

Влияние добавок ферроцена на качество покрытий, полученных при атмосферном давлении, аналогично действию при осаждении в вакууме: ферроцен активно вытесняет адсорбировавшиеся на поверхности покрытия продукты пиролиза и предотвращает вторичные реакции. При этом осаждаются зеркальные, с хорошей адгезией покрытия.

Таким образом, в работе показано, что осаждение алюминиевого покрытия при атмосферном давлении пиролизом полученных непосредственно в реакционной камере паров ТИБА позволяет снизить температуру осаждения до 180–190°С, что ниже по сравнению с традиционными способами получения паров ТИБА в автономном испарителе на 50–100°С.

УДК 536.1 + 669:539.219.3

Л.Г.Ворошнин, докт. техн. наук, профессор,
Б.М.Хусид, канд. физ.-мат. наук,
Н.Ю.Борд, инженер (БПИ)

ДИФФУЗИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Разработка математической модели процесса диффузионного насыщения сталей в области температур двухфазного состояния представляет большой практический интерес.

Целью настоящего исследования явилось изучение закономерностей роста частиц новой фазы в трехкомпонентных системах типа железо–металл–углерод с учетом концентрационной зависимости коэффициента диффузии углерода.

Для двухфазной трехкомпонентной системы уравнения диффузии элементов в твердом растворе имеют вид:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{1j} \frac{\partial c_j}{\partial x} \right) - Q_1; \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{2j} \frac{\partial c_j}{\partial x} \right) - Q_2, \quad (2)$$

где Q_i ($i = 1, 2$) – сток i -го элемента, вызванный наличием растущих частиц новой фазы; c_1 и c_2 – средние концентрации элементов в сечении, параллельном насыщаемой поверхности.

Выражения (1) и (2) справедливы для двухфазных систем, содержащих изолированные включения новой фазы. При расчете

Q_i использовалась ячеечная модель двухфазной системы. При этом рассматривалось поведение частицы радиуса R в сферической ячейке радиуса R_* , которая учитывает взаимное влияние частиц. Предполагалось, что число частиц N остается постоянным, т. е. все дефектные места заняты.

Радиус элементарной ячейки R_* определяется из выражения

$$R_* = \left(\frac{3}{4\pi N} \right)^{1/3}. \quad (3)$$

Рост частиц новой фазы вызывает поток вещества, равный

$$j_{i\Gamma} = (c_i^I - c_i^\Gamma) \frac{dR}{dt} 4\pi R^2, \quad (4)$$

где c_i^I - концентрация i -го элемента в новой фазе; c_i^Γ - концентрация i -го элемента в твердом растворе на границе с частицей.

Поток вещества из твердого раствора к частице определяется выражениями:

$$j_1^\Gamma = \left(D_{11} \frac{\partial c_1}{\partial r} + D_{12} \frac{\partial c_2}{\partial r} \right) \Big|_{r=R} 4\pi R^2; \quad (5)$$

$$j_2^\Gamma = \left(D_{21} \frac{\partial c_1}{\partial r} + D_{22} \frac{\partial c_2}{\partial r} \right) \Big|_{r=R} 4\pi R^2. \quad (6)$$

В квазистационарном приближении для диффузии в ячейке поток через сферическую поверхность постоянен:

$$4\pi r^2 \left(D_{11} \frac{\partial c_1}{\partial r} + D_{12} \frac{\partial c_2}{\partial r} \right) = j_1^\Gamma = \text{const}_1; \quad (7)$$

$$4\pi r^2 \left(D_{21} \frac{\partial c_1}{\partial r} + D_{22} \frac{\partial c_2}{\partial r} \right) = j_2^\Gamma = \text{const}_2. \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) следует, что

$$\frac{\partial c_1}{\partial r} = - \frac{A_1}{4\pi r^2}; \quad \frac{\partial c_2}{\partial r} = - \frac{A_2}{4\pi r^2}, \quad (9)$$

где коэффициенты A_1 и A_2 удовлетворяют следующим соотношениям:

$$j_1^\Gamma = - (D_{11} A_1 + D_{12} A_2); \quad (10)$$

$$j_2^\Gamma = - (D_{21} A_1 + D_{22} A_2). \quad (11)$$

Решение системы уравнений (7)-(8) имеет вид

$$c_i = \frac{A_i}{4\pi r} + B_i. \quad (12)$$

Исходя из того, что $c_i \Big|_{r=R_*} = c_i^*$; $c_i \Big|_{r=R} = c_i^\Gamma$, определим выражения для A_i и B_i :

$$A_i = \frac{4\pi (c_i^\Gamma - c_i^*)}{\frac{1}{R} - \frac{1}{R_*}}; \quad B_i = \frac{c_i^* R_* - c_i^\Gamma R}{R_* - R}. \quad (13)$$

В условиях равновесия:

$$(c_1^I - c_1^\Gamma) \frac{dR}{dt} 4\pi R^2 = -(D_{11} A_1 + D_{12} A_2); \quad (14)$$

$$(c_2^I - c_2^\Gamma) \frac{dR}{dt} 4\pi R^2 = -(D_{21} A_1 + D_{22} A_2). \quad (15)$$

С учетом (13) получим:

$$(c_1^I - c_1^\Gamma) \frac{dR}{dt} 4\pi R^2 = \left[D_{11} (c_1^* - c_1^\Gamma) + D_{12} (c_2^* - c_2^\Gamma) \right] \frac{4\pi R}{1 - \frac{R}{R_*}}; \quad (16)$$

$$(c_2^I - c_2^\Gamma) \frac{dR}{dt} 4\pi R^2 = \left[D_{21} (c_1^* - c_1^\Gamma) + D_{22} (c_2^* - c_2^\Gamma) \right] \frac{4\pi R}{1 - \frac{R}{R_*}}. \quad (17)$$

В рассматриваемой двухфазной системе условия равновесия на границе сосуществующих фаз определяются равенством химических потенциалов элементов в этих фазах. Однако для большинства сложных систем до настоящего времени такие данные в литературе отсутствуют.

