

**Список літератури:** 1. Крот О.Ю. Дослідження впливу механоактивації матеріалів на основі силікатів у барабанно-валковій машині на процес мінералоутворення / О.Ю. Крот/ / Науковий вісник будівництва. – 2008. – Вип. 46. – С. 140 – 153. 2. Пат. 56265 UA, МКІ В02С 15/06, В28С 1/10. Активатор / Болотських М.С., Савченко О.Г., Федоров Г.Д., Крот О.Ю., Волков В.І. – № 2000042077; заявл. 11.04.2000; опубл. 15.05.2003. Бюл. № 5. 3. Пат. 72480 UA, МКІ В02С 15/06, В28С 1/10. Активатор циклічної дії / Болотських М.С., Савченко О.Г., Федоров Г.Д., Крот О.Ю. – № 2001042769; заявл. 24.04.2001; опубл. 15.03.2005. Бюл. № 3. 4. Пат. 58226А UA, МКІ В02С 15/06, В28С 1/10. Активатор бетонної суміші / Болотських М.С., Савченко О.Г., Федоров Г.Д., Крот О.Ю., Тимощенко А.М. – № 2002108659; заявл. 31.09.2002; опубл. 15.07.2003. Бюл. № 7. 5. Пат. 2040968 С 1 Россия. МКІ В02 С 17/10,15/06,15/16. Способ помола материала и мельница для его осуществления / Рене Дюринн, Алан Кордонье, Бернар Буссекей (Франція). – № 5010161/33; заявлено 09.07.88; опубл. 09.08.95, Бюл. № 22. 6. Горячкин В.П. Теория плуга: Основания для систематического расчёта плугов / В.П. Горячкин. – М. : Промиздат, 1927. – 198 с. 7. Карпушин С.О. Інтенсифікація розробки ґрунту скрепером шляхом удосконалення робочого органу і технології заповнення: автореф. дис. ... на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.05.04 “Машини для земляних, дорожніх та лісотехнічних робіт” / С.О. Карпушин. – Придніпровська державна академія будівництва та архітектури. – Дніпропетровськ, 2001. – 32 с. 8. Пат. 85890 UA, МКІ В02С 15/06, В28С 1/10. Барабанно-валковий агрегат / Болотських М.С., Федоров Г.Д. Савченко О.Г., Крот О.Ю., Супряга Д.В., Буцький В.О. Кожухар С.С. – № а200701525; заявл. 13.02.2007; опубл. 10.03.2009, Бюл. № 5.

Надійшла до редколегії 25.11.09

УДК 666.6.

**С.В. ЛИТОВЧЕНКО**, канд. техн. наук, ХНУ ім. В.Н. Каразіна, г. Харків

## **РОЗРАХУНОК ШВИДКОСТЕЙ ПЕРЕРОЗПОДІЛУ ФАЗУ ДИФУЗІЙНИХ СИЛІЦИДНИХ ПОКРИТТЯХ ПРИ ЇХНІЙ ЕКСПЛУАТАЦІЇ В ПОВІТРІ**

Наведено розв’язання узагальненої задачі про формування багатошарових дифузійних силіцидних покриттів. Наведені результати розрахунку координат міжфазних границь та швидкості переміщення цих границь.

The generalised task on producing multilayer diffusion silicide coatings is solved. The results of calculating the interphase boundaries co-ordinates and speed of these boundaries' dislocation are given.

Теоретичним дослідженням структурно-фазових перетворень в багатофазних двокомпонентних матеріалах присвячено досить багато уваги [1 – 3]. Це зумовлено як величезною кількістю різноманітних систем елементів, так і довгою низкою можливих варіантів реалізації таких перетворень.

Силіцидні сполуки, в тому числі тугоплавких металів, в останні 30 – 40 років досліджують досить інтенсивно.

Переважає більшість робіт присвячена експериментальним дослідженням утворення та експлуатації силіцидів [4 – 6], а теоретичних описів процесів, що при цьому відбуваються, відомо набагато менше [7 – 9].

