



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Институт
материаловедения
и металлургии**

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Учебное пособие



Министерство образования и науки Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

*Рекомендовано методическим советом УрФУ
в качестве **учебного пособия** для студентов,
обучающихся по направлениям подготовки
150400 – *Металлургия*, 150600 – *Материаловедение*
и *технология новых материалов**

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2014

УДК 621.793 (075.8)
ББК 34.663я73
З-40

Авторы: М. Л. Лобанов, Н. И. Кардонина,
Н. Г. Россина, А. С. Юровских

Рецензенты:

кафедра физического металловедения и физики твердого тела
физико-металлургического факультета Южно-Уральского государ-
ственного университета (канд. физ.-мат. наук. доц. *К. Ю. Окишев*);
канд. техн. наук ст. науч. сотр. Института физики металлов УрО РАН
Н. В. Катаева

Научный редактор – канд. техн. наук доц. Ю. Г. Эйсмонт

Защитные покрытия : учеб. пособие / М. Л. Лобанов, Н. И. Кар-
З-40 донина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских. – Екатеринбург : Изд-во
Урал. ун-та, 2014. – 200 с.

ISBN 978-5-7996-1101-9

В учебном пособии рассмотрены вопросы применения покрытий для за-
щиты поверхности изделий от различных типов воздействий: износа, высоких
температур и агрессивных сред. Приведены классификации покрытий по ряду
признаков: материалам, способам нанесения, функциональным свойствам.
Основное внимание уделено применению диффузионных, газотермических и
гальванических покрытий.

Библиогр.: 19 назв. Табл. 26. Рис. 23.

УДК 621.793 (075.8)
ББК 34.663я73

ISBN 978-5-7996-1101-9

© Уральский федеральный
университет, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Надежность и долговечность деталей машин и механизмов определяется конструктивной прочностью материалов, из которых они выполнены. Эксплуатационные характеристики многих изделий – износостойкость, коррозионная стойкость, отражательная способность, теплоспротивление и другие – определяются свойствами поверхности. Для получения высоких характеристик конструктивной прочности поверхностных слоев часто применяют различные методы нанесения покрытий, позволяющие защитить материал основы от внешних воздействий, повысить срок службы деталей и сократить расходы на ремонт изношенного оборудования.

Покрытиями называют искусственно созданные поверхностные слои, которые могут отличаться от материала основы химическим и фазовым составами, структурой и свойствами. Покрытия наносятся как для защиты поверхности от различных видов воздействий (высоких нагрузок, температур, различных агрессивных сред) и в декоративных целях, так и для восстановления нарушенной геометрии изделий.

Материаловедение покрытий представляет собой большой раздел знаний об особом классе функциональных материалов. Условно все покрытия можно разделить на два вида по принципу взаимодействия с поверхностью: 1) изменение химического состава поверхности (химико-термическая обработка); 2) нанесение нового материала на поверхность (напыление, осаждение, наплавка, нанесение эмалей и лакокрасок). Если формирование диффузионных покрытий при химико-термической обработке подчиняется общим представлениям о структурных и фазовых превращениях в металлах и сплавах, то многофакторность процессов нанесения покрытий приводит к более сложной картине строения и свойств поверхности. В настоящее время материаловедение покрытий является одним из развивающихся направлений науки о материалах.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОКРЫТИЙ

Покрытия и материалы покрытий можно классифицировать по ряду признаков: по толщине покрытия, по прочности связи покрытия с основанием, по материалам покрытий, по функциональным признакам, по способу нанесения.

По толщине покрытия подразделяются на ультратонкие, h менее 1 мкм; высокотонкие – 1...10 мкм; микротонкие – 10...40 мкм; миллитонкие – 40...300 мкм; тонкие – 300...1000 мкм; средние – 1...3 мм; толстые – 3...8 мм и сверхтолстые – более 8 мм.

Прочность сцепления покрытия с основой σ_{cb} является одним из важнейших свойств композита, которое обозначает силу связи между основным металлом и покрытием, отнесенную к единице площади контакта. Для характеристики покрытий по прочности сцепления σ_{cb} сравнивается с прочностями основного материала σ_{b0} и покрытия σ_{b1} на разрыв. Прочность сцепления бывает: очень слабая – $0 < \sigma_{cb} < 0,1 \min(\sigma_{b1}, \sigma_{b0})$; слабая – $0,1 \min(\sigma_{b1}, \sigma_{b0}) < \sigma_{cb} < 0,5 \min(\sigma_{b1}, \sigma_{b0})$; посредственная – $0,5 \min(\sigma_{b1}, \sigma_{b0}) < \sigma_{cb} < \min(\sigma_{b1}, \sigma_{b0})$; нормальная (хорошая) – $\min(\sigma_{b1}, \sigma_{b0}) < \sigma_{cb} < \max(\sigma_{b1}, \sigma_{b0})$; высокая – $\max(\sigma_{b1}, \sigma_{b0}) < \sigma_{cb}$.

