УДК 669:018;669:788;621

ПРО ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВОДНЕВО-СТИМУЛЬОВАНОЇ ДИФУЗІЇ В МЕТАЛАХ І СПЛАВАХ

Ю.М.Буравльов, А.Г.Милославський

В наш час зростає інтерес до вивчення загальних закономірностей і властивостей системи «метал-водень» тому, що взаємодія водню з поверхнею металів і сплавів в широкому діапазоні температур є особливо важливою проблемою фізичного матеріалознавства. Важко переоцінити роль цієї системи, бо вона має величезне наукове та прикладне значення, починаючи з використання її в атомній промисловості (створення термостабільних уповільнювачів, стійких перших стінок термоядерних реакторів та інше), водневій енергетиці (зберігання, транспортування та видобування водню) і закінчуючи розробкою засобів боротьби з водневою крихкістю металів, удосконаленням засобів хіміко-термічної обробки (ХТО) металів і сплавів.

Не зважаючи на значні результати досліджень в зазначених напрямках, багато закономірностей взаємодії водню з металом до цього часу недостатньо вивчені. Сучасні уявлення про дифузію водню в металах не можна вважати сталими, теоретична інтерпретація особливостей взаємодії водню з металами все ще залишається не повною [1-8 та інші]. В зв'язку з тим, що вказана проблема недостатньо вивчена, немає можливості розробити ефективні засоби стримання або зменшення впливу водневого насичення металів і сплавів, що різко знижує їх технологічний ресурс, удосконалювати засоби, що широко застосовуються в машинобудуванні, ХТО та інше.

Відомо, що внаслідок поверхневого ослаблення, спрацьованості, корозії і втоми при експлуатації з ладу виходить приблизно 90% жеталей машин та інструментів, що обумовлено нашкодженням поверхні матеріалів. Тому в машинобудуванні широко використовуються засоби поверхневого дифузійного насичення сплавів (азотування, цементування, дифузійна металізація та інше) для зміни їх складу та покращення фізико-хімічного властивостей.

В багатьох роботах традиційно водень вважається шкідливим домішком (воднева крихкість, флокени, воднева корозія тощо). Про важливість проблеми водневої крихкісті металів свідчать більш ніж 25 монографій і біля 25 тис. статей, що опубліковані в світовій літературі до 1985 р. На цей час загальна кількість опублікованих робіт з питань взаємодії водню з металами перебільшує 50 тис., і тільки в деяких з них зазначено, що водень може бути своєрідним легуючим елементом, здатним залишати реакційні зони після відповідних фізико-хімічних процесів, його можна використовувати при керованому водневофазному наклепі, для пластифікування титанових сплавів та інше.

Недостатньо вивчені параметри дифузії водню в різних металах і сплавах. Так, в деяких роботах коефіцієнти його дифузії, що вимірені, відрізняються на кілька порядків. Труднощі вивчення взаємодії водню з металами пов'язані з різноманітністю і невизначеностю форм його знаходження в них (протон, атом, молекула, вода, гідрід, вуглеводні).

В наслідок зазначених причин для практичного використання немає достатньо чітких рекомендацій з боку оптимального складу газових сумішей при різних видах ХТО (див., наприклад, табл. 1), а та інформація, що існує, про вплив водню на лифузійні процеси недостатня і протиречна. Це призводить до невоправдено великих

витрат енергоносіїв і матеріалів, тому що окремі види ХТО досить тривкі, наприклад, час азотування деяких сплавів сягає 60-80 годин і більше.

Прийнято вважати [7, 8], що при проведенні ХТО сталей, наприклад, азотуванні, процес дисоціації аміака можна описати слідуючою формулою:

$$NH_3 \rightleftarrows N[Fe] + 1/2\, H_2, \qquad (1)$$

де $N[Fe]$ – розчин азоту в залізі.

Але аналіз реакції (1) приводить до висновку, що вона в фізичному аспекті недостатньо відображає реальні процеси, що мають місце.

Стосовно процесів дифузії в сплавах і впливу на них водню при використанні концентрованих потоків енергії (КПЕ), які характеризуються високими температурами, великими швидкостями нагріву і охолодження, дією ударних хвиль та інше, то їх тільки починають вивчати.