В роботі [7] було сформульовано узагальнену задачу про формування багат шарових дифузійних силіцидних покриттів, наведені рівняння для розрахунку координат міжфазних границь та швидкостей переміщення цих границь, отримані крайові умови для цих рівнянь.

При розв’язанні задачі будемо використовувати умовні позначення, аналогічні зробленим в роботі [7].

Для розв’язання задачі необхідно зробити певні спрощення. Будемо вважати, що на міжфазових границях зберігається хімічна рівновага. Іншим необхідним спрощенням є незмінність (усталеність) концентрації елементів в сполуці  $X_g A_d$ , що справедливо за умови  $t \gg \max(l^2/D_3, l^2/D_3^*)$ , де  $l$  - початкова товщина прошарку  $X_g A_d$ . Такий підхід дозволяє розглядати дифузійне розчинення фази  $X_g A_d$  в обидва боки незалежно одне від одного. Далі, вважатимемо справедливими співвідношення  $D_i^* C_i^* \ll \min(D_i C_i, D_{i\pm 1} C_{i\pm 1})$  та знехтуємо дифузією вакансій  $X$ , що цілком відповідає як нашому випадку, так і багатьом іншим, які спостерігаються на практиці.

Розчинення прошарку  $X_g A_d$  праворуч зручно розглядати в системі відліку, яка пов’язана з четвертим шаром (рис. 1).

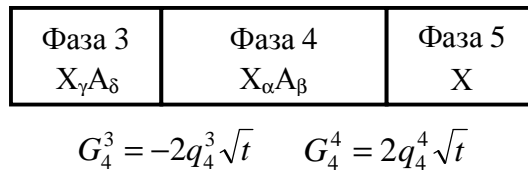


Рис. 1. Утворення нового прошарку між вихідним покриттям та металічною основою.

У повній відповідності до результатів роботи [7] можемо записати рівняння та граничні умови:

$$\frac{\partial C_4}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_4}{\partial x^2}; \quad G_4^3(t) < x < G_4^4(t) \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - G_4^4 \left( 1 - a \frac{N}{N_5} \right) \frac{\partial C}{\partial x}; \quad G_4^4(t) < x < \infty \quad (2)$$

$$C_4|_{X=G_4^3(t)} = C; \quad C_4|_{X=G_4^4(t)} = C_4^4; \quad C|_{X=G_4^4(t)} = C_4; \quad C|_{X=\infty} = 0 \quad (3)$$

$$D \frac{\partial C_4}{\partial x} = -\frac{ad - gb}{g} G_4^3|_{X=G_4^3(t)}; \quad D \frac{\partial C_4}{\partial x} + \frac{N_5}{N} D \frac{\partial C}{\partial x} = b G_4^4|_{X=G_4^4(t)} \quad (4)$$

де  $C$ ,  $C_4^4$ ,  $C_4$  – рівноважні значення концентрацій за формулою (14) у [7].

У рівнянні (2) член  $-G_4^4 \left( 1 - a \frac{N}{N_5} \right) \frac{\partial C}{\partial x}$  є квадратичним відносно малих концентрацій, тому знехтування їм буде коректним кроком.

Нагадаємо, що  $G$  з відповідними індексами – це певний фазовий прошарок, а  $G$  – швидкість пересування цього прошарку.

Розв'язок рівнянь шукаємо у вигляді:

$$C_4 = A + B \Phi \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad C = A + B \Phi \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad G_4^3 = -2q_4^3 \sqrt{t}, \quad G_4^4 = 2q_4^4 \sqrt{t},$$

де  $\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{p}} \int_0^x e^{-y^2} dy$  – інтеграл вірогідності,  $q_4^3$  та  $q_4^4$  – невідомі константи, які треба визначити.

