

3. Ткаченко, Г.А. Структурообразование диффузионных слоев и сердцевины деталей из конструкционных сталей циклической термической и химико-термической обработкой: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / Г.А. Ткаченко; БНТУ. – Минск, 2011. – 22 с.

4. Астапчик, С.А. История и направления развития исследований и технологий индукционного нагрева в Беларуси / С.А. Астапчик, П.С. Гурченко, А.А. Шипко. – Минск.: Беларус. навука, 2015. – 67 с.

5. BESTO (Белорусские среды для термодиффузионной обработки) [Electronic resource] – Mode of access : [http://besto.by/vidy-obrabotok / borirovanie](http://besto.by/vidy-obrabotok/borirovanie). – Date of access : 28.04.2015.

УДК 621.79 / 669.18./33

В.М. КОНСТАНТИНОВ, д-р техн. наук,
Б.Б. ХИНА, д-р физ.-мат. наук (БНТУ)

ОБ УСКОРЕНИИ ПРОЦЕССОВ ХТО В ПОДВИЖНЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ*

Явление аномальной (ускоренной) твердофазной диффузии в металлах и сплавах было впервые обнаружено в 1975 г. в системах Fe–M (M = Cr, Co, Ni, Nb) при пластической деформации биметаллических образцов в широком интервале температур, степеней и скоростей деформации [1]. В последние годы этот эффект стал предметом интенсивных экспериментальных исследований. Он наблюдается при диффузии атомов замещения и внедрения во многих металлах в условиях периодической пластической деформации (ППД) при механическом легировании в порошковых системах при относительно низких температурах ($T = 25\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$) [2], при получении объемных наноструктурированных материалов такими методами интенсивной пластической деформации (ИПД), как равноканально-угловое (РКУ) прессование и кручение под высоким давлением [3], а также в условиях одно- и многократной импульсной деформации массивных образцов, включая ударно-волновую [4]. Однако физический механизм этого сложного явления полностью

не выяснен и в начале XXI века был предметом острой дискуссии в научной периодике [5, 6].

Подобный эффект был также обнаружен при химико-термической обработке (ХТО) или так называемом высокотемпературном ($T = 900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$) диффузионном легировании металлических порошков различными элементами в подвижной насыщающей смеси с целью получения специальных сплавов [7]. В процессе обработки диффузия элементов вглубь железа происходит в условиях контактной (поверхностной) высокотемпературной микропластической деформации металлических частиц. В связи с вышеизложенным целью данной работы является теоретический анализ на качественном уровне указанного явления.

Резюмируя результаты ранее выполненных исследований, можно отметить следующее [7, 8]:

1. Скорость диффузионного легирования стального порошка во вращающемся контейнере оказалась в 4–5 раз выше, чем в неподвижной порошковой среде аналогичного состава: 0,5–8 и 0,1–2,0 % масс./ч, соответственно. Аналогичные зависимости были обнаружены и для других диффундирующих элементов.

2. При ХТО в подвижной насыщающей смеси размер зерна феррита в поверхностных слоях уменьшается в 5–7 раз по сравнению с неподвижной смесью. Это свидетельствует о протекании деформационных процессов, сопровождающихся динамическим возвратом и, возможно, рекристаллизацией в поверхностном слое порошковых частиц.

3. При диффузионном легировании стальных сферических модельных образцов толщина и сплошность боридного слоя на поверхности сегментного выреза оказалась существенно меньше, чем на сферической поверхности. По сравнению с борированием в неподвижной смеси, толщина диффузионного слоя на поверхности выреза увеличилась с 9–12 до 48–65 мкм, а на сферической поверхности – с 10–12 до 75–85 мкм. Микротвердость боридного слоя на поверхности выреза существенно ниже, чем на сферической поверхности (соответственно 6000–7540 МПа и 12900–14890 МПа).

4. Есть отличия в фазовом составе диффузионного слоя. В подвижной порошковой смеси преимущественно образуются фазы с более низким содержанием легирующего элемента, при этом диф-

фузия происходит на большую глубину при более низких значениях градиента концентрации.