Мета цієї статті: проаналізувати сучасний стан питання про вплив водню на дифузійні процеси при ХТО металів і сплавів як з використанням КПЕ, так і звичайних (пічкових) методів. Електричні розряди, іонні пучки, лазерні промені та інше використовувалися як джерела КПЕ.

В останні роки на кафедрі «Фізика твердого тіла і фізичного матеріалознавства» Донецького держуніверситету проводилися дослідження особливостей впливу водню на розвиток дифузійних процесів при ХТО металів і сплавів КПЕ. Нижче наведені деякі результати, які одержано в цьому напрямку. Було встановлено, що вплив водню є різноманітним. Це спонукало до необхідності введення в існуючу класифікацію типів дифузійних процесів (радіаційно-стимульована тощо) ще одного виду дифузії – воднево-стимульована [9-11].

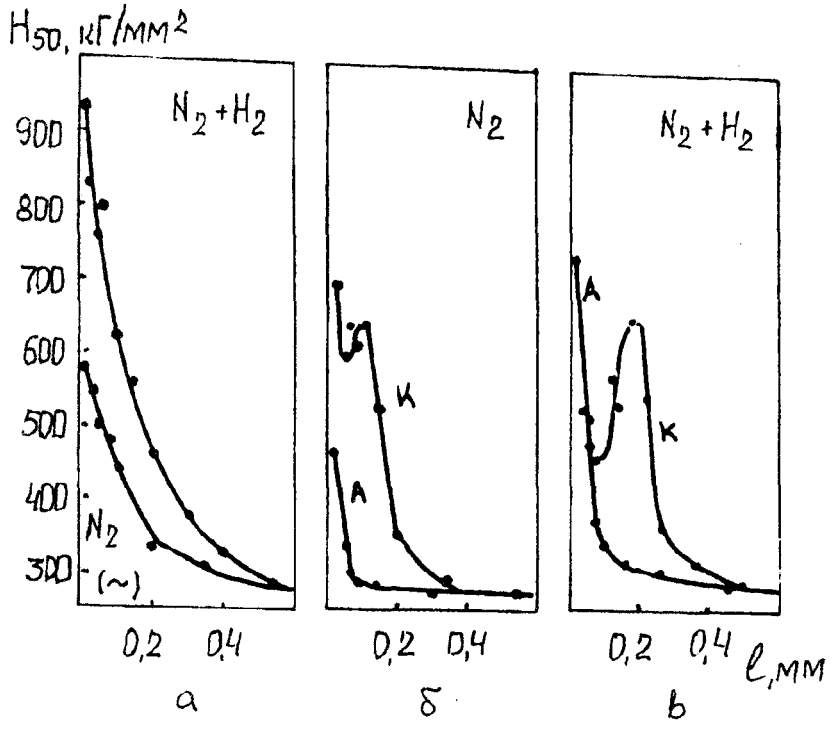

Рис.1. Вплив складу газового середовища (а) і полярності сталевої мішені (б, в) на мікротвердість та товщину дифузійної зони (дуговий розряд: I = 4,5 А, τ = 30 с)

