

области II. После 6 ч. отжига (рис. 1, в) распределение всех элементов начинает приближаться к равномерному. При расчетах коэффициентов взаимной диффузии необходимо знать значения термодинамических параметров взаимодействия элементов. Так как значение параметра взаимодействия хрома и никеля не установлено, то расчеты проводили для трех величин  $A_{Cr,Ni} = 0; 2,5; 5$ . Численные расчеты показали, что с увеличением параметра взаимодействия хрома и никеля происходит более активная диффузия этих элементов из области II в область I. Это в свою очередь вызывает ускоренное перераспределение углерода.

### Л и т е р а т у р а

1. Райченко А.И. Диффузионные расчеты для порошковых смесей. Киев, 1969. 2. Ворошнин Л.Г. и др. О методах численных расчетов диффузионного массопереноса при гомогенизации неоднородных многокомпонентных систем в многомерной области. — "Изв. АН БССР, сер. физ.-энерг. наук", 1978, № 2. 3. Ворошнин Л.Г. и др. Закономерности диффузионных процессов при гомогенизации неоднородных систем, содержащих элементы со значительно различающимися подвижностями. "Изв. АН БССР, сер. физ.-энерг. наук", 1979, № 1.

УДК 539.219.3

Л.С. Ляхович, докт. техн. наук,  
Б.М. Хусид, канд. физ.-мат. наук

### О ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЯХ НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ДИФФУЗИОННОМ НАСЫЩЕНИИ СПЛАВОВ

Расчет диффузионного массопереноса при химико-термической обработке металлов и сплавов требует задания граничного условия на внешней поверхности изделия. Ввиду сложного характера физико-химических процессов, происходящих при образовании активных атомов в насыщающей среде, доставки и адсорбции их на насыщаемой поверхности, обычно на границе насыщающая среда — сплав задают граничное условие третьего рода (для бинарных систем, см., например, [1]). В работах [2, 3] подобное граничное условие (1) использовали и для многокомпонентных сплавов.

$$-\sum_{j=1}^k \tilde{D}_{ij} \left. \frac{\partial \bar{c}_j}{\partial x} \right|_{x=0} = V_i (\bar{c}_i^0 - \bar{c}_i |_{x=0}), \quad (1)$$

где  $\tilde{D}_{ij}$  - коэффициенты диффузионной матрицы  $\tilde{D}$ ;  $V_i$  - коэффициент массопередачи  $i$ -го элемента;  $\bar{c}_i |_{x=0}$ ;  $\bar{c}_i^0$  - текущее и максимально достижимое значения поверхностной концентрации  $i$ -го элемента,  $\bar{c}_i^0 = n_i / n_y$ ;  $n_i$  - плотность атомов  $i$ -го компонента;  $n_y$  - плотность узлов кристаллической решетки.

В граничном условии (1) не учитывается взаимодействие насыщающих элементов на поверхности, которое, как показано экспериментально [4], весьма существенно при многокомпонентном насыщении сплавов. Для учета этого взаимодействия в работе [5] предложено следующее граничное условие:

$$-\sum_{j=1}^k \tilde{D}_{ij} \left. \frac{\partial \bar{c}_j}{\partial x} \right|_{x=0} = \sum_{j=1}^k V_{ij} (\bar{c}_j^0 - \bar{c}_j |_{x=0}). \quad (2)$$

Здесь недиагональные коэффициенты  $V_{ij}$  характеризуют влияние насыщающих элементов друг на друга.

Представляет интерес рассмотреть граничные условия на насыщаемой поверхности исходя из термодинамики неравновесных процессов. Это позволяет выявить условия применимости соотношений (1), (2) для описания массопереноса через границу насыщающая среда - сплав.