Все покрытия подразделяются по природе материалов на три группы: органические, неорганические и органо-неорганические (рис. 1.1). Группа органических покрытий подразделяется на подгруппы: покрытия с естественными, синтетическими и естественно-синтетическими материалами. К естественным материалам покрытий относятся живая и растительная ткани, масла, смолы, лакокрасочные и другие подобные вещества.

Основу синтетической подгруппы составляют полимеры и их производные. Использование естественных и синтетических материалов в виде растворов или их механической смеси создает естественно-синтетическую подгруппу.

Группа неорганических покрытий состоит из металлических, неметаллических и металло-неметаллических. Металлическая подгруппа включает покрытия на основе чистых металлов, их сплавов и смеси (композиционные). Неметаллическая подгруппа представлена покрытиями на основе окислов карбидов, боридов и т. п. материалов, а также их сплавов и композиций. Металло-неметаллическая подгруппа – это покрытия из сплавов и композиции металлов с неметаллами. Примерами могут служить покрытия на основе металло-окисного сплава или чистого металла с дисперсными окисными включениями.

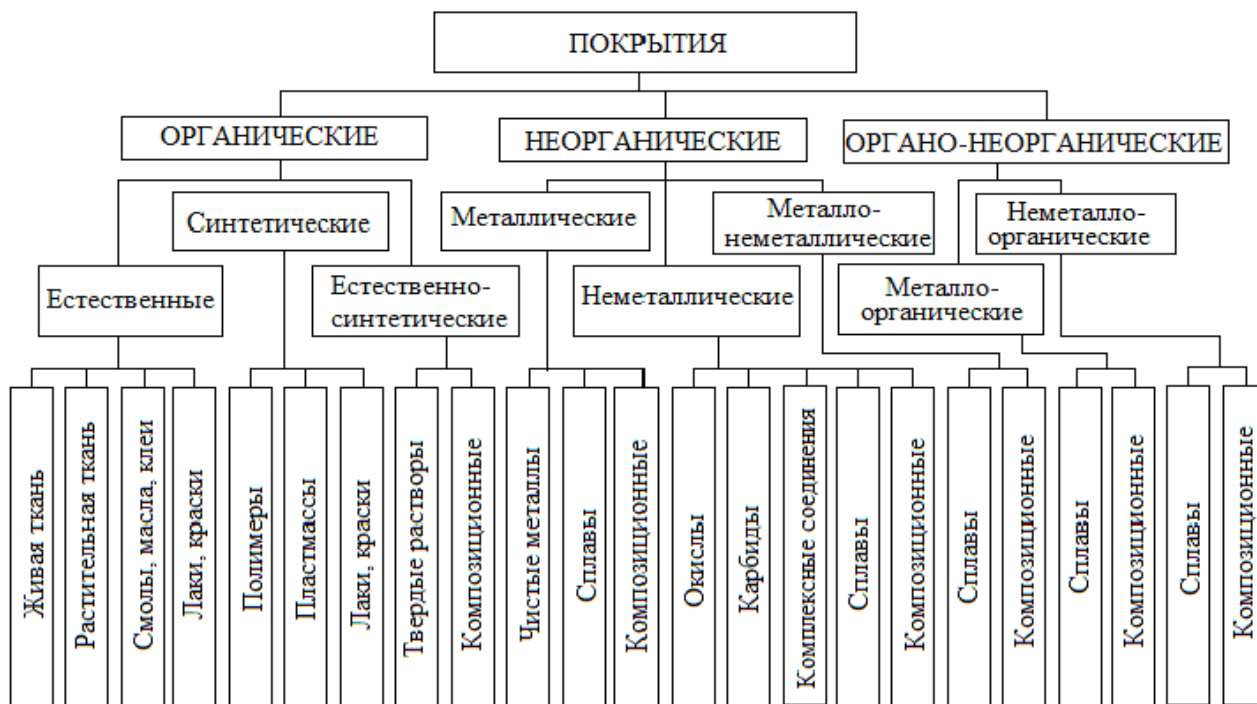


Рис. 1.1. Классификация покрытий по материалам

Группа покрытий на основе органо-неорганических материалов включает покрытия из металлоорганических и неметаллоорганических сплавов и композиций, например, металлополимерные и окисно-полимерные.