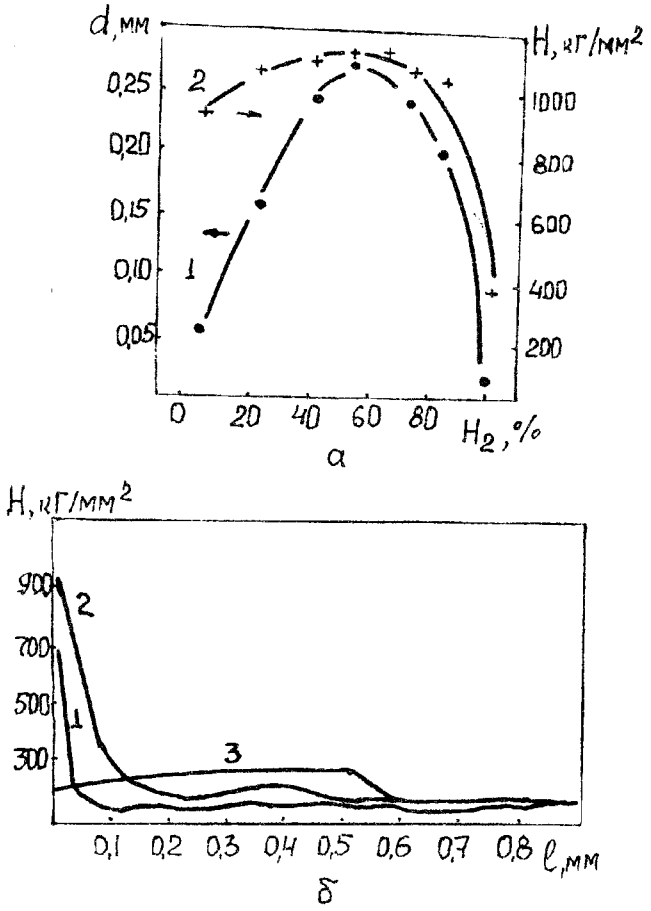

Рис.2. а) – вплив складу іонних пучків на мікротвердість і товщину дифузійної зони при азотуванні титану іонними пучками (50 кеВ, 850^{0}С).
б) – вплив складу газового середовища на мікротвердість і товщину дифузійної зони при обробці сталі низьковольтними іскровими розрядами в азоті (1), суміші азоту з воднем (2) та водні (3)

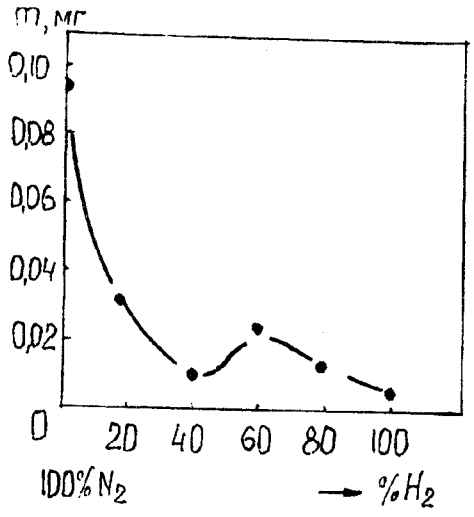

Рис.3. Залежність іонної ерозії титану від складу комбінованих пучків азоту з воднем (50 кеВ) при 850^{0}С

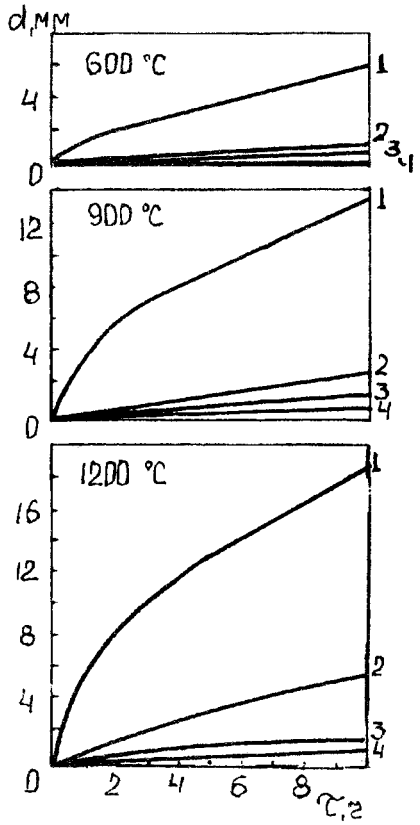

Рис.4. Вплив температури і часу обробки на глибину дифузії в залізо водню (1), азоту (2), вуглецю (3) і елементів заміщення (4)

Аналіз одержаних експериментальних матеріалів, частка яких наведена в табл. 2 та на рис.1-4, із залученням існуючих літературних даних дозволяє відмітити таке:

1.У газовій фазі в зоні фізико-хімічного та термічного впливу (ФХТВ) при застосуванні КПЕ в присутності водню виникає і розвиток комплексу складних процесів. Вплив водню на розвиток дифузійних процесів визначається суперсполученням низки факторів, які залежать як від умов обробки (тип і параметри джерела КПЕ, тривалість впливу, вміст водню в газовій суміші та інше), так і складом та структурою матеріалу, що обробляється.

2. Процеси, які супроводжують воднево-стимуляційну дифузію в металах і сплавах при ХТО за допомогою КПЕ, можуть бути зображені слідуючим чином (рис. 5).

Від раніше запропонованих схем реакція, зображена на рис.5, відрізняється тим, що реакційна зона є багатошаровий (не менш ніж 4-5 шарів) об'єм металу (за типом «сендвича»). Особливе значення має та обставина, що водень суттєво ініцює плазмохімічні реакції, наприклад, утворення карбідів і нітридів. Природно, якщо враховувати різноманітність процесів, які супроводжують валив різних джерел енергії на матеріали, питома вага кожного з зазначених слоїв може суттєво змінюватись в залежності від типу конкретного джерела.

