эйзел, Р. Хоффман [и др.]; под ред. А.В. Супова. – М.: Металлургия, 1990. – 279 с.

8. *Термическая обработка в машиностроении: справочник [Текст] / Под ред. Ю.М. Лахтина. – М.: Машиностроение, 1980. – 783 с.*

Поступила в редакцию 12.03.2012

Рецензент: д-р техн. наук, проф., проф. кафедры интегрированных технологий А.Я. Мовшович, Национальный технический университет «ХПИ», Харьков, Украина.

МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ДИФфуЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ

А.Ю. Нежведилов

В статье рассмотрели диффузный процесс, который протекает при импульсном воздействии и циклическом изменении параметров процесса. Проанализированы диффузионный слой и этапы диффузионного насыщения. Рассмотрены факторы, влияющие на процесс диффузии и установлены закономерности их влияния. При оценке движущей силы установлена зависимость дрейфовой скорости от разности потенциалов. Согласно математическим законам установлены концентрации диффундирующего элемента. Экспериментальными исследованиями установлена возможность повышения скорости и глубину диффузионного насыщения деталей азотом.

Ключевые слова: диффузия, диффузант, движущая сила, фаза.

A MODEL OF DIFFUZION SATURATION

A. Y. Nezhvedilov

The article examined the diffusion process which occurs at pulse impact and cyclic changes of process parameters. Analysis of the diffusion layer and the stages of diffusion saturation process. The factors affecting the diffusion process and established patterns of influence are considered. In assessing the driving force of the dependence of the drift velocity of the potential difference is defined. According to the mathematical laws concentration of diffusing elements was defined. Experimental studies established the possibility of increasing the speed and depth of diffusion saturation with nitrogen details.

Key words: diffusion, diffusant, motive force, phase.

Нежведилов Артур Юсуфович – аспирант кафедры технологии производства двигателей летательных аппаратов Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина, e-mail: nezhvedilov77@mail.ru.