Как известно, диффузионное насыщение изделия сопровождается изменением его размеров. Условия баланса масс на границе насыщающая среда - сплав  $x_\Gamma(t)$ , движущейся со скоростью  $v = \frac{dx_\Gamma}{dt}$  вдоль оси  $Ox$ , записываются следующим образом:

$$J_i^H - J_i |_{x_\Gamma} = -n_y \bar{c}_i |_{x_\Gamma} v, \quad i=0,1,\dots,k, \quad (3)$$

где  $J_i^H$  - плотность потока атомов  $i$ -го элемента из насыщающей среды в сплав, нижний индекс "0" относится к элементам основы,  $J_i$  - плотность диффузионного потока  $i$ -го элемента в металле.

Так как диффузионные потоки атомов замещения в металле связаны соотношением ( $r$  - число элементов замещения)

$$\sum_{i=0}^r J_i = 0,$$

то движение границы насыщающая среда-сплав происходит со скоростью

$$v = - \frac{1}{n_y} \sum_{i=0}^r J_i^H,$$

откуда

$$J_i \Big|_{x_\Gamma} = J_i^H - \bar{c}_i \Big|_{x_\Gamma} \sum_{j=0}^r J_j^H. \quad (4)$$

Движущей силой перехода атомов из насыщающей среды в сплав является разность химических потенциалов. В первом приближении плотность потока  $i$ -го компонента через границу сплава можно описать соотношением

$$J_i^H = n_y \sum_{j=0}^k l_{ij} (\mu_j^0 - \mu_j \Big|_{x_\Gamma}), \quad i=0,1,\dots,k. \quad (5)$$

где  $\mu_i^0$  - максимальное значение химического потенциала  $i$ -го элемента;  $l_{ij}$  - кинетические коэффициенты. С учетом выражения (5) из (4) имеем

$$- \sum_{j=1}^k \tilde{D}_{ij} \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial x} \Big|_{x_\Gamma} = \sum_{j=0}^k (l_{ij} - \bar{c}_i \Big|_{x_\Gamma} \sum_{\alpha=0}^r l_{\alpha j}) (\mu_j^0 - \mu_j \Big|_{x_\Gamma}). \quad (6)$$

Если диффузионное насыщение не сопровождается фазовыми превращениями, нелинейное граничное условие (6) можно упростить, раскладывая разность  $(\mu_j^0 - \mu_j \Big|_{x_\Gamma})$  в ряд по изменениям концентраций:

$$\mu_j^0 - \mu_j \Big|_{x_\Gamma} \approx \sum_{l=1}^k \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial \bar{c}_l} \right)_{\bar{c}^0} (\bar{c}_l^0 - \bar{c}_l \Big|_{x_\Gamma})$$

Производные химического потенциала атомов основы  $\frac{\partial \mu_j^0}{\partial \bar{c}_l}$  исключаются с помощью соотношения Гиббса-Дюгема:

$$\bar{c}_0^0 \left( \frac{\partial \mu_0}{\partial \bar{c}_1} \right) \bar{c}^0 = - \sum_{j=1}^k \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial \bar{c}_1} \right) \bar{c}_j^0.$$

Тогда выражение (6) примет вид

$$- \sum_{j=1}^k \tilde{D}_{ij} \frac{\partial \bar{c}_j}{\partial x} \Big|_{x_r} = \sum_{l=1}^k \left\{ \sum_{j=1}^k [1_{ij} - 1_{i0} \frac{\bar{c}_j^0}{\bar{c}_0^0} - \bar{c}_i]_{x_r} \times \right. \\ \left. \times \sum_{\alpha=0}^r (1_{\alpha j} - 1_{\alpha 0} \frac{\bar{c}_j^0}{\bar{c}_0^0}) \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial \bar{c}_1} \right) \right\} (\bar{c}_1^0 - \bar{c}_1) \Big|_{x_r}.$$

Скорость движения границы сплава равна

$$v = - \sum_{j=1}^k \sum_{i=0}^r (1_{ij} - 1_{i0} \frac{\bar{c}_j^0}{\bar{c}_0^0}) \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial \bar{c}_1} \right) (\bar{c}_1^0 - \bar{c}_1) \Big|_{x_r}.$$

