

МЕХАНІКА. МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 51-72:539.219-3

О.Шаблій, докт. фіз.-мат. наук; П.Василюк, канд. техн. наук;

І.Катеринюк

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

МОДЕЛЮВАННЯ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В СПЛАВАХ СИСТЕМИ Fe-Cr ПРИ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

У роботі подано дані математичного моделювання процесів високотемпературного окиснення сплавів системи Fe-Cr. Моделей вибирали відповідно до розподілу компонентів сплаву в зоні Me-MeO. Розв'язки рівнянь та систем рівнянь для різних моделей і дослідження функцій дозволили визначити ефективне значення коефіцієнтів дифузії. Дослідження дозволять скоректувати хімічний склад сплаву, краще зрозуміти механізм високотемпературного окиснення.

Умовні позначення:

D	- коефіцієнт дифузії, m^2/s ;
β	- коефіцієнт масопередачі, s^{-1} ;
K	- константа швидкості хімічної реакції, s^{-1} ;
C	- концентрація (масова частка), %;
C_0	- концентрація на поверхні тіла, %;
C'	- концентрація на поверхні розділу середовищ, %;
C_{A0}, C_A	- концентрація речовини А в початковий та кінцевий моменти часу відповідно, %;
x	- відстань, м;
Δ	- товщина шару окалини, м;
L	- глибина дифузії, м;
t	- час, с.

При виробництві мінеральних волокон як матеріал дозуючих пристроїв використовують сплави системи залізо-хром. Їх висока жаростійкість в інтервалі 1000° - $1350^{\circ}C$ забезпечується утворенням на поверхні багатошарових оксидів. Хімічний склад оксидів визначається такими компонентами, як Cr, Al, Si, PЗМ. Серед інших великий інтерес викликають сплави (мас.%) Fe-35Cr-(0.5,3)Al. При вмісті 0.5 %Al на поверхні утворюються оксиди за схемою Me-Al₂O₃-FeCr₂O₄. При підвищенні вмісту Al до 3% оксиди утворюються за такою схемою: Me-FeCr₂O₄-Al₂O₃. При цьому різко підвищується жаростійкість сплаву, оскільки утворення зовнішніх оксидів алюмінію перешкоджає проникненню кисню у внутрішні шари. Загальна товщина окалини при цьому зменшується у 3-4 рази.

Визначення дифузійних характеристик дозволяє скоректувати хімічний склад сплавів і прогнозувати ресурс їх роботи. У цьому випадку дифузійні процеси в сплавах мають такі стадії: підведення компонентів до границі розділу Me-MeO, хімічну реакцію – окиснення компонентів і відведення продуктів корозії.

Зразки сплавів $\varnothing 10 \times 20$ мм витримували при $1200^{\circ}C$ протягом 20 год і зважували їх через кожні 5 годин.

При виборі моделі враховували типорозміри деталі, режим роботи і, що найбільш важливо, характер розподілу елементів у зоні Me – MeO. Так, для заліза і кисню на границі розділу характерний великий grad C, тоді як концентрація хрому в окаліні повільно і нерівномірно зростає. Криві розподілу алюмінію мають піки в місцях утворення оксидів алюмінію.

На рис.1,2 подано криві розподілу елементів сплаву Fe-35Cr-0.5Al (сплав №1) і Fe-35Cr-3Al (сплав №2) відповідно після 20 год окиснення при 1200°C. Криві розподілу подані для глибини металу до 40 мкм і товщини окалини на 40 мкм від границі розділу метал-окалина.