У наближенні малих концентрацій вирази набувають вигляду:

$$q_4^3 = g \sqrt{\frac{b}{2ad(ad - gb)} D(C_4^4 - C)} + \frac{g}{2ad} \frac{N_5}{N} \sqrt{\frac{D}{p}} C_4;$$

$$q_4^4 = \sqrt{\frac{ad - gb}{2abd} D(C_4^4 - C)} - \frac{ad + gb}{2abd} \frac{N_5}{N} \sqrt{\frac{D}{p}} C_4 \quad (5)$$

За формулами (20), (21) і (23) з [7] знаходимо швидкості переміщення відповідних прошарків в покритті:

$$V_{3,4} = \frac{q_4^3}{\sqrt{t}} \left( \frac{a}{g} \frac{N}{N_3} - 1 \right), \quad V_{5,4} = \frac{q_4^4}{\sqrt{t}} \left( 1 - a \frac{N}{N_5} \right) \quad (6)$$

Наступні доданки у степеневих рядах для  $q_4^3$  та  $q_4^4$  будуть пропорційними  $\sqrt{D} (C_4^4 - C)^{\frac{3}{2}}$ , тобто вищим ступеням концентрацій. При постановці задачі в [7] рівняння були обмежені лише головними членами по малих концентраціях. Аналогічно треба і при розв'язанні задачі, зокрема врахувати головну частину, що обумовлена ефектом розчинності. Врахування розчинності слабо впливає на величину швидкості руху фазових прошарків, і внесок цього врахування є малим (пропорційно першій ступіні концентрації).

У експерименті простіше спостерігати рух фазових границь в системі відліку, де метал  $X$  є нерухомим. Переходячи в цю систему і нехтуючи малим внеском розчинності, з виразів (5) та (6) отримуємо:

$$\frac{\mathcal{G}_4^3}{\mathcal{G}_4^4} = \frac{\mathcal{G}_4^3 - V_{5,4}}{\mathcal{G}_4^4 - V_{5,4}} = \left( \frac{N_5}{N} \frac{d}{ad - gb} - 1 \right) \quad (7)$$

або

$$\frac{\mathcal{L}_4}{\mathcal{L}_5} = \frac{a}{ad - gb} \frac{N_5}{N} \quad (8)$$

де  $\mathcal{L}_i$  – приріст товщини  $i$ -го шару.

Такі ж самі співвідношення можна отримати з рівнянь (20) – (23) у [7], при цьому ми можемо не визначати  $q_4^3$  та  $q_4^4$  в явному вигляді. Такий підхід прийнятний за умови лінійної залежності концентрації в шарі  $X_a A_b$  від  $x$ . Саме це ми фактично і припускаємо при розв'язанні задачі, бо для малих концентрацій стаціонарність процесу означає лінійне збільшення концентрації точкових дефектів в прошарку, що утворюється та зростає за рахунок дифузії «від нуля».

Розчинення прошарку  $X_g A_d$  ліворуч розглядаємо в системі відліку, яка зв'язана з другим шаром (рис. 2).

$B_e$	Фаза 1 $A_p B_\sigma$	Фаза 2 $X_\alpha A_\beta$	Фаза 3 $X_\gamma A_\delta$
-------	--------------------------	------------------------------	-------------------------------

$$G_2^0 = -2q_2^0 \sqrt{t} \quad X = 0 \quad G_2^2 = 2q_2^2 \sqrt{t}$$

Рис. 2. Утворення нових фаз через взаємодію вихідного покриття з оточуючим газовим середовищем, що вміщує кисень

Для зручності позначимо  $(ad - gb)/g = q$ . Оскільки лінійність співвідношень зберігається при переході від однієї системи відліку до іншої, можемо в зростаючих прошарках вважати концентрацію вакансій лінійною. Використовуючи рівняння (15), (17), (18) з [7], отримуємо співвідношення:

$$\mathcal{G}^0 + \frac{q}{r} \frac{N}{N_1} \mathcal{G}^2 = \left( \frac{q}{r} \frac{N}{N_1} + 1 \right) \mathcal{G}^1 \quad (9)$$