3. Відомо, що поглинання водню, його взаємодія з іншими елементами, дифузійна рухомість залежить від структури і композиції сплавів. Його вплив на плин дифузійних процесів, в свою чергу, буде залежати від цих факторів, а також здатність сплавів накопичувати водень в об'ємах кристалічної гратки. Тому при розгляді впливу

водню на дифузійні процеси при використанні конкретних джерел КПЕ необхідно враховувати ці обставини.

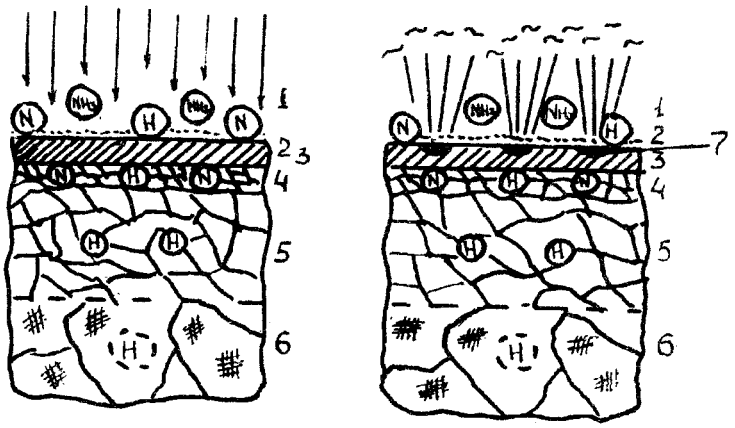

Рис.5. Схема дифузійних процесів у зоні взаємодії квазірівноважних (а) і імпульсних (б) джерел КПЕ: 1 – газове середовище;; 2 – кордонний шар «газова фаза-поверхня металу»; 3 – поверхневий шар металу; 4 – реакційний підповерхневий шар; 5 – глибинні шари, що насичені воднем; 6 – матриця; 7 – місця контактів електричних розрядів і лазерні кратери при імпульсній обробці.

4. Які ж концентрації водню, що вводяться у газову суміш, можна вважати оптимальними у відношенні до ініціювання дифузійних процесів? Дані рис. 2а свідчать, що існують деякі концентрації, які забезпечують в цьому відношенні максимальний ефект. Дані роботи [12], де використовувались суміші різного складу під час нітроцементації сталей, після нашої обробки свідчать, що і в цьому випадку тільки при деяких концентраціях водню (36-52%) має місце максимальний ефект. Таким чином, явище має екстремальний характер. Можна вважати, що оптимальний вплив водню буде визначатися конкретними умовами ХТО: складом сплавів, концентрацією водню в газовому середовищі, температурними і фізико-хімічними умовами (використання КПЕ або пічкових методів), реакціями, що відбуваються в газовій фазі, в прикордонних шарах, в більш глибоких об'ємах тощо.

5. Відомо, що при синтезі аміаку в якості каталізатора використовується залізо, однак, як відмічено в [13], хімія процесів, що мають місце на поверхні, довгий час залишалася загадковою. При розгляді цього явища в умовах іонного бомбардування було показано, що в результаті протікаючих реакцій з'являється радикал NH. А потім взаємодія $FeNH$ з H_2 приводить до утворення аміака. Таким чином, виконані дослідження [13] дозволяють установити всі стадії реакції синтезу аміака

$$Fe+N_2 \rightarrow FeN_2, \qquad (2)$$

$$FeN_2+H_2 \rightarrow Fe \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow NH \end{matrix} \qquad (3)$$

$$FeNH \rightarrow Fe+NH_3. \qquad (4)$$

Отже, при обговорюванні процесів, що мають місце в зоні впливу КПЕ на деякі метали і сплави в визначених умовах, необхідно враховувати можливість протикання реакцій згаданого типу.

6. Зокрема, наприклад, співвідношення (1), яке характеризує процес дисоціації аміаку при азотуванні сталей, більш логічно зобразити в слідуючому вигляді:

$$NH_{3(газ)} \rightarrow \alpha H[Fe] + \beta 3H[Fe], \quad (5)$$

де $N[Fe]$ – концентрація азоту в залізі; $H[Fe]$ – концентрація водню в залізі; α и β – коефіцієєти, що описують питому вагу (пропорційність) переходу азоту та водню г газової фази в метал відповідно.