Коэффициенты  $1_{ij}$  ( $i \neq j$ ) учитывают корреляцию между перемещениями различных атомов. Если недиагональными кинетическими коэффициентами можно пренебречь по сравнению с диагональными ( $1_{ij} \ll 1_{ii}$ ), то полученные выражения упрощаются:

$$- \sum_{j=1}^k \tilde{D}_{ij} \frac{\partial \bar{c}_j}{\partial x} \Big|_{x_r} = \frac{1}{kT} \sum_{l=1}^k \left\{ \bar{c}_i^0 l_i^* \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial \bar{c}_1} \right) + \right. \\ \left. + \bar{c}_i \Big|_{x_r} \sum_{j=1}^k \bar{c}_j^0 (1_{0j}^* - \zeta_j l_j^*) \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial \bar{c}_1} \right) \right\} (\bar{c}_1^0 - \bar{c}_1) \Big|_{x_r}; \quad (7)$$

$$v = \sum_{l=1}^k \sum_{j=1}^k \bar{c}_j^0 (1_{0j}^* - \zeta_j l_j^*) \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial \bar{c}_1} \right) (\bar{c}_1^0 - \bar{c}_1) \Big|_{x_r}.$$

Здесь введены величины

$$l_i^* = \frac{l_{ii} kT}{\bar{c}_i}, \quad \zeta_i = \begin{cases} 1, & i \leq r; \\ 0, & i > r. \end{cases}$$

Сравнение выведенных формул с (2) показывает, что это краевое условие применимо, если можно пренебречь влиянием движения границы насыщающая среда-сплав на распределение концентраций элементов в диффузионной зоне. В этом случае вначале решается диффузионная задача с краевым условием (2), а затем рассчитывается движение границы сплава. Параметры  $V_{ij}$  связаны с кинетическими коэффициентами соотношением

$$V_{ij} = \frac{1}{kT} \left[ l_i^* \bar{c}_i^0 \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial \bar{c}_j} \right) \bar{c}_i^0 + \bar{c}_i \right]_{x=0} - \sum_{\alpha=1}^k (l_\alpha^* - \zeta_\alpha l_\alpha^*) \bar{c}_\alpha^0 \left( \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \bar{c}_j} \right) \bar{c}_\alpha^0$$

В линейном приближении по концентрациям это выражение упрощается и становится более удобным для анализа

$$V_{ij} \approx l_i^* (\delta_{ij} + a_{ij} \bar{c}_i^0) + \bar{c}_i \Big|_{x=0} (l_i^* - \zeta_j l_j^*), \quad \text{где}$$

$$a_{ij} = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial \bar{c}_j} \right)_0,$$

откуда для  $i \neq j$  имеем

$$\frac{V_{ij}}{V_{ii}} \approx a_{ij} \bar{c}_i^0 + \bar{c}_i \Big|_{x=0} \frac{l_i^* - \zeta_j l_j^*}{l_i^*}.$$

Полученное соотношение показывает, что упрощенное краевое условие (1) применимо, если можно пренебречь взаимным влиянием насыщающих компонентов на химические потенциалы друг друга.

Для предварительных оценок влияния коэффициентов массопередачи в граничном условии (2) на распределение элементов в диффузионной зоне можно использовать решение задачи диффузии в приближении постоянных коэффициентов. Применяя преобразование Лапласа и используя известные методы решения систем линейных уравнений, получим

$$\bar{c}_i = \bar{c}_i^\infty + \sum_{s,j=1}^k A_{is} B_{sj} v_j^0 \psi_{js}(x, t), \quad (8)$$

где  $A^{-1} \tilde{D} A = \text{diag} (\lambda_i)$ ;  $\tilde{D}^{1/2} = A \text{diag} (\lambda_i^{1/2}) A^{-1}$ ;

$(AB)^{-1} \tilde{D}^{-1/2} V AB = \text{diag} (h_i)$ ;  $v_i^0 = \sum_{j=1}^k (AB)^{-1}_{ij} (\bar{c}_j^0 - \bar{c}_j^\infty)$ ;

$$\Psi_{js} = \text{erfc} \left( \frac{x}{2 \sqrt{\lambda s t}} \right) - \exp \left( \frac{x h_j}{\sqrt{\lambda s}} + h_j^2 t \right) \times$$

$$\times \text{erfc} \left( \frac{x}{2 \sqrt{\lambda s t}} + h_j \sqrt{t} \right).$$

Для простоты считается, что матрицы  $\tilde{D}$  и  $\tilde{D}^{-1/2} V$  имеют только простые элементарные делители.