5. Обнаружено увеличение уровня микродеформаций и плотности дислокаций соответственно на 25 % и 60 % для порошка, обработанного во вращающемся контейнере при некотором уменьшении размера области когерентного рассеяния. Это свидетельствует о протекании деформации, динамического возврата и рекристаллизации в частицах в подвижной смеси (таблица 1)

Таблица 1 – Параметры тонкой структуры порошка стали 45 после цементации в статической и подвижной смесях ($T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1,5 \text{ ч}$) [8]

| Вид диффузионного легирования | Размер ОКР | | Период решетки a , нм | Распределение деформаций в кристалле | | | |
|-------------------------------|------------------|----------------|-------------------------|--------------------------------------|------------------------------|--|---|
| | Коэф. корреляции | L_s , нм | | Коэф. корреляции | Средн. ОСМД $\times 10^{-4}$ | Плотность дислокаций ρ , 10^8 см^{-2} | ФФУ интегральной ширины линий β , град. |
| Неподвижная смесь | 0,999 | 37,5 $\pm 9,6$ | 0,28667 | 0,998 | 3,09 | 6,19036 | 0,2297 |
| Вращающийся контейнер | 1,000 | 35,6 $\pm 4,9$ | 0,28661 | 0,999 | 3,91 | 9,9217 | 0,2756 |

Полученные экспериментальные данные не могут быть объяснены только факторами, которые обуславливают интенсификацию процессов ХТО в псевдосжиженном слое [9]: ускорением тепло- и массопереноса во вращающемся контейнере, очисткой реакционных поверхностей частиц от барьерных слоев (например, оксидов) в процессе контактного трения, увеличением числа и длительности твердофазных контактов разнородных частиц в единицу времени.

Обычно увеличение коэффициента диффузии в металлах и сплавах с высокой плотностью структурных дефектов объясняют наличием большого числа путей для ускоренной или легкой диффузии (границ зерен и дислокаций):

$$D_{eff} = D_v + \rho s_d \pi b^2 D_d + s_{gb} \delta D_{gb} (S_{gb}/V), \quad (1)$$

где D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии; D_v – коэффициент объемной диффузии; D_d – коэффициент диффузии по дислокационным трубкам; ρ – плотность дислокаций; s_d и s_{gb} – коэффициенты сегрегации на дислокациях и границах зерен, соответственно (при отсутствии сегрегации $s = 1$); D_{gb} – коэффициент зернограницной диффузии; $\delta \approx 0,5$ нм – диффузионная ширина границы зерен; S_{gb} – общая площадь границ зерен в объеме V . Величина πb^2 во втором слагаемом в правой части формулы (1) имеет смысл площади поперечного сечения дислокационной трубки, по которой протекает диффузия.

В первом приближении примем, что структура состоит из кубических зерен размером d , плотно уложенных в трехмерном пространстве. Тогда $S_{gb} = 6d^2N/2$ (поскольку одна граница принадлежит двум соседним зернам) и $V = d^3N$, где N – число зерен в объеме V . При этом формула (1) примет вид

$$D_{eff} = D_v + \rho s_d \pi b^2 D_d + 3 s_{gb} \delta D_{gb} / d, \quad (2)$$

где множитель 3 в последнем слагаемом в правой части – геометрический фактор; d – размер областей когерентного рассеяния, т.е. дислокационных ячеек, границы которых можно рассматривать как малоугловые границы субзерен (блоков), состоящие из дислокационных стенок.

Оценим вклад путей легкой диффузии для экспериментально определенных параметров структуры (таблица 1).

Все коэффициенты диффузии определяются по формуле Аррениуса $D = D^0 \exp[-E/(RT)]$, где D^0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная. В литературе имеется весьма немногочисленная информация о коэффициентах дислокационной диффузии. Так, по данным [10], для дислокационной самодиффузии в α -Fe в интервале температур 595–926 К энергия активации $E = 240$ кДж/моль, а величина $b^2 D^0_d = 1,25 \cdot 10^{-11}$ см⁴/с. Для диффузии кремния по границам зерен α -Fe (в сплаве Fe – 3 ат.% Si) при температурах 973–1173 К $E = 98,32$ кДж/моль и $s_{gb} \delta D^0_{gb} = 3,04 \cdot 10^{-8}$ см³/с [11]. Для объемной диффузии кремния в α -Fe $D^0 = 1,55$ см²/с,

$E = 211,5$ кДж/моль (при 10,07 ат.% Si) в интервале температур 1173–1373 К [12].