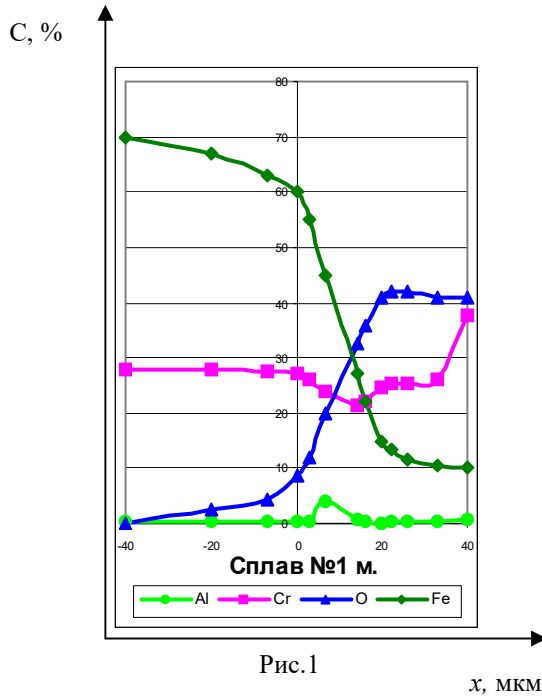


Рис.1

x, мкм

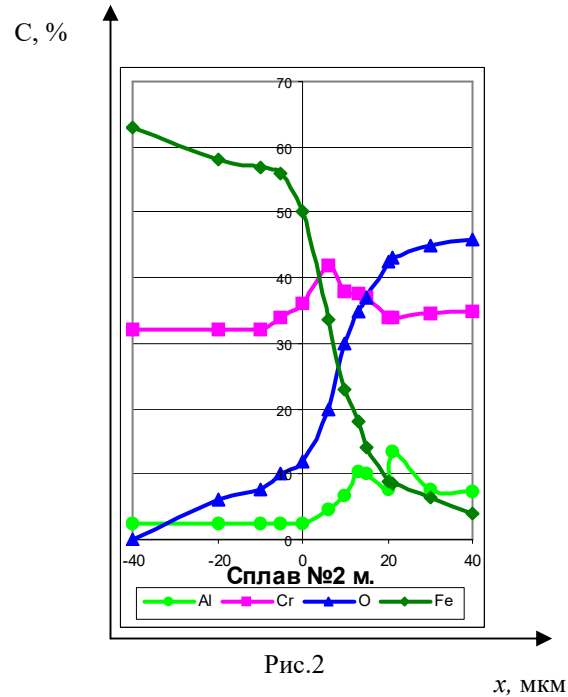


Рис.2

x, мкм

Для визначення ефективних значень D (\tilde{D}) заліза і кисню використовуємо модель, в якій хімічна реакція відбувається як на поверхні розділу, так і в самому об'ємі [2].

У загальному випадку рівняння, що описує зміну концентрації в часі, виглядає так:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + KC = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

Розв'язок рівняння (1) при умові стаціонарності $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$

виглядатиме:

$$C = A \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{K}{D}} \cdot x\right) + B \cdot \exp\left(\sqrt{\frac{K}{D}} \cdot x\right) \quad (2)$$

де A , B – сталі, що визначаються з граничних умов.

$$\text{При граничних умовах: } C(t, -\Delta) = C_0, C(t, 0) = C', C(t, \infty) = 0 \quad (3)$$

отримаємо такий розв'язок рівняння (2):

$$C = C' \exp\left(-\sqrt{\frac{K}{D}} x\right) \quad (4)$$

За глибину дифузії приймаємо віддаль L , на якій концентрація зменшується у e разів (рис.3). Тому при одночасних дифузії і хімічній реакції з (4), підставивши $C = \frac{C'}{e}$, отримаємо:

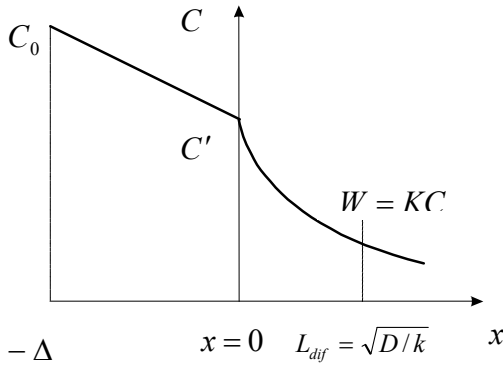
$$L = \sqrt{\frac{D}{K}} \quad (5)$$

Для визначення константи швидкості хімічної реакції K припускаємо, що хімічна реакція – 1-го порядку (як на поверхні розділу, так і в об'ємі):

$$\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = Kt \quad (6)$$

а значення коефіцієнта K визначимо з рівняння (6).

Визначивши таким чином K , з рівняння (4) знаходимо D .



Розв'язки рівнянь(3-5) дозволяють визначити значення \tilde{D} заліза і кисню. Під ефективним розуміємо значення \tilde{D} , отримане у даному експерименті.

Для підтвердження отриманих даних для першої моделі значення \tilde{D} знаходимо, використовуючи модель, у якій дифузія протікає в напівобмежений зразок через поверхню, на якій підтримується постійна концентрація [2].

Рис.3. Розподіл концентрації речовини при стаціонарному процесі, який включає зовнішню і внутрішню дифузію та хімічну реакцію.

