

В поверхностном слое инструмента реализуются процессы упрочнения и разупрочнения. Превалирование одного из них определяет структуру материала в каждый момент эксплуатации, а следовательно, механизм и кинетику изнашивания и разрушения контактной поверхности.

УДК 621.785.5

Л.С.ЛЯХОВИЧ, д-р техн.наук,
Б.С.КУХАРЕВ, канд.техн.наук,
Е.О.СКАЧКОВА (БПИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДИФфуЗИОННОГО ЦИНКОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Диффузионное цинкование из порошковых сред является одним из эффективных способов повышения эксплуатационных характеристик алюминиевых сплавов при минимальных экономических затратах. Однако нестабильность получаемых результатов тормозит применение этого процесса на практике. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение механизма диффузионного цинкования алюминиевых сплавов. Исследования проводились на алюминиевой фольге толщиной 0,045 мм. ХТО производили при 450, 500, 550 °С, продолжительность процесса — 4 ч, состав насыщающей смеси (в процентах по массе) — $x\% \text{Zn} + y\% \text{Al} + 1\% \text{NH}_4\text{Cl}$, где $x = 5, 10, 15, 20, 40, 60, 80$. Во избежание протекания твердофазных реакций смесь в процессе диффузионного цинкования подвергалась предварительному гомогенизирующему отжигу.

Анализ экспериментальных данных показал: 1) при малом содержании цинка (до 20 %) в насыщающей среде наблюдается пропорциональная зависимость между концентрацией цинка в насыщающей среде и процентным содержанием цинка в обрабатываемой фольге; 2) с увеличением содержания цинка в насыщающей среде (свыше 60 %) содержание цинка в обрабатываемой фольге не превышает 60 %, т. е. наступает насыщение; 3) при малых концентрациях цинка, например до 20 %, и температуре ХТО 500 °С происходит утолщение алюминиевой фольги, при более высоких концентрациях цинка — до 60 % — имеет место налипание смеси на фольгу, дальнейшее увеличение концентрации цинка вызывает разрушение фольги.

Обнаруженное с помощью рентгеноструктурного анализа уменьшение параметра кристаллической решетки алюминиевой фольги подтверждает предположение о том, что основным механизмом диффузии цинка в алюминий является механизм замещения, поэтому к рассматриваемой системе может быть применима теория взаимной диффузии Даркена с учетом эффекта Киркендалла. Согласно [1, 3], соотношение Даркена можно представить через коэффициенты самодиффузии алюминия и цинка (D_1^* и D_2^* соответственно) и термодинамический множитель γ :

$$D = (c_1 D_2^* + c_2 D_1^*) \gamma; \quad (1)$$

$$\vec{U} = (D_1^* - D_2^*) \gamma \vec{\nabla} c_1, \quad (2)$$

где D и \vec{U} — коэффициент взаимной диффузии и скорость пластической деформации образца соответственно; c_1 и c_2 — относительные атомные концентрации алюминия и цинка.

Поскольку $D_2^* \gg D_1^*$ [4], то при малых концентрациях цинка коэффициент взаимной диффузии $D \approx D_2^* g$, а скорость пластической деформации $\vec{U} = -D_2^* g \vec{\nabla} c_1$ направлена от образца к насыщающей смеси (этим можно объяснить указанное выше утолщение фольги вплоть до ее разрушения).

При малом содержании цинка в насыщающей смеси его содержание в алюминиевой фольге пропорционально $c_2' \sqrt{D\tau} \approx c_2' \sqrt{D_2^* g \tau}$ [2, 3] (c_2' — относительная атомная концентрация цинка в насыщающей смеси; $\sqrt{D\tau}$ определяет толщину диффузионного слоя), что соответствует экспериментальным данным. Необходимо учитывать, что увеличение относительной атомной концентрации цинка в насыщающей смеси может привести к следующим особенностям процесса.

Во-первых, как следует из формулы (1), множитель, стоящий в круглых скобках, и равный $[D_2^* - (D_2^* - D_1^*)c_2]$, уменьшается с увеличением относительной атомной концентрации цинка в фольге c_2 .