Покрытия по функциональным признакам делятся на классы:

- стойкие (износостойкие, коррозионно-стойкие, жаростойкие, эрозиянностойкие, радиационно стойкие и т. д.);
- механико-прочностные (прочностные, контактные, вязкопластичные, усталостные и т. д.);
- декоративные (информативные, фактурные, декоративно-защитные и т. д.);
- теплотехнические (изоляционные, холодостойкие, теплопроводные и т. д.);
- светотехнические (отражательные, светопоглощающие, светостойкие и т. д.);
- электрорадиотехнические (электропроводные, электроизоляционные, полупроводниковые и т. д.);
- физико-химические (генерирующие, аккумулирующие, фиксирующие, поглощающие и т. д.);

- экранирующие (изолирующие, барьерные, разделяющие и т. д.);
- поверхностно-активные (стабилизирующие, активизирующие, безактивизирующие и т. д.);
- преобразующие (люминофорные, флуорисцирующие, спец-преобразующие и т. д.);
- биохимические (санитарно-химические, ядохимикатные, биологические и т. д.);
- специальные (самостоятельные, абляционные, технологические и т. д.).

Характеристика покрытий металлов по способу их нанесения приведена в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Классификация покрытий по способу нанесения

Виды покрытий	Характеристика	Области применения
1	2	3
Диффузионные	Покрытия, получаемые в результате диффузии в защищаемый металл атомов защитного вещества в твердой, жидкой или газообразной фазе при высокой температуре	Для повышения жаростойкости и твердости металлов, а также коррозионной устойчивости и износоустойчивости
Термомеханические	Покрытия, образующиеся в результате термомеханической обработки защищаемого и защитного металла путем прокатки или протяжки при нагреве	Для плакирования железом, медью, латунью, нержавеющей сталью, алюминием, для покрытия алюминиевых сплавов чистым алюминием
Химические	Покрытия, полученные методом восстановления ионов металлов. Используют покрытия из переходных и благородных металлов, металлических сплавов и сплавов металлов с углеродом, фосфором, бором	Применяют в технологии производства печатных плат, при металлизации пластмасс и неорганических материалов (например, керамики), а также для нанесения функциональных покрытий на металлы

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3
Наплавочные	Покрyтия, наносимые методами сварки или другими способами	С целью увеличения износостойкости, жаропрочности и эксплуатационной стойкости поверхностей деталей, работающих в условиях больших знакопеременных нагрузок, высоких температур и давлений, в абразивных и агрессивных средах, а также в целях замены дефицитных и дорогостоящих металлов
Газотермические	Покрyтия, получаемые методами напыления (газопламенного, плазменного и детонационного), при которых разогретые мельчайшие частицы разгоняются выходящим из сопла сжатым газом и направляются на покрываемую поверхность, где они формируют слой	Защита от коррозии, декоративная отделка, восстановление изношенных трущихся поверхностей, исправление литейного брака, повышение электропроводности и износостойкости
Гальванические	Покрyтия, получаемые электрокристаллизацией. Отличаются чистотой осажденных металлов, коррозионной стойкостью, хорошими механическими свойствами, экономичностью. Наиболее распространены покрытия никелем, оловом, медью, цинком, хромом, серебром и другими металлами	Для защитных коррозионноустойчивых и защитно-декоративных целей, повышения поверхностной твердости и износостойкости

Окончание таблицы 1.1

1	2	3
Контактные	<p>Покрyтия, получаеmые без прохождения тока от внешнего источника в результате реакции электрохимического вытеснения.</p> <p>Оловянные покрyтия на латуни и стали, покрyтия золотом на серебре, покрyтия медью, никелем, серебром на стали.</p> <p>Отличаются весьма малой толщиной и невысокой коррозиоустойчивостью</p>	Для декоративной отделки и в специальных целях
Эмалевые	Покрyтия, получаеmые путем нанесения на изделия неметаллического порошка, основной составной частью которого является двуокись кремния с последующим оплавлением при высокой температуре	Применяются с целью защиты аппаратуры от коррозионного воздействия растворов кислот, щелочей, воды, органических веществ, а также в качестве декоративной отделки металлических изделий
Лакокрасочные	Покрyтия, получаеmые путем нанесения на поверхность металла одного или нескольких слоев лака или краски	Применяются для защиты металлов от коррозии, защитной окраски поверхности и придания ей декоративного вида
Комбинированные	Покрyтия, представляющие собой комбинации гальванических, оксидных, лакокрасочных и других видов покрытий, граничащих между собой на одной детали или изделии	Применяются с целью декоративной отделки изделий
Вакуумно-плазменные	Покрyтия, получаеmые методом парофазного осаждения (CVD- и PVD-методами)	Имеют широкое применение в технике, медицине, легкой промышленности для защиты материалов и для декоративной отделки, а также при производстве ядерного топлива

2. ДИФФУЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

2.1. Получение диффузионных покрытий

Диффузионные покрытия образуются в результате химико-термической обработки металлов и сплавов. Химико-термическая обработка (ХТО) сочетает термическое и химическое воздействие на материал с целью изменения химического состава, структуры и свойств поверхностных слоев. В таблице 2.1 приведена общая классификация различных видов химико-термической обработки.

Таблица 2.1

Классификация операций химико-термической обработки

Особенности насыщающей среды	Варианты ХТО	
	Однокомпонентное насыщение	Многокомпонентное насыщение
Диффузионное насыщение неметаллами	<ol style="list-style-type: none">1. Цементация (науглероживание)2. Азотирование3. Борирование4. Силицирование	<ol style="list-style-type: none">1. Углеродоазотирование (азотирование)2. Нитроцементация3. Цианирование4. Сульфоазотирование5. Сульфоцианирование6. Боросилицирование7. Карбоборирование
Диффузионное насыщение металлами	<ol style="list-style-type: none">1. Алитирование2. Хромирование3. Цинкование4. Титанирование5. Бериллизация	<ol style="list-style-type: none">1. Совместное насыщение алюминием и другими металлами (алюмохромирование, алюмохромтитанирование и т. д.)2. Совместное насыщение хромом и другими металлами
Диффузионное насыщение металлами и неметаллами		<ol style="list-style-type: none">1. Совместное насыщение бором и переходными металлами (Cr, W, Ti)2. Карбохромирование3. Совместное насыщение кремнием и переходными металлами (Cr, W, Mo, Ti)

Диффузионные покрытия на поверхности изделия могут образовываться в результате насыщения материала различными элементами: неметаллами (C, N, B, Si, P), металлами (Al, Cr, Zn, W и др.), а также совместным насыщением (C и Cr, B и Al, C и N, Cr и Al, Al и Si и др.).

Выбор того или иного способа насыщения осуществляется в соответствии с видом производства, габаритами изделия, требуемой толщиной и т. д.

К основным технологическим методам получения диффузионных покрытий относятся:

1. Насыщение из порошковых смесей (порошковый метод). Применяется в мелкосерийном и серийном производстве для цементации, алитирования, хромирования и т. д. Отличается простотой технологического процесса.

2. Прямоточный и циркуляционный методы диффузионного насыщения из газовых сред. Прямоточный метод применяется в крупносерийном и серийном производстве для цементации, нитроцементации и азотирования. Обеспечивает высокое качество диффузионного покрытия. Циркуляционный метод находит все большее применение при насыщении металлами и кремнием.

3. Диффузионное насыщение из расплавов металлов или солей, содержащих диффундирующий элемент. Жидкий метод позволяет сократить длительность технологического процесса, однако не всегда обеспечивает качество поверхности и стабильность толщины диффузионного слоя. Применяется в серийном производстве.

4. Насыщение из паст и суспензий (шликерный способ). Эти методы не нашли широкого распространения, т. к. не всегда обеспечивают получение равномерной толщины покрытия и высокого качества диффузионного слоя. В основном они используются для местного упрочнения поверхности и при обработке крупногабаритных деталей.

5. Диффузионное насыщение с использованием вакуума. Это перспективный метод ХТО. Насыщение осуществляется путем испарения диффундирующего элемента при высоких температурах из сублимированной фазы. Обрабатываемые изделия находятся либо в контакте с порошковой смесью, содержащей диффундирующий элемент, либо на расстоянии от нее.

Процесс образования диффузионного покрытия включает четыре основные стадии.

1. Реакции в насыщающей среде (образование активных атомов в насыщающей среде и их диффузия к поверхности обрабатываемого металла).

2. Транспортировка активных атомов к насыщаемой поверхности.

3. Реакция взаимодействия активных атомов с поверхностью, которая протекает в две стадии: а) адсорбция и б) хемсорбция.

4. Диффузия – перемещение адсорбированных атомов внутри металла. Процесс возможен только при растворимости диффундирующего элемента в обрабатываемом металле и достаточно высокой температуре, обеспечивающей необходимую энергию атомам. При этом приток активных атомов к поверхности насыщения должен превышать число атомов, отводимых от поверхности в глубь в результате диффузии.