7. Особливості процесу взаємодії газів з металами при високих температурах (стосовно до плазмової металургії) наведені в роботі [14]. При цьому приводяться характеристики концентрації окремих компонентів в водневій, азотній та кисневій плазмі, а також реакції, що протікають між ними і з металами. Характерною є досить складна їх залежність від температури. Високі температури приводять до розвитку реакцій, які дають можливість утворення сполук з інертними газами

$$Ar^+ + H \rightleftarrows (ArH)^+, \quad (6)$$

$$Ne + e \rightarrow Ne^+ + 2e$$

$$Ne^+ + H_2 \rightarrow (NeH)^+ + H \quad (7)$$

або

$$He + He + Ne^+ \rightarrow (HeNe)^+ + He \quad (8)$$

Молекулярні гази в стані плазми переходять в атомарний стан

$$O_2 \rightarrow 2O \rightarrow 2O^+ + 2e, \quad (9)$$

$$H_2 \rightarrow 2H \rightarrow 2H^+ + 2e \quad (10)$$

$$N_2 \rightarrow 2N \rightarrow 2N^+ + 2e \quad (11)$$

$$CO \rightarrow C + O \rightarrow C^+ + O^+ + 2e \quad (12)$$

В [14] відмічається, що якщо при плазмовому переплаві металів останні служать катодом, то електричне поле чинить переважаючий вплив на сорбцію газів металами із плазми. При цьому анод поглинає гази хімічним шляхом, а катод електричним. Відповідно [14] хімічне поглинання – це, наприклад, розчинення азоту в металі

$$1/2N2 = [N]Me. \quad (13)$$

В цьому випадку об'єм азоту, який поглинуто металом, визначається стандартною розчинністю і його парційним тиском незалежно від електричних характеристик плазмової дуги. Під електричним поглинанням розуміється таке поглинання, яке викликане електричним полем і не зв'язане з розчиненням газів у металі. При цьому можуть поглинаться і нерозчинні гази, а закони хімічної кінетики не діють.

8. У зв'язку з тим, що хіміко-термічна обробка металів і сплавів КПЕ вміщує процеси в газовій фазі і на поверхні розділу, дифузію елементів в глибину матеріалу, хімічну взаємодію дифузанта з компонентами (процеси реакційної дифузії), необхідно враховувати дію водню в кожному з цих процесів. Тому для одержання «істинного» коефіцієнта дифузії азоту, вуглецю та інших елементів необхідно проводити відповідні експерименти. Наприклад, співставлення досліджень в атмосфері чистого азоту, в сумішах азоту з воднем, в аміаку дозволяють оцінити конкретний вплив водню на розвиток дифузії. Суттєве значення при цьому має форма водню (молекулярний, атомар-

ний, що утворюється під час розпаду молекул аміаку), а також частка кожної з указаних форм в загальному складі газової фази.

9. Як при звичайних (пічних) процесах ХТО, так і з використанням КПЕ формування дифузійної зони в більшості випадків йде з участю відповідного дифузанта (азота, вуглеця, хрома тощо), основного елемента сплава і водня. Тому загальний характер процесів, що мають місце, треба розглядати з урахуванням не тільки відповідних подвійних діаграм, як це вважалося до тепер, але й потрійних, наприклад, *Fe-N-H* при азотуванні і таке інше. При цьому треба підкреслити, що водень грає роль активного реагента, що каталізує дифузійні процеси, а не тільки елемента-розріджувача, елемента-відновника оксидів, як це вважає низка авторів.

10. В залежності від типу джерела енергії співвідношення процесів, що протікають у реакційних зонах в газовій і твердій фазах, може суттєво змінюватися. Так, вплив потужного лазерного випромінювання в порівнянні з іонним пучком приводить до більшого розвитку ерозійних процесів. Нами було встановлено [15], що фракційне випарювання окремих елементів в сталях різко відрізняється при використанні лазерного випромінювання, розрядів кондинсованої іскри і дугових розрядів, ерозійні ж процеси залежать від температури розігріву металу тощо. В цих випадках для визначення товщини дифузійного шару металу треба враховувати різницю швидкостей дифузійних та ерозійних процесів. особливо важливим є установлений нами факт впливу складу газового середовища на ерозію металу, яка в умовах дугового розряду в аміаку зростає на порядок у порівнянні з такою в азоті.