яке не залежить від вибору системи відліку і залишається справедливим також при розгляданні дифузії вакансій. Еквівалентне рівняння для товщини шарів має вигляд:

$$\mathcal{G}_1 = \frac{q}{r} \frac{N}{N_1} \mathcal{G}_2 \quad (10)$$

Відповідно до рівнянь (14), (15), (17), (18) з [7] для даної частини задачі система рівнянь для граничних умов є такою:

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} - r \mathcal{G}_2^0 \Big|_{x=G_2^0(t)} = \frac{r}{d} \tilde{D} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (11)$$

$$C_1 \Big|_{x=G_2^0(t)} = C_1^0 \quad (12)$$

$$(C_1)^r (\tilde{C})^s \Big|_{x=0} = (C_1^0)^r (\tilde{C}^0)^s = g \quad (13)$$

$$\frac{r}{d} \tilde{D} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial x} = D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{N}{N_1} D \frac{\partial C_2}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (14)$$

$$\tilde{C} \Big|_{x=G_2^0(t)} = \tilde{C}^0; \quad C_2 = f C_1 \Big|_{x=0}; \quad C_2 \Big|_{x=G_2^2(t)} = C; \quad -D \frac{\partial C_2}{\partial x} = q G_2^2 \Big|_{x=G_2^2(t)}$$

Розв'язки відповідних рівнянь такі:

$$C_1 = A_1 + B_1 \Phi \left( \frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} \right); \quad C_2 = A_2 + B_2 \Phi \left( \frac{x}{2\sqrt{D t}} \right); \quad \tilde{C} = \tilde{A} + \tilde{B} \Phi \left( \frac{x}{2\sqrt{\tilde{D} t}} \right);$$

$$G_2^0 = -2 q_2^0 \sqrt{t}; \quad G_2^2 = 2 q_2^2 \sqrt{t}$$

Задача суттєво спрощується, якщо вважати, що  $r = s = 1$ . В цьому випадку для швидкостей отримуємо:

$$q_2^0 = \sqrt{\frac{\sqrt{\left[ C \left( \frac{N}{N_1} \right)^2 + \frac{1}{qD} (\tilde{C}^0 \tilde{D} + C_1^0 D_1) \right]^2 + \frac{4}{qD} \tilde{D} \tilde{C}^0 (C_1^0 f - C) - C \left( \frac{N}{N_1} \right)^2}}{\frac{4}{qD} \left[ 1 + \frac{D_1}{D q f} \left( \frac{N_1}{N} \right)^2 \right]}}$$

$$- \frac{\frac{1}{qD} (\tilde{C}^0 \tilde{D} - C_1^0 D_1 + 2D_1 C f^{-1})}{\frac{4}{qD} \left[ 1 + \frac{D_1}{D q f} \left( \frac{N_1}{N} \right)^2 \right]};$$

$$q_2^2 = \frac{N_1}{qN} q_2^0;$$

$$V_{12} \sqrt{t} = q_2^0 \left[ 1 + \frac{D_1}{D q f} \left( \frac{N_1}{N} \right)^2 \right] + \frac{D_1}{2f} \frac{f C_1^0 - C}{q_2^0}$$

Ці вирази мають сенс в випадках, коли  $f C_1^0 - C \geq 0$ .

Якщо комірки надбудовуються на зовнішній границі то  $V_{12} = 0$ , а умови (11), (13), (14) замінюються відповідно на такі

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} = \mathcal{G}_2^0 \Big|_{x=G_2^0(t)}; \quad N_1 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} = N D \frac{\partial C_2}{\partial x} \Big|_{x=0}; \quad \tilde{D} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0$$

В випадку  $\tilde{C}^0 \tilde{D} \rightarrow 0$ , що може бути прийнятним при  $\tilde{C}^0 \tilde{D} \ll f^{-1} C D_1$ , маємо:

$$q_2^0 = \sqrt{\frac{C_1^0 f - C}{\frac{2f}{D_1} + \frac{2}{qD} \left(\frac{N_1}{N}\right)^2}}; \quad q_2^2 = \frac{N_1}{qN} q_2^0; \quad V_{12} = 0$$