Движущей силой диффузионного процесса является перепад концентраций или химических потенциалов в растущих фазах. В тех случаях, когда процесс протекает многостадийно, суммарная скорость определяется наиболее медленной стадией (лимитирующей). При ХТО в большинстве случаев скорость лимитируется диффузией в обрабатываемом материале. Все факторы, ускоряющие диффузию (температура, градиент концентраций, структурные дефекты и т. д.), сокращают длительность технологического процесса.

Развитие процесса диффузии приводит к возникновению на поверхности диффузионной зоны. Концентрация диффундирующего элемента уменьшается от поверхности в глубь изделия до значений исходного содержания в материале. Материал изделия под диффузионной зоной называют сердцевиной. Диффузионная зона может отличаться от сердцевины химическим, фазовым составами и структурой.

Кратчайшее расстояние от поверхности диффузионной зоны до сердцевины называют *общей толщиной диффузионной зоны* (рис. 2.1). Чаще пользуются *эффективной толщиной диффузионной зоны*. За эффективную толщину диффузионной зоны принимают расстояние от поверхности до участка, характеризуемого некоторым значением *базового параметра*. Под базовым параметром диффузионного слоя понимают параметр материала, служащий в данном испытании критерием изменения качества в зависимости от расстояния от поверхности насыщения.

В качестве базового параметра принимают или концентрацию диффундирующего элемента, или свойство (твердость и др.), или структурный признак.

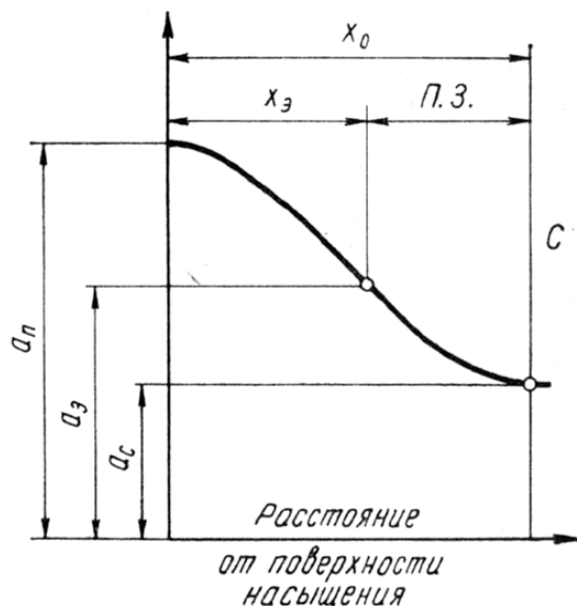


Рис. 2.1. Схема диффузионного слоя:

ПЗ – переходная зона; С – сердцевина; x_0 – общая толщина; x_3 – эффективная толщина; a_n – значение базового параметра у поверхности; a_3 – предельное значение базового параметра, установленного для x_3 ; a_c – значение базового параметра для сердцевины

Прилегающая к сердцевине зона, протяженность которой равна разности общей и эффективной толщин, называется **переходной зоной диффузионной зоны**.

Диффузионная зона может состоять из одного или нескольких диффузионных слоев. Под диффузионным слоем понимают область диффузионной зоны, которая отличается от смежных областей химическим, фазовым составами и структурой. Диффузионный слой характеризуется своей протяженностью и свойствами (твердостью, хрупкостью и т. п.).

2.2. Термодинамическое описание реакций при ХТО

Получение диффузионных покрытий происходит в специально подобранной среде, которая при высоких температурах содержит активные атомы (ионы) насыщающего элемента. Многообразие технологий ХТО требует рационального выбора среды насыщения, который основывается на термодинамических расчетах. Для получения рациональной среды недостаточно установления физического контакта между насыщаемой поверхностью и диффундирующим элементом при высокой температуре, т. к. процесс насыщения может оказаться слишком продол-

жительным. Часто не удается избежать образования окисных пленок на поверхностях, что также замедляет процесс образования покрытия.

Многолетний опыт применения ХТО показал, что диффузионное насыщение наиболее активно протекает в жидких, газовых и виброоживленных средах.

Состав рациональной среды можно определить из анализа химических реакций, протекающих при ХТО. При диффузионном насыщении могут протекать следующие основные виды реакций: термическая диссоциация, восстановление водородом, различные обменные взаимодействия. Наиболее вероятна та реакция, которая имеет более отрицательный термодинамический потенциал или большую константу равновесия.