Для тройной системы

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[ \tilde{D}_{11} + \tilde{D}_{22} \pm \sqrt{(\tilde{D}_{11} - \tilde{D}_{22})^2 + \tilde{D}_{12} \tilde{D}_{21}} \right];$$

$$A = \begin{bmatrix} 1 & \frac{\lambda_2 - \tilde{D}_{22}}{\tilde{D}_{21}} \\ \frac{\lambda_1 - \tilde{D}_{11}}{\tilde{D}_{12}} & 1 \end{bmatrix}$$

По аналогичным формулам вычисляются собственные числа  $h_i$  и коэффициенты матрицы  $AB$  исходя из коэффициентов матрицы  $\tilde{D}^{-1/2} V$ .

При определенных соотношениях между коэффициентами матрицы  $V$  собственные числа  $h_1$ ,  $h_2$  могут быть комплексно сопряженными. В этом случае функции  $\Psi_{ij}(x, t)$  имеют осциллирующий характер.

Выбор одного из граничных условий (1), (2), (6), (7) для расчетов диффузии в конкретных условиях осуществляется исходя из физико-химических процессов на насыщаемой поверхности.

### Л и т е р а т у р а

1. Попов А.А. Теоретические основы химико-термической обработки. Свердловск, 1962. 2. Шербединский Г.В., Трубочиков В.В., Исаков М.Г. Метод определения коэффициентов диффузии и массопередачи в тройных системах типа Fe-Me-S. - В сб.: Защитные покрытия на металлах, вып. 7. Киев,

1973. 3. Щербединский Г.В., Исаков М.Г., Трубчиков В.В. Одновременное насыщение или выгорание двух элементов в трехкомпонентном сплаве при конечной скорости массопереноса на поверхности. - В сб.: Защитные покрытия на металлах, вып. 7. Киев, 1973. 4. Самсонов Г.В., Жунковский Г.Л. Некоторые закономерности начальной стадии реакционной диффузии. - В сб.: Защитные покрытия на металлах, вып. 7. Киев, 1973. 5. Ляхович Л.С., Ворошнин Л.Г., Хусид Б.М. Исследование процессов диффузионного массопереноса в многокомпонентных растворах. - "Изв. АН БССР, сер. физ. -энерг. наук", 1976, № 4.

УДК 621.785.51.062.5

Б.С.Кухарев, канд.техн.наук,  
Л.Г.Ворошнин, докт.техн.наук,  
Ф.И.Пантелеенко, канд.техн.наук

### ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭФФЕКТА ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

Практический и теоретический интерес представляет изучение особенностей формирования защитных покрытий с использованием эффекта жидкометаллической фазы (ж.м.ф.), когда последняя образуется в зоне термодиффузионного покрытия и выполняет только интенсифицирующее действие (компоненты ж.м.ф. в состав покрытия не входят). В этом случае возможно получение защитного покрытия строго заданной структуры, фазового состава требуемых свойств.

Данный вариант химико-термической обработки с реализацией указанного эффекта ж.м.ф. может быть осуществлен при проведении диффузионного упрочнения в две стадии. Первая стадия заключается в создании на обрабатываемой поверхности многофазной диффузионной подложки, характеризующейся различной температурой плавления ее структурных составляющих. Вторая стадия - получение требуемого защитного покрытия. При этом необходимо выполнить следующие основные указания.

1. Зарождение ж.м.ф. должно происходить во всей толщине металлической подложки, но без образования сплошного слоя.

2. Температура второй стадии диффузионного упрочнения должна быть выше температуры плавления металлической подложки.