При надбудові комірок  $AB$  на першій границі суттєвим є відтікання вакансій  $B$ . Якщо  $\tilde{D}$  є малим, або малою є концентрація  $\tilde{C}^0$  вакансій  $B$ , то необхідне відтікання не відбувається, і немає надбудови прошарку зсередини. У цьому ж граничному випадку при довільних  $r$  та  $s$  :

$$q_2^0 = \sqrt{\frac{C_1 f - C}{2r \left[ \frac{f}{D_1} + \frac{r}{qD} \left(\frac{N_1}{N}\right)^2 \right]}}; \quad q_2^2 = \frac{N_1}{N} \frac{r}{q} q_2^0; \quad V_{12} = 0$$

Якщо комірки  $AB$  надбудовуються тільки на внутрішній границі, то умови (11), (12) змінюються на такі:

$$G_2^0 = -\frac{1}{d} \tilde{D} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial x} \Big|_{x=0}; \quad D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} \Big|_{x=G_2^0(t)}$$

Перший прошарок та зовнішня границя рухаються з однаковими швидкостями, що дорівнюють  $G_2^0(t)$ .

Значення:

$$q_2^0 = \frac{1}{2} \sqrt{\sqrt{\left[ \tilde{D} \tilde{C}^0 - qDC \left(\frac{N}{N_1}\right)^2 \right]^2 + 4qf qD \tilde{D} \left(\frac{N}{N_1}\right)^2} - \left[ \tilde{D} \tilde{C}^0 + qDC \left(\frac{N}{N_1}\right)^2 \right]};$$

$$q_2^2 = \frac{N_1}{qN} q_2^0; \quad V_{12} = -\frac{q_2^0}{\sqrt{t}}$$

мають сенс, коли  $fq - C\tilde{C}^0 \geq 0$ . Вони виходять із загальних розв'язків за умови  $D_1 \rightarrow 0$  (тобто  $D_1 C_1^0 \ll \tilde{D} \tilde{C}^0$  та  $D_1 \ll Dq \left(\frac{N}{N_1}\right)^2$ ).

Надбудова прошарку на зовнішній границі обумовлена утворенням ва-

кансій  $A$ . При  $D_1 \rightarrow 0$  надбудова відбувається зсередини, вакансії  $A$  виділяються на першій границі та переміщуються в другий прошарок, а вакансії  $B$  відтікають на зовнішню границю, де поглинають атмосферний газ  $B_e$  (відповідно до [7] в нашій задачі це кисень) та утворюють комірки  $AB$ .

У будь-якому випадку швидкість руху речовини  $X_g A_d$  як цілого відповідно до формул (18) та (19) з [7] дорівнює:

$$V_{32} = -\frac{q_2^2}{\sqrt{t}} \left( \frac{a}{g} \frac{N}{N_3} - 1 \right)$$

Скориставшись отриманими вище результатами, можна знайти ще одне співвідношення для приросту товщини шарів. Нехтуючи розчинністю атомів  $A$  в металі  $X$ , згідно (18) – (21) з роботи [7] маємо:

$$\frac{\Delta_3}{N_3} = \frac{\Delta_3}{N_3} - \frac{\Delta_3}{N_3} = \frac{a}{ad - gb} \frac{N}{N_3} D \left( \frac{\partial C_2}{\partial x} \Big|_{x=G_2^2(t)} - \frac{\partial C_4}{\partial x} \Big|_{x=G_4^3(t)} \right) = -\frac{a}{g} \frac{N}{N_3} \left( \frac{q_4^3}{\sqrt{t}} + \frac{q_2^2}{\sqrt{t}} \right) = -\frac{a}{g} \frac{N}{N_3} \left( \frac{bg}{ad} \frac{\Delta_4}{N_4} + \frac{\Delta_2}{N_2} \right)$$