Суттєве значення має та обставина, що проникнення і подальша дифузія елементів залежать від характеру джерел нагріву. В роботі [14] відмічається, що у порівнянні з звичайним нагрівом розчинність самого водню в залізі та нікелі зростає майже у два рази у випадку адсорбції з плазми. Такий же ефект встановлено і для титану.

11. Вплив водню на ініціювання дифузійних процесів в металах, а також в газовій фазі і в кордонних ділянках повинен бути врахованим в загальному вигляді за допомогою введення деяких коефіцієнтів в основну формулу

$$D = \beta D_0 \exp\left(-\frac{\alpha Q}{RT}\right), \qquad (14)$$

де α – коефіцієнт, що враховує зміну енергії активації дифузії та ерозії; β – коефіцієнт, який характеризує процеси збудження та іонізації.

Особливе значення має та обставина, що при високій температурі молекули водню дисоціюють з поглинанням великої кількості тепла

$$H_2 \rightleftarrows 2H - 105 \text{ ккал} \qquad (15)$$

Це тепло далі виділяється з великим тепловим ефектом при утворенні з атомів молекул. Цей ефект з успіхом використовується в пальниках атомного водню, в яких на поверхні металу за рахунок утворення його молекул може бути досягнута температура вище 4000^0C. Таким чином, ці процеси, що обумовлені дією водню in statu nascendi (в стані зародження, в момент утворення), необхідно враховувати при розгляді процесів у зоні впливу КПЕ, ініційованих його впливом.

12. Хоча висловлена модель впливу водню на стимулювання дифузійних процесів при ХТО запропонована для розгляду процесів, що пов'язані з використанням КПЕ, але низка її положень може бути розповсюджена і на явища, що мають місце при реалізації традиційних (пічних) способів цементації, азотування та інше. На її основі можна також дати додаткове непротиречне пояснення двох раніш зроблених відкриттів (явище «водневого

зношування металів»; виникнення водневонасичених метастабільних зон при поліморфному перетворенні металів під впливом термоциклювання).

Таким чином, попередні міркування можна стисло сформулювати в слідуючому вигляді.

Явище стимулювання воднем дифузійних процесів при ХТО сплавів концентрованими потоками енергії полягає в тому, що насичення їх поверхневих шарів приводить до суттєвого зниження міцності кристалічної гратки, що обумовлюється його накопиченням в дефектах, по межах зерен, в порах та мікрощілинах і характеризується утворенням високого і надвисокого тиску. Взаємодія водню з вакансіями і дислокаціями, а також додаткове зниження при цьому міцності металу, обумовлюються підвищеною температурою і призводять до дестабілізації гратки. Це є причиною суттєвого зниження енергії активації, внаслідок чого зростає швидкість дифузії інших елементів, а також швидкості хімічних реакцій (утворення нітридів, карбідів, гідридів тощо).

Розміри реакційних зон, їх структура і фізико-хімічні властивості (міцність, пластичність тощо) обумовлені концентрацією водню над поверхнею і в об'ємах металу, характером і концентрацією дифундуючого елементу, складом і структурою сплавів, а також суперпозицією процесів дифузії, ерозії, іонізації і вибіркового випарування окремих елементів в реакційній зоні. Ефективність обробки залежить від конкретних умов: типу і параметрів джерел КПЕ, тривалості процесу, швидкості нагріву і охолодження металу, а також матеріалу підставного електроду у випадку використання дугових та іскрових розрядів.

Природа явища воднево-стимульованої дифузії при ХТО металів та сплавів як КПЕ (лазерне випромінювання, іскрові та дугові розряди, іонні пучки тощо), так і з використанням пічних методів є складною. При використанні КПЕ, за винятком дестабілізації воднем кристалічної гратки, внаслідок високого тиску і його взаємодії з її дефектами, треба враховувати ерозійні явища, а також процеси збудження та іонізації в газовому середовищі, на які впливає присутність водню. Певну роль в активізації реакцій на поверхні, що обробляється, і в більш глибоких шарах мають можливість відігравати іонізуючі випромінювання, а також ударні хвилі.