Технологии ХТО чаще всего предусматривают постоянную температуру и давление, т. е. имеет место изобарно-изотермический процесс. Оценив изменение энергии Гиббса (ΔG) при химической реакции, можно судить о направленности процесса.

Для реакции



уравнение изобарно-изотермического термодинамического потенциала имеет вид:

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln (a'_C)^c (a'_D)^d / (a'_A)^a (a'_B)^b, \quad (2.2)$$

где R – газовая постоянная; T – температура, К; K_a – константа равновесия реакции; a'_A , a'_B , a'_C , a'_D – активности исходных веществ и продуктов реакции.

Для газовой реакции уравнение приобретает вид:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln (p'_C)^c (p'_D)^d / (p'_A)^a (p'_B)^b, \quad (2.3)$$

где $K_p = p^c_C p^d_D / p^a_A p^b_B$; p^c_C , p^d_D , p^a_A , p^b_B – парциальные давления в равновесных условиях; p'_C , p'_D , p'_A , p'_B – парциальные давления в неравновесных условиях (условия насыщения).

В случае если $K_p = (p'_C)^c (p'_D)^d / (p'_A)^a (p'_B)^b$, $\Delta G = 0$, т. е. фиксируется состояние равновесия. Если же в газовой смеси преобладают газы A и B , $\Delta G < 0$, должна протекать реакция $aA + bB \rightarrow cC + dD$.

Рассмотрим наиболее распространенный процесс газовой цементации железа или стали. Углерод растворяется в феррите или аустените, в случае если разность химического потенциала углерода в насыщающей среде и твердой фазе железа (α или γ) больше нуля.

В процессе науглероживания железа источником углерода является оксид углерода:



Константа равновесия имеет вид:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} a_C / p_{\text{CO}}^2, \quad (2.5)$$

где p_{CO_2} , p_{CO} – парциальные давления соответствующих оксидов углерода; a_C – активность углерода, $a_C = 1$.

С повышением температуры соотношение CO к CO₂ сдвигается в сторону CO (рис. 2.2).

В газовой смеси с оксидами углерода могут присутствовать CH₄, H₂ и H₂O, которые способны участвовать в реакциях:

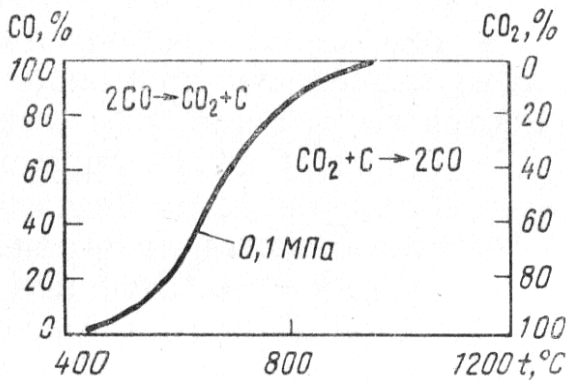
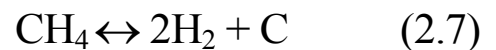
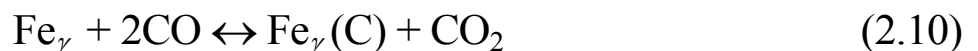


Рис. 2.2. Диаграмма равновесия для реакции $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$

В этой связи наряду с $K_p = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}^2$ необходимо учитывать $K_p = p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}}$, $K_p = p_{\text{H}_2}^2 / p_{\text{CH}_4}$ и т. д. (табл. 2.2).

Цементация осуществляется при температурах, соответствующих аустенитному состоянию железа. В данной области возможно протекание реакции



Константа равновесия реакции имеет вид:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} a_C / p_{\text{CO}}^2, \quad (2.11)$$

где a_C – активность углерода в аустените, $\ln a_C = \lg[(N_C / (1 - 5N_C)) + 9N_C^2] + (2105/T) - 0,6735$; N_C – атомная доля углерода.

Науглероживающее действие атмосферы оценивается углеродным потенциалом π_C , который показывает, какая концентрация углерода может быть достигнута в аустените в данной атмосфере и заданной температуре. Например, из рис. 2.3 следует, что углеродный потенциал атмосферы (90 % CO и 10 % CO₂) при температуре 800 °C и нормальном давлении равен 0,8 % C. Углеродный потенциал пропорционален активности атмосферы $a_S = K_p \cdot \pi_C$, которая является функцией равновесной концентрации углерода на поверхности сплава.