Остаточно отримуємо:

$$\frac{\Delta_3}{N_3} = -\frac{N}{N_3} \left( \frac{a}{g} \frac{\Delta_2}{N_2} + \frac{b}{d} \frac{\Delta_4}{N_4} \right) \quad (15)$$

Еквівалентне рівняння для швидкостей руху границь має вигляд:

$$\frac{a}{g} \frac{\Delta_3}{N_3} + \left( \frac{N_3}{N} - \frac{a}{g} \right) \frac{\Delta_2}{N_2} + \left( \frac{b}{d} - \frac{N_3}{N} \right) \frac{\Delta_4}{N_4} - \frac{b}{d} \frac{\Delta_4}{N_4} = 0 \quad (16)$$

Зазначимо, що воно не залежить від вибору системи відліку.

У всіх розглянутих випадках прошарки 1 та 2 зростають за умови  $C_1^0 f - C > 0$  ( $f g - C \tilde{C}^0 > 0$ ), а прошарок 4 (при знехтуванні розчинністю) – за умови  $C_4^4 - C > 0$ .

Ці нерівності відповідно до виразу (14) з [7] еквівалентні таким:

$$s(ad - gb)m_{B_e} + arm_3 > e(ad - gb)m_1 + grem ;$$

$$(ad - gb)m_5 + bm_3 > dm \quad (17)$$



Отримані вирази свідчать, що при сталих  $P$  і  $T$  дифузійне розчинення шару 3 як ліворуч, так і праворуч зменшує потенціал Гіббса системи. Якщо припущення про малий внесок урахування розчинності в  $q_4^3$  та  $q_4^4$  є прийнятним, то друга нерівність виконується, причому з певним «запасом», який не дозволяє ефекту розчинності перешкоджати зростанню прошарку 4.

Відзначимо, що при достатньо вузькій області гомогенності дифузії атомів  $A$  підгратами  $X$  дає малі поправки у відповіді, оскільки відповідний коефіцієнт дифузії дорівнює  $D_A = C_A D^*$ , де концентрація  $C_A$  є малою.

**Список літератури:** 1. Шатинский В.Ф. Защитные диффузионные покрытия / В.Ф. Шатинский, А.И. Нестеренко. – К.: Наукова думка, 1988. – 272 с. 2. Гуров К.П. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / К.П. Гуров, Б.А. Карташкин, Ю.Э. Угасте; под ред. К.П. Гурова. – М.: Наука, 1981. – 351 с. 3. Van der Ven First Principles Calculation of the Interdiffusion Coefficient in Binary Alloys / Van der Ven, G. Ceder. // Phys. Rev. Let. – 2005. – V. 94. – P. 045901-1 – 045901-4. 4. Самсонов Г.В. Силициды / Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. – М.: Металлургия, 1979. – 271 с. 5. High Temperature Structural Silicides // Pros. of the First High Temperature Structural Silicides Workshop, USA, 1991. – Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1992. – 278 p. 6. Tatemoto K. Silicide coating on refractory metals in molten salt / К. Tatemoto, Y. Ono, R.O. Suzuki // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2005. – V. 66. – № 2 – 4 [SPECIAL ISSUE]. – P. 526 – 529. 7. Литовченко С.В. Параметри утворення фаз у дифузійних силіцидних покриттях. Задача та крайові умови / С.В. Литовченко // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков: 2008. – № 33. – С. 95 – 102. 8. Змий В.И. Некоторые вопросы реакционной диффузии в бинарных многофазных системах. Обзор / В.И. Змий // Металлофизика и новейшие технологии. – 1996. – Т. 18, № 1. – С. 53 – 61. 9. Ворошинин Л.Г. Математическое моделирование процессов формирования многофазного диффузионного слоя / [Л.Г. Ворошинин, Б.М. Хасид, Б.Б. Хина, Ю.Г. Борисов] // Защитные покрытия на металлах. – К.: 1989. – № 23. – С. 8 – 11.

Надійшла до редколегії 29.10.09