При температуре силицирования $T = 1000$ °С = 1273 К для кремния в α -железе коэффициент объемной диффузии составляет $D_v = 3,25 \cdot 10^{-9}$ см²/с. Для зернограничной диффузии кремния в той же фазе получим величину $s_{gb}\delta D_{gb} = 2,8 \cdot 10^{-12}$ см³/с, тогда в отсутствии сегрегации $D_{gb} = 5,6 \cdot 10^{-5}$ см²/с $\gg D_v$. Для оценки вклада дислокационной диффузии используем вышеуказанные параметры для α -железа: величина $b^2 D_d = 1,8 \cdot 10^{-21}$ см⁴/с, тогда при периоде решетки α (ОЦК)-железа $a = 0,2867$ нм [12] вектор Бюргерса составляет $b = 2,4829 \cdot 10^{-8}$ см, и коэффициент дислокационной диффузии $D_d = 2,9 \cdot 10^{-6}$ см²/с $\gg D_v$.

По формуле (2) оценим эффективный коэффициент диффузии атомов кремния в α -железе при 1000 °С для неподвижной смеси, принимая, что плотность дислокаций в феррите при силицировании такая же, как приведенная в таблице 1 для цементации. Согласно таблице 1, плотность дислокаций $\rho = 6,19 \cdot 10^8$ см⁻², а размер зерна феррита под слоем силицидов составляет $d \approx 25$ мкм. Тогда $D_{eff} = 6,6 \cdot 10^{-9}$ см²/с, что в 2 раза выше, чем рассчитанное выше значение коэффициента объемной диффузии D_v . Это связано с вкладом зернограничной диффузии. В подвижной смеси $\rho = 9,92 \cdot 10^8$ см⁻² (таблица 1), а размер зерна феррита $d \approx 5$ мкм [8]. Тогда эффективный коэффициент диффузии $D_{eff} = 2 \cdot 10^{-8}$ см²/с (выше значения D_v в 6 раз), что связано с уменьшением размера зерен и соответственно, с увеличением роли зернограничной диффузии. Вклад дислокационной диффузии незначителен, что связано с малой долей объема, занимаемого дислокационными трубками: $v_d = \pi b^2 \rho = 2,1 \cdot 10^{-6} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ % при плотности дислокаций, взятой для подвижной смеси.

Оценки показали, что по сравнению с неподвижной смесью эффективный коэффициент диффузии кремния в феррите увеличился в 4 раза при ХТО во вращающемся контейнере, что связано с уменьшением размера зерен феррита, расположенного под слоем силицидов диффузионного слоя. Но эти оценки относятся к сердцевине частицы, где находится твердый раствор на основе железа с ограниченной концентрацией легирующего элемента,

а не к растущим слоям соединений на поверхности частиц, в которых содержится основное количество поглощенного легирующего элемента.

В твердом растворе характерный диффузионный путь атомов оценивается выражением $L \sim (D_{eff}t)^{1/2}$, где t – время насыщения. Тогда для диффузии кремния в ферритовой матрице за время $t = 2$ ч $L_{Si} \approx 70$ мкм для неподвижной смеси и $L_{Si} \approx 120$ мкм для подвижной. Эти значения соизмеримы с радиусом частиц R_0 , т.е. при ХТО железная основа полностью насыщается кремнием.

При цементации коэффициент углерода диффузии в аустените определяется по выражению $D_0 = (0,07 + 0,06C_C)$ см²/с, $E = 133,9$ кДж/моль, где C_C – массовый процент углерода. Тогда для стали 45 (0,45 % С) при 900 °С $D_C = 1,06 \cdot 10^{-7}$ см²/с и для $\tau = 1,5$ ч $L_C \approx 240$ мкм. Это превышает радиус частиц R_0 . Следовательно, как отмечалось ранее [7], существенной особенностью ХТО микрообъектов является то, что характерный диффузионный путь за время процесса соизмерим с исходным размером частиц R_0 . Поэтому сердцевину частицы (γ - или α -Fe) при ХТО можно считать предельно насыщенной легирующим элементом.