При решении диффузионной задачи удобнее использовать имеющиеся данные из реальных диаграмм состояния.

Рассмотрим следующую систему уравнений:

$$-\frac{1}{2} \frac{dR^2}{dt} (c_1^I - c_1^\Gamma) = D_{11} (c_1^\Gamma - c_1^*) + D_{12} (c_2^\Gamma - c_2^*); \quad (18)$$

$$-\frac{1}{2} \frac{dR^2}{dt} (c_2^I - c_2^\Gamma) = D_{21} (c_1^\Gamma - c_1^*) + D_{22} (c_2^\Gamma - c_2^*); \quad (19)$$

$$f_1(c_1^\Gamma, c_2^\Gamma) = 1; \quad (20)$$

$$f_2(c_1^I, c_2^I) = 1; \quad (21)$$

$$(c_1^I - c_1^{\Gamma}) = \gamma (c_2^I - c_2^{\Gamma}). \quad (22)$$

Здесь уравнения (20) и (21) описывают границы двухфазной области "аустенит-карбид"; γ - тангенс угла наклона коноды.

При разработке математической модели кривые растворимости на диаграмме состояния системы железо-хром-углерод заменялись прямыми линиями. При этом уравнения (20) и (21) принимают вид:

$$\alpha_1 c_1^{\Gamma} + \alpha_2 c_2^{\Gamma} = 1; \quad (23)$$

$$\beta_1 c_1^I + \beta_2 c_2^I = 1. \quad (24)$$

Считаем, что

$$\gamma = \frac{\gamma_*}{c_2^*} c_2^{\Gamma}, \quad (25)$$

где c_2^{Γ} - текущая концентрация элемента c_2 в твердом растворе; c_2^* - предельно допустимая концентрация этого элемента; γ_* - тангенс максимального угла наклона коноды (величины c_2^* и γ_* определяются из диаграммы состояния).

Для связи между характеристиками сферических ячеек и величинами, входящими в (1), мы предполагаем, что среднее содержание элементов в ячейке соответствует среднему содержанию элементов в системе. В этом случае можно записать:

$$c_{i \text{ ср}} = \frac{\int_0^{R_*} c_i 4\pi r^2 dr}{\frac{4}{3} \pi (R_*^3 - R^3)} = \frac{\int_0^{R_*} A_i r dr + B \int_0^{R_*} 4\pi r^2 dr}{\frac{4}{3} \pi (R_*^3 - R^3)}. \quad (26)$$

С учетом (13) получим

$$c_{i \text{ ср}} = c_i^* \left[\frac{1}{1 - \frac{R}{R_*}} - \frac{\frac{3}{2} \left(1 + \frac{R}{R_*}\right) \frac{R}{R_*}}{1 - \left(\frac{R}{R_*}\right)^3} \right] + c_i^{\Gamma} \left[\frac{\frac{3}{2} \left(1 + \frac{R}{R_*}\right) \frac{R}{R_*}}{1 - \left(\frac{R}{R_*}\right)^3} - \frac{\frac{R}{R_*}}{1 - \frac{R}{R_*}} \right]. \quad (27)$$

Эта величина отождествляется с величиной c_i в уравнениях (1) и (2).

Если в выражениях (18) и (19) вместо концентрации c_i^* ввести средние по γ -области сферической ячейки концентрации элементов $c_i(x, t)$, то значения радиуса зародыша второй фазы можно рассчитать следующим образом:

$$\frac{dR^2}{dt} = \frac{2[D_{11}(c_1 - c_1^r) + D_{12}(c_2 - c_2^r)]}{a[c_1^I - c_1^r]}; \quad (28)$$

$$\frac{dR^2}{dt} = \frac{2[D_{21}(c_1 - c_1^r) + D_{22}(c_2 - c_2^r)]}{a[c_2^I - c_2^r]}; \quad (29)$$

где $a = \left[1 - \frac{\frac{3}{2}(1 + \frac{R}{R_*}) \frac{R}{R_*}}{1 + \frac{R}{R_*} + (\frac{R}{R_*})^2} \right]$.

Если число частиц второй фазы равно N , то, зная величину R , можно определить стоки элементов Q_1 и Q_2 :

$$Q_1 = 4\pi R [D_{11}(c_1 - c_1^r) + D_{12}(c_2 - c_2^r)] N; \quad (30)$$

$$Q_2 = 4\pi R [D_{21}(c_1 - c_1^r) + D_{22}(c_2 - c_2^r)] N. \quad (31)$$

На основании вышеизложенного была разработана и реализована программа для ЭВМ ЕС-1022. Решение системы уравнений (1)-(2) осуществлялось с помощью конечно-разностной неявной схемы итерационным методом.

Полученные расчетные данные удовлетворительно коррелируют с результатами экспериментов.

УДК 621.785.539:661.65:621.365.5

Г.Г.Панич, канд. техн. наук,
Л.Г.Ворошнин, докт. техн. наук, профессор,
А.Шариф, Ю.Н.Громов, канд. техн. наук (БПИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИОННОГО АНИЗОМОРФИЗМА БОРИДОВ

Вопрос о кристаллохимическом изоморфизме соединений, т.е. их способности образовывать сложные взаимные твердые растворы, исследуется достаточно давно. Общие условия их неогра-