Таблица 2.2

Константы равновесия реакций между составляющими
цементационных газов

$T, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$	$p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$	$p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}$	$p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$	$p_{\text{H}_2}^2 / p_{\text{CH}_4}$
600	2,99	1,18	2,54	0,0794	2,14
650	2,65	1,36	1,95	0,347	3,95
700	2,35	1,52	1,54	1,01	7,24
750	2,16	1,72	1,26	2,98	12,6
800	2,00	1,89	1,05	10,0	20,0
850	1,83	2,05	0,892	17,2	31,8
900	1,69	2,20	0,764	37,6	47,9
950	1,60	2,38	0,672	74,1	70,8
1000	1,50	2,53	0,592	143	105
1050	1,41	2,67	0,527	462	141

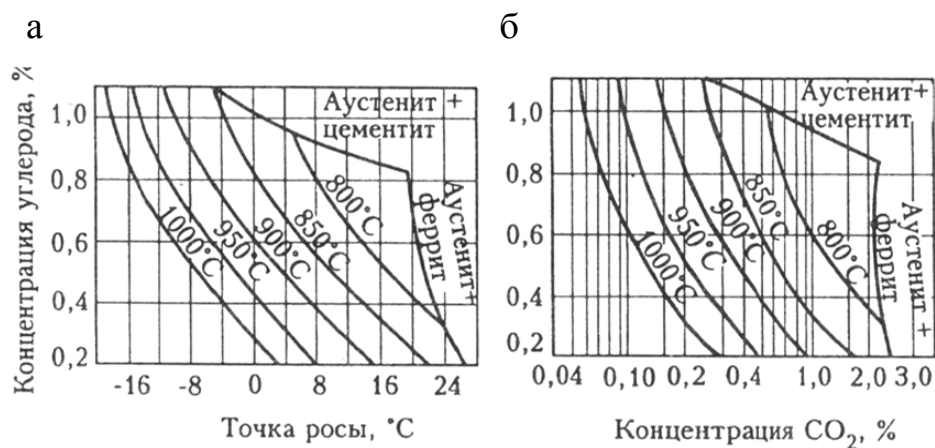


Рис. 2.3. Зависимость потенциала и активности атмосферы от *а* – точки росы, *б* – содержания углекислого газа

Потенциал и активность атмосферы зависят как от температуры и давления, так и от состава газовой среды. Например, с увеличением содержания водяных паров в газовой смеси понижается точка росы (температура начала конденсации паров воды) и потенциал атмосферы

(табл. 2.3). Т. е. регулируя содержание водяных паров в газе, можно менять скорость цементации.

Таким образом, важно не только правильно подобрать насыщающую среду, но и управлять ею.

Таблица 2.3

Влияние содержания водяных паров и температуры цементации на точку росы и углеродный потенциал

%H ₂ O	Точка росы, °С	Углеродный потенциал при температуре, °С		
		870	925	1150
1	2	3	4	5
0,102	-20	—	—	—
0,164	-15	—	1,3	1,2
0,257	-10	—	1,15	0,9
1	2	3	4	5
0,306	-8	1,2	1,1	0,6
0,364	-6	1,1	0,9	0,4
0,397	-5	1,1	0,88	0,37
0,432	-4	1,06	0,85	0,35
0,471	-3	1,0	0,77	—
0,512	-2	0,9	0,7	—
0,558	-1	0,85	0,65	—

2.3. Формирование диффузионных слоев

В процессе насыщения изделий между атомами внедряемого элемента и атомами основного металла возможно образование как различных твердых растворов (внедрения и замещения) с кристаллической решеткой обрабатываемого металла (пограничные растворы), так и промежуточных фаз и твердых растворов на их основе.

Различают два вида диффузии: атомную и реакцию.

При атомной диффузии не происходит образования новых фаз в процессе самой диффузии. Перемещение атомов диффундирующего элемента в данном случае совершается в одной и той же фазе, которая представляет собой твердый раствор внедряемого элемента в решетке металла-растворителя. Поэтому максимальная концентрация внедряемого элемента ограничена его предельной растворимостью в твердом растворе при температуре диффузии и плавно понижается по мере удаления от поверхности в глубь деталей (рис. 2.4, а). Подобная диффузия характерна, например, для цементации.