Однако максимальное количество легирующего элемента содержится во внешнем слое Fe_3Si (α_1) при силицировании, Fe_3C при цементации и боридов железа FeB , Fe_2B при борировании. Увеличение их толщины $h(t)$ при предельно насыщенной основе частицы описывается однофазной диффузионной задачей Стефана, из которой следует $h \sim (K_p t)^{1/2}$, где K_p – параболическая константа скорости роста фазы, связанная с коэффициентом диффузии в ней. Массовая доля фазы с толщиной слоя h при $h < R_0$ оценивается как $m \approx 4\pi R_0^2 h P$, где P – плотность фазы. Тогда увеличение массовой доли фазы Fe_3Si при силицировании в подвижной смеси с 15,2 % (в неподвижной шихте) до 66,7 % [8], т.е. в 4,4 раза, соответствует повышению K_p в $4,4^2$, т.е. почти в 20 раз. Аналогично для борирования увеличение объемной доли фазы Fe_2B с 12,6 % до 31,3 %, т.е. в 2,5 раза, возможно при повышении значения K_p в 6,2 раза. Это согласуется с данными [4]: при поверхностной пластической деформации диффузия атомов замещения интенсифицируется в большей степени, чем атомов внедрения.

При 900 °С предел упругости стали 45 составляет $\sigma_{0,2} = 54$ МПа, а модули Юнга и Гука при 800 °С равны соответственно $E = 118$ ГПа и $G = 45$ ГПа. Оценки контактного напряжения при соударении частиц стали 45 во вращающемся контейнере с использованием этих параметров по методике [13], основанной на теории удара по Герцу, показали, что при достаточно малой скорости соударения типа «частица – частица» или «частица – стенка контейнера» $u \sim 1$ мм/с среднее давление в зоне контакта (σ) превышает величину $\sigma_{0,2}$. Следовательно, контактная поверхностная пластическая деформация частиц при ХТО вполне возможна, поскольку такие скорости относительного движения частиц достигаются во вращающемся контейнере.

Наблюдаемое существенное увеличение скорости диффузионного массопереноса при ХТО в подвижной порошковой смеси может быть связано с протеканием в слоях фаз процессов динамического возврата и, возможно, рекристаллизации, вследствие микропластической деформации при соударениях частиц. Косвенным свидетельством динамического возврата является наличие дислокационных ячеек (областей когерентного рассеяния по данным РСА), размер которых при цементации составляет около 36 мкм (таблица 1). При динамическом возврате происходит скольжение дислокаций под действием внутренних напряжений и аннигиляция краевых дислокаций в близко расположенных параллельных плоскостях скольжения [14]. При этом генерируется большое число неравновесных вакансий, которые диффундируют на ближайшие стоки – краевые участки дислокационных петель. Далее формируются дислокационные ячейки, на границах которых дислокации выстраиваются в стенки, где также происходит аннигиляция избыточных краевых дислокаций в результате их переползания. Последний процесс связан с испусканием и поглощением вакансий краевыми дислокациями, что также приводит к кратковременному локальному повышению концентрации вакансий. Наличие избыточных вакансий и их локальные потоки приводят к существенному ускорению диффузии атомов легирующего элемента. Следует отметить, что в нано- и субмикроструктурных материалах, полученных методами ИПД, протекание возврата и рекристаллизации в статических условиях

приводит к существенному ускорению диффузии [15, 16]. Однако теория этого явления на сегодняшний день отсутствует.