Взаємодія водню з легуючими елементами і матрицею сплавів залежить від їх фізико-хімічних властивостей, розчинності водню, його схильності до утворення хімічних сполук, а також температурних умов при обробці в рівноважних і нерівноважних умовах, що обумовлюють розвиток процесів релаксації. Це призводить до суттєвих змін фізико-хімічних властивостей поверхневих шарів, які необхідно враховувати при визначенні констант відповідних дифузійних процесів.

Запропонована модель процесів, які супроводжують воднево-стимульовану дифузію, згідно з якою реакційна зона являє собою багатошаровий об'єм металу (тип «сендвича»). При використанні конкретних типів КПЕ та умов обробки розміри кожного з шарів можуть суттєво змінюватися залежно від протікаючих фізико-хімічних процесів.

Дана концепція, на нашу думку, зображує основні фактори явищ, що протікають, не враховуючи, природно всієї різноманітності комплексу процесів.

В більш широкому плані з'являється можливість регулювати за рахунок цього явища фізико-хімічні процеси як на поверхні матеріалів, що обробляються, так і в більш глибоких шарах, одержуючи заздалегідь задані властивості в різних об'ємах виробів, що обробляються.

Все вище згадане вказує на необхідність подальшого розвитку теоретичного і експериментального вивчення ролі водню в процесах, що розглядаються, а також в суміжних напрямках, які характеризуються використанням водню у відповідних технологіях.

РЕЗЮМЕ

Рассмотрены особеннсти влияния водорода на диффузионные процессы при химико-термической обработке металлов и сплавов с использованием концентрированных потоков энергии (ионные пучки, дуговые разряды, лазерное излучение и т.п.), а также традиционных (печных) методов. Обсуждены аспекты природы водородостимулированной диффузии, высказано мнение по поводу физической модели явления.

SUMMARY

The peculiarities of hydrogen in fluence the diffusion processes in the metals znd alloys during their thermo-chemical treatments with the using of concentrated flows of energy (ion beats, arc and spark discharges, laser radiation ets.) as well as traditional (furnace) methods are considered in this monograph.

The aspect of hydrogen-stimulated diffusion nature is discussed.

The considerations on physical model of the phenomenon are expressed.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с.
2. Гольцов В.А. Водородопроницаемость сталей. – М.:Наука, 1969. – 232 с.
3. Карпенко Г.В., Похмурский В.И., Далисов В.Г. и др. Влияние диффузионных покрытий на прочность стальных изделий. – Киев: Наук. думка,1971. – 167с.
4. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах.. – М.:Металлургия,1974. – 270 с.
5. Фаст Дж. Взаимодействие металлов с газами. – М.: Металлургия,1975. – 350 с.
6. Hydrogen Effects in Metalls / Ed by I.Bernstein. – A.Thompson, AIME. – N.-Y., 1980. –1059 p.
7. Водород в металлах. Т.I. Основные свойства / Пер. с англ. Под ред. Г.Альфельда, И.Фелькля. – М.: Мир,1981. – 477 с. Т.2. Прикладные аспекты. – М.: Мир,1981. –432 с.
8. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Кольцов В.Е. и др. – МиТОМ. – 1983. – № 3. – С.31-33
9. Барьяхтар В.Г., Буравлев Ю.М., Милославский А.Г. Материалы XI конф. "Взаимодействие ионов с поверхностью". – М.: 1993. – 3. – С.164-166.
10. Бар'яхтар В.Г., Буравльов Ю.М., Милославський О.Г. – Вісті Акад.Інж.наук України. – 1994. – № 3 – С.21-28.
11. Буравлев Ю.М., Милославский А.Г., Кушнир М.П. Водородная обработка материалов: Сб. материалов I Международной конф. – 1995. – Ч.1. – С.39.
12. Гаделшин К.Г. Состав атмосферы для газовой нитроцементации стальных изделий / А.с.СССР. №285805.М.Кл. С23С 8/32, 17.07.87.
13. Аброян И.А., Петров Н.Н. Диагностика поверхности твердого тела. – Л.: Наука, 1976. – 160 с.
14. Дембовский В. Плазменная металлургия, 1981. – 280с.
15. Буравлев Ю.М. Фотоэлектрические методы спектрального анализа металлов и сплавов. – М.:Металлургия,1986.–144с.

Надійшла до редакції 17.11.1997 р.