Во-вторых, термодинамический множитель [1, 3]

$$g = 1 + \frac{2zE_{\text{см}}}{kT} c_1 c_2 \quad (3)$$

(здесь z — число ближайших соседей в решетке Al; k , T — соответственно постоянная Больцмана и термодинамическая температура ХТО; $E_{\text{см}}$ — энергия смещения) достигает максимума при $c_2 \approx 0,5$. При дальнейшем увеличении относительной атомной концентрации цинка в фольге (свыше 0,5 %) термодинамический множитель g уменьшается и стремится к единице.

Таким образом, оба этих фактора приводят к более медленному росту содержания Zn в алюминиевой фольге с увеличением содержания цинка в насыщающей смеси, если в процессе диффузии относительная атомная концентрация Zn в диффузионном слое не превышает 50 %.

В-третьих, в процессе диффузии изменяются коэффициенты самодиффузии D_1^* и D_2^* . Коэффициент самодиффузии D_2^* [2]:

$$D_2^* = A \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (4)$$

где $Q = a_0 + a_1 c_2 + a_2 c_2^2$ — энергия активации цинка; коэффициенты a_0 и a_1 представляют собой линейную комбинацию энергий парного взаимодействия атомов Al и Zn; $a_2 \approx -E_{\text{см}}$.

Поскольку сплав Al-Zn является упорядочивающимся ($E_{\text{см}} \geq 0$), функция Q достигает максимума при некотором значении относительной атомной концентрации Zn в фольге [2]. При этом значении c_2 коэффициент самодиффузии D_2^* становится минимальным, т.е. процесс диффузии замедляется.

И, наконец, с энергетической точки зрения, процесс растворения цинка в фольге также может идти только до некоторого предела, определяющегося минимумом избыточной энергии ΔE , который, как показано в работе [1], соответствует примерно $c_2 = c_1 = 0,5$ (массовая доля цинка и алюминия состав-

ляла соответственно 30 и 70 %, что согласуется с экспериментальными данными).

Таким образом, можно сделать вывод о необходимости создания математической модели диффузии в бинарных твердых растворах замещения, учитывающей не только чисто диффузионные эффекты (как, например, в модели Даркера), но и факторы, приводящие к указанному выше эффекту насыщения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. — М.: Наука, 1981, с. 7—104.
2. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. — М.: Наука, 1966, с. 319—401.
3. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. — М.: Металлургия, 1978, с. 129—164.
4. Таблицы физических величин/Под ред. И.К.Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976, с. 287—301.

УДК 621.785.5

Л.Г.ВОРОШНИН, д-р техн.наук,
Б.М.ХУСИД, канд.физ.-мат.наук,
Ю.Г.БОРИСОВ (БПИ)

ДИФфуЗИОННОЕ СИЛИЦИРОВАНИЕ НИОБИЯ

В работе исследовали влияние состава насыщающей смеси, содержащей порошки кремния, оксида алюминия и галоидного активатора, и температурно-временных параметров на процесс диффузионного силицирования и жаростойкость ниобиевого сплава НЦУ.

Активирующее действие галогенидов на процесс силицирования тугоплавких металлов возрастает по мере уменьшения порядкового номера аниона, т. е. от иода к фтору, поэтому в настоящей работе исследовали возможность применения в качестве активаторов фторсодержащих соединений: LiF, NaF, KF, AlF₃, Na₂SiF₆, K₂SiF₆, Na₃AlF₆, NH₄F и NH₄Cl.

При насыщении из порошковых смесей, содержащих кремний и активатор (2,5 % по массе), лучшие результаты дало применение K₂SiF₆. В этом случае наряду с сохранением высокой чистоты поверхности образца получили силицидное покрытие достаточной толщины, имеющее минимальное количество дефектов. Возможно применение и других активаторов, например, LiF, NaF, AlF₃, однако не рекомендуется использование аммонийных соединений, поскольку азот и водород, взаимодействуя с ниобием, вызывают сильное охрупчивание покрытия.

Диффузионный слой на сплаве НЦУ во всех случаях имел практически однофазную структуру NbSi₂. На поперечных шлифах после химического травления металлографическим анализом выявили наличие тонкой, не более 2 мкм, прослойки низшего силицида Nb₅Si₃, расположенного между мелкодисперсной столбчатой зоной дисилицида и основным металлом.

Использование в качестве образцов тонкой фольги (50 мкм) позволило детально исследовать кинетику формирования дисилицидного покрытия.