Оценим характерное время релаксации неравновесных вакансий. Локализованными стоками для них являются границы зерен и дислокационные стенки, а объемно-распределенными – краевые дислокации, плотность которых $\rho_e \approx \rho/2$ [17]. Характерный путь для диффузии вакансий L_v равен половине расстояния между краевыми дислокациями $L_v \sim 0,5\rho_e^{-1/2} = 0,22$ мкм, а время их релаксации – $t_r \sim L_v^2/D_v$, где D_v – коэффициент диффузии вакансий. Коэффициент самодиффузии атомов железа $D_{Fe}^* = c_v D_v$, где c_v – концентрация вакансий. Равновесная концентрация вакансий определяется выражением $c_v^0 = \exp[-\Delta H_v^f/(k_B T)]$, где ΔH_v^f – энтальпия образования вакансий; k_B – константа Больцмана. Для γ -Fe $\Delta H_v^f = 1,08$ эВ [18], а параметры самодиффузии железа – $D_0 = 0,16$ см²/с, $E = 267,8$ кДж/моль [10]. Тогда при $T = 920$ °С = 1193 К $c_v^0 = 4,4 \cdot 10^{-5}$ и $D_v = D_{Fe}^*/c_v^0 = 6,8 \cdot 10^{-9}$ см²/с, а характерное время релаксации вакансий составит $t_r \sim 0,1$ с. Это большая величина – она на порядки превышает характерное время диффузионных скачков атомов легирующего элемента.

Следовательно, рост скорости диффузионного легирования связан с существенным возрастанием локального коэффициента диффузии атомов замещения при неравновесной концентрации вакансий ($c_v \gg c_v^0$): $D_{не} \sim D_e c_v/c_v^0 = (c_v/c_v^0) D_0 \exp[-E/(RT)]$, где D_e – значение в равновесных условиях, т.е. при $c_v = c_v^0$. Это эквивалентно увеличению предэкспонента D^0 при той же энергии активации E , поскольку наличие избыточных вакансий обусловлено не температурой, а протеканием динамического возврата во время всего процесса ХТО в подвижной порошковой смеси.

Атомы внедрения (С, N) в аустените диффундируют в основном по октаэдрическим междоузлиям. Однако при наличии избыточных вакансий атом С может перескочить из междоузлия на ближайший вакантный узел ГЦК-решетки, а затем – в следующее междоузлие. Энергия активации таких скачков ниже, чем для скачка из одного междоузлия в другое. В этом случае причиной ускорения диффузии является локальное кратковременное уменьшение энергии активации.

Моделирование диффузионного массопереноса атомов замещения в условиях ППД при механолегировании при низких температурах (до 100 °С) показало, что интенсификация диффузии обусловлена как увеличением $D_{\text{не}}$ из-за неравновесных вакансий, так и перекрестными эффектами: поток вакансий, направленный навстречу потоку атомов примеси, существенно ускоряет последний [19, 20] – это так называемый обратный эффект Киркендалла, который в рассматриваемом случае носит локальный характер.

Из приведенных выше оценок становится ясной причина большей интенсификации диффузии атомов замещения, чем атомов внедрения (углерода) при ХТО в подвижных смесях: первые все время диффундируют по вакансиям, а вторые могут только время от времени попадать в вакантные узлы кристаллической решетки.

Заключение. В результате экспериментальных исследований и теоретического анализа показано, что существенной причиной ускорения твердофазной диффузии при ХТО в подвижной смеси является локальное повышение концентрации вакансий в поверхностном слое обрабатываемого стального объекта вследствие протекания процессов динамического возврата и, возможно, рекристаллизации из-за внутренних напряжений, возникающих при соударениях частиц. В результате возрастает предэкспоненциальный множитель при неизменной энергии активации. Эта же физическая причина обуславливает различие в интенсификации диффузии атомов внедрения и замещения. Но для атомов внедрения возможно также локальное изменение энергии активации диффузии.

Обсуждаемые эффекты имеют существенное практическое значение. Они могут быть использованы для интенсификации процессов химико-термической обработки в подвижных смесях в большом числе металлических систем.

Литература

1. Аномальное ускорение диффузии при импульсном нагружении металлов / Л.Н. Лариков [и др.] // Доклады АН СССР. – 1975. – Т. 221, № 5. – С. 1073–1075.

2. **Suryanarayana, C.** Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // Progress in Materials Science. – 2001. – V. 46, No. 1-2. – P. 1–184.

3. **Accelerated diffusion** and phase transformations in CoCu alloys driven by the severe plastic deformation / B.B. Straumal [et al.] // Materials Transactions JIM. – 2012. – V. 53, No. 1. – P. 63–71.

