

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

УДК 621.785.5

Л.С. ЛЯХОВИЧ, Р.Н. ХУДОКОРМОВА, Е.О. СКАЧКОВА

РОЛЬ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЕГО ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Результаты существующих работ по вопросам диффузионного цинкования образцов из Al-сплавов из порошковых сред приводят к спорным выводам о роли оксида алюминия как пленки, присутствующей на поверхности образцов из алюминия, и как компонента порошковой среды. Экспериментальные исследования [1--3] показывают, что вводимый в насыщающую среду с целью предотвращения спекания смеси в процессе ХТО оксид алюминия является балластной добавкой и представляет α - Al_2O_3 . Кристаллическая природа оксидной пленки, ее поведение и участие в процессе диффузионного насыщения алюминия изучены недостаточно.

Поэтому настоящее исследование сводилось к выяснению роли оксидной пленки в процессе ХТО.

Образцы из сплавов АД31, Д16, АМг3, АЛ9 и подвергнутые предварительному оксидированию образцы из Д16 были обработаны в насыщающих средах на базе Al-Zn [1] при $t_{ХТО} = 450, 500, 550$ °С, $\tau_{ХТО} = 4$ ч.

В результате проведенных исследований установлено:

при ХТО образцов из деформируемых сплавов АД31, АМг3, Д16 на их поверхности формируются равномерные диффузионные слои толщиной 230...250 мкм;

при ХТО образцов из литейного сплава АЛ9 толщина неравномерных по профилю диффузионных слоев достигает лишь 100 мкм;

образцы, подвергнутые предварительному оксидированию, плохо поддаются диффузионному цинкованию, о чем свидетельствует формирование неравномерных и локальных слоев с пятнистой поверхностью.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. На всех образцах из алюминиевых сплавов, в том числе и оксидированных, имеется квазиаморфный тонкокристаллический слой γ - Al_2O_3 . При температурах процесса ХТО он переходит в истинно кристаллическое состояние с кубической решеткой типа шпинели (пространственная группа $Fd\bar{3}m$ с периодом $d = 0,79$ нм) [4]. Реакционная способность Al-сплавов будет определяться толщиной и степенью дефектности оксидной пленки при прочих равных условиях. Образцы из алюминиевых сплавов АД31, АМг3, Д16, подвергнутые деформированию, имеют естественный оксидный слой толщиной 0,02...0,1 мкм. Эти

сплавы увеличивают реакционную способность поверхностных слоев образцов, во-первых, за счет энергетического вклада различных видов структурных дефектов, во-вторых, за счет аккумуляции механической энергии. Все это приводит к увеличению энтальпии поверхности образцов и изменению константы равновесия протекающих на ней реакций.

При термодиффузионной обработке образцов из порошковых сред Al-Zn на поверхность образцов из Al-сплавов будут адсорбироваться активные атомы и молекулы насыщающей смеси NH_3^+ , HCl^- , Zn^{2+} , Cl_2 , O_2 , AlCl_3 , ZnCl_2 и т.д.

Наличие различного рода структурных дефектов на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ способствует диффузии адсорбированных частиц в эти дефектные зоны, что нарушает сплошность оксидной пленки и приводит к разрыхлению связей между Al и кислородом в оксиде $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Разрыв связей способствует проявлению каталитических свойств оксидной пленки, которая начинает действовать как активный центр свободнорадикальных и ионных операций. В результате протекания промежуточных реакций на поверхности образцов атомы Zn могут активно замещать атомы Al, поскольку они взаимно изоморфны, а также заполнять вакансии и мигрировать по ним в глубь образца. Одновременно часть атомов цинка, обладающих большим сродством к кислороду, займет тетраэдрические пустоты шпинельной решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и сохранит свое положение по окончании процесса насыщения. Это приведет к переходу оксидной пленки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в пленку типа ZnAl_2O_4 (структурный тип шпинели, решетка ОЦК с периодом $a = 0,809$ нм) [5].

В связи с особенностями технологического процесса получения образцы из литейных сплавов по сравнению с деформируемыми имеют менее дефектную и мало напряженную оксидную пленку с низкой реакционной способностью. Поэтому литейные сплавы характеризуются пониженной каталитической активностью оксидного слоя, что обуславливает замедление процесса диффузионного массопереноса цинка в образец [4].

В отличие от естественного оксидного слоя оксидированные образцы имеют пленку толщиной до 10...15 мкм, причем довольно неравномерную по профилю. Для таких оксидированных пленок возможен рекристаллизационный механизм разрушения [6], согласно которому происходит локальное разрушение пленки и, следовательно, локальное насыщение поверхности цинком.

Таким образом, оксидная пленка, присутствующая на всех образцах из алюминиевых сплавов, активно влияет на процесс диффузионного цинкования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ляхович Л.С., Кухарев Б.С., Казак В.В., Кухарева Н.Г. Диффузионное цинкование алюминиевых сплавов // МиТОМ. — 1985. — № 6. — С. 62–64.
2. Химико-термическая обработка металлов и сплавов / Под ред. Л.С. Ляховича. — М.: Металлургия, 1981. — 424 с.
3. А. с. 560001 СССР. Состав для диффузионного цинкования алюминия и его сплавов / Л.С. Ляхович и др. — Опубл. в Б. И., 1977, № 20.
4. Мейер К. Физико-химическая кристаллография: Пер. с нем. — М.: Металлургия, 1972. — 480 с.
5. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакция в смесях твердых веществ. — М.: Стройиздат, 1971. — 480 с.
6. Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. — М.: Энергоиздат, 1984. — 128 с.