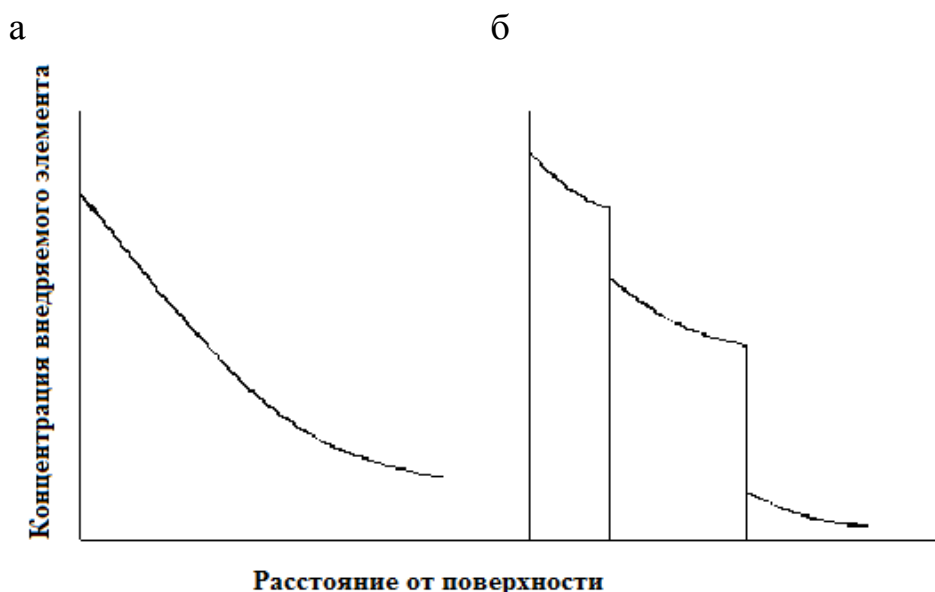


Рис. 2.4. Схема распределения концентрации внедряемого элемента по сечению диффузионной зоны при ХТО:
а – пример атомной диффузии; б – пример реакционной диффузии

Однако диффузия элемента насыщения возможна и до концентрации предельных твердых растворов. В этом случае на поверхности изделий возникает одна или несколько новых фаз, отличных по своему кристаллическому строению от твердого раствора, образованного на базе металла-растворителя. Диффузия развивается внутри различных фаз и называется реакционной. Примером реакционной диффузии является образование γ - и ϵ -фаз при азотировании железа. Распределение концентрации внедряемого элемента по сечению диффузионной зоны при реакционной диффузии характеризуется наличием скачков концентраций, которые наблюдаются в местах перехода от одной фазы к другой и соответствуют границам двухфазной области этих фаз при данной температуре на диаграмме состояния «металл – внедряемый элемент» (рис. 2.4, б).

К настоящему моменту в физическом металловедении существуют и конкурируют две гипотезы начала образования покрытий при ХТО.

Первая из них основывается на предположении о том, что сначала происходит накопление диффундирующего элемента до предела растворимости его в твердом растворе, а затем образуются соединения (фазы), т. е. процесс образования фаз происходит последовательно, за некоторое конечное время. В соответствии с другой гипотезой в начальный момент на поверхности раздела «насыщающая среда – обрабатываемый материал» протекают химические реакции образования соединений, т. е. все фазы, имеющиеся в покрытии, возникают в нем практически мгновенно, но имеют бесконечно малую («нулевую») толщину. Дальнейшее формирование диффузионных слоев по обеим гипотезам определяется диффузионным массопереносом элементов.

В настоящее время принято считать экспериментально установленным, что в случае доставки насыщающей средой достаточного количества диффундирующего элемента в активном состоянии на поверхность обрабатываемого изделия, при достаточно продолжительном насыщении ($\tau > \tau_3$ см. рис. 2.5), в диффузионной зоне образуются однофазные слои, соответствующие изотермическому разрезу бинарной диаграммы состояния при температуре химико-термической обработки (рис. 2.5, а). Причем последовательность образования фаз при диффузионном изменении состава соответствует последовательности их расположения на диаграмме состояния. Отклонения от данной закономерности крайне редки.

Отсутствие двухфазных зон при диффузионном взаимодействии в двухкомпонентной системе, несмотря на то что на соответствующих диаграммах состояния имеются двухфазные области, представляющие собой смеси фаз предельных концентраций, объясняется тем, что движущей силой диффузионных процессов является перепад концентраций или химических потенциалов.

Отсутствие двухфазных участков в диффузионной зоне можно объяснить также и с помощью правила фаз. В двухфазных областях бинарной системы число фаз $\Phi = 2$ и число компонентов $K = 2$. Подставляя эти значения в уравнение правила фаз, получим, что число степеней свободы $C = K - \Phi + 2 = 2$. Это означает, что «свободными» являются только температура и давление и при фиксации последних никакого изменения состава быть не может, т. е. диффузионный процесс в двухкомпонентной системе с образованием двухфазной области невозможен.