4. **Массоперенос** в металлах при низких температурах в условиях внешних воздействий / Д.С. Герцрикен [и др.]. – Киев: РИО ИМФ НАН Украины, 2001. – 438 с.

5. **Скаков, Ю.А.** Высокоэнергетическая холодная пластическая деформация, диффузия и механохимический синтез / Ю.А. Скаков // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. – 2004. – № 4. – С. 3–12.

6. **Штремель, М.А.** В какую сторону идет диффузия? / М.А. Штремель // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. – 2004. – № 4. – С. 12–13.

7. **Ворошнин, Л.Г.** Теория и практика получения защитных покрытий с помощью ХТО / Л.Г. Ворошнин, Ф.И. Пантелеенко, В.М. Константинов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Минск: ФТИ; Новополоцк: ПГУ, 2001. – 148 с.

8. **Константинов, В.М.** Ускоренная диффузия легирующих элементов в железе при химико-термической обработке порошков во вращающемся контейнере / В.М. Константинов // Доклады НАН Беларуси. – Минск, 2007. – Т. 51, – № 2. – С. 103–107.

9. **Электрохимико-термическая** обработка металлов и сплавов / И.Н. Кидин [и др.]. – М.: Металлургия, 1978. – 320 с.

10. **Le Claire, A.** Diffusion in dislocations / A. Le Claire // Diffusion in Solid Metals and Alloys / Edited by H. Mehrer. – Berlin: Springer-Verlag, 1990. – Chapter 11. – P. 626–629.

11. **Kaur, I.** Grain and interphase boundary diffusion / I. Kaur, W. Gust // Diffusion in Solid Metals and Alloys / Edited by H. Mehrer. – Berlin: Springer-Verlag, 1990. – Chapter 12. – P. 630–716.

12. **Смитлз, К.Дж.** Металлы: Справочник / К. Дж. Смитлз; Сокр. пер. с англ. Л.И. Гриппас и др. ; Под ред. С.Г. Глазунова. – М.: Металлургия, 1980. – 447 с.

13. **Ловшенко, Г.Ф.** Оценка факторов, активирующих механохимические превращения при механическом легировании в вибро-

мельнице / Г.Ф. Ловшенко, Б.Б. Хина // Трение и износ. – 2005. – Т. 26, № 4. – С. 434–445.

14. Горелик, С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина. – М.: МИСиС, 2005. – 432 с.

15. Effect of recrystallization on diffusion in ultrafine-grained Ni / D. Prokoshkina [et al.] // Acta Materialia. – 2014. – V.69. – P. 314–325.

16. Recovery, recrystallization and diffusion in cold-rolled Ni / M. Shepelenko [et al.] // International Journal of Materials Research. – 2015. – V. 106 E. – P. 1–11.

17. Новиков, И.И. Дефекты кристаллического строения металлов / И.И. Новиков. – М.: Металлургия, 1983. – 232 с.

18. Криштал М.А. Механизм диффузии в железных сплавах / М.А. Криштал. – М.: Металлургия, 1972. – 400 с.

19. Khina, B.B. Modelling accelerated solid-state diffusion under the action of intensive plastic deformation / B.B. Khina, I. Solpan, G.F. Lovshenko // Journal of Materials Science. – 2004. – V. 39, No. 16–17. – P. 5135–5138.

20. Математическая модель твердофазной диффузии при периодической пластической деформации / Б.Б. Хина [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2005. – Т. 27, № 5. – С. 609–623.

УДК 669

В.М. КОНСТАНТИНОВ, д-р техн. наук,
Д.В. ГЕГЕНЯ,
М.И. БОГДАНЧИК (БНТУ)

АНАЛИЗ РЫНКА ЦИНКА И ЦИНКОВЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Цинк и сплавы на его основе обеспечивают надежную долговечную защиту стали от атмосферной коррозии за счет электрохимической защиты. Большое количество деталей машиностроения имеют различные цинксодержащие покрытия. Современные технологии строительства как промышленного, так и гражданского парка ориентированы именно на оцинкованную сталь – для изготовления как