Таблиця №1

Ефективні значення коефіцієнтів дифузії

	Сплав №1	Сплав №2
$D_{Fe}, \text{м}^2/\text{с}$	$2,1 \cdot 10^{-15}$	$3,0 \cdot 10^{-15}$
$D_{O}, \text{м}^2/\text{с}$	$2,1 \cdot 10^{-15}$	$2,1 \cdot 10^{-15}$

Рівняння дифузії для одновимірного випадку запишемо:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7)$$

Приймаємо, що концентрація елемента, що дифундує, на поверхні розділу Me-MeO – величина стала, а на нескінченності концентрація цього ж компонента дорівнює 0, тобто граничні умови запишемо:

$$C(x=0,t)=C_0, C(x=\infty,t)=0 \quad (\text{рис.5}) \quad (8)$$

Перейдемо від рівняння в частинних похідних до рівняння з однією змінною. Для цього зробимо підстановку: $\lambda = \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}$. (9)

$$\text{Тоді: } \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{x}{4\sqrt{D}} \cdot t^{-\frac{3}{2}} \cdot \frac{\partial C}{\partial \lambda}, \quad \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{4Dt} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial \lambda^2}. \quad (10)$$

Підставивши (10) в (7) і ще раз використавши підстановку (8), отримаємо однорідне рівняння другого порядку з однією змінною:

$$\frac{d^2 C}{d\lambda^2} + 2\lambda \cdot \frac{dC}{d\lambda} = 0 \quad (11)$$

Граничні умови (8) виглядатимуть так:

$$C(\lambda=0)=C_0, C(\lambda=\infty)=0 \quad (12)$$

Ввівши заміну $y = \frac{dC}{d\lambda}$, отримаємо:

$$y' + 2\lambda y = 0 \quad (13)$$

Відокремлюючи змінні, після інтегрування одержимо загальний розв'язок рівняння (11):

$$C(\lambda) = C_1 \int_0^\lambda e^{-\eta^2} d\eta + C_2 \quad (14)$$

З граничних умов (12) визначимо сталі C_1 та C_2 і отримаємо розв'язок рівняння (7) при умовах (8):

$$C(x,t) = C_0 \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (15)$$

Коефіцієнт дифузії D визначали з рівняння (15),(16), змінюючи D у межах від 10^{-10} мм²/с до 10^{10} мм²/с (рис.5) і уточнюючи його значення методом січних з використанням пакету MathCad7Pro [4].

Уфективні значення коефіцієнтів дифузії \tilde{D}_{Fe} і \tilde{D}_O визначали відповідно до формул (15,16):

$$f(D) = \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) - \frac{C}{C_0} \right) \quad (16)$$

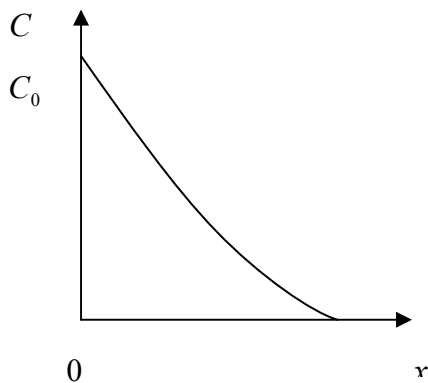


Рис.4. Дифузія у напівобмежений зразок

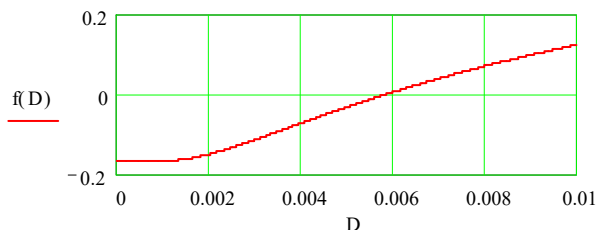


Рис.5. Визначення кореня функції

Таблиця №2

Ефективні значення коефіцієнтів дифузії заліза і кисню

	Сплав №1	Сплав №2
$D_{Fe}, \text{м}^2/\text{с}$	$0.6 \cdot 10^{-14}$	$0.4 \cdot 10^{-14}$
$D_O, \text{м}^2/\text{с}$	$0.7 \cdot 10^{-14}$	$0.8 \cdot 10^{-14}$

Враховуючи багатшарову окалину, $\tilde{D}_{Fe}, \tilde{D}_O$ відображає рухливість катіонів заліза і аніонів кисню в оксидах типу хроміту FeCr_2O_4 .

Значення \tilde{D} для другої і третьої моделі досить близькі і на порядок вищі від таких значень першої моделі. Проте схема розподілу концентрацій і початкові умови в першій моделі ближчі до реальних.

Враховуючи багатшарову структуру окалини, значення \tilde{D} визначали, використовуючи модель Вагнера [3], що розглядає випадок визначення коефіцієнта дифузії в багатфазній системі із швидкості росту фази при відомій рівноважній концентрації (рис.6).

Механізм дифузії за Вагнером дозволяє передбачити вплив легованих добавок на окалиностійкість. Так, швидкість окиснення металів, що утворюють оксиди з катіонною провідністю, можна зменшити добавками металів, що проявляють у власних оксидах вищу валентність. Можна припустити, що зниження окиснення сплавів, що утворюють на поверхні $FeCr_2O_4$ з катіонною провідністю, досягається добавками алюмінію і кремнію, що проявляють вищу валентність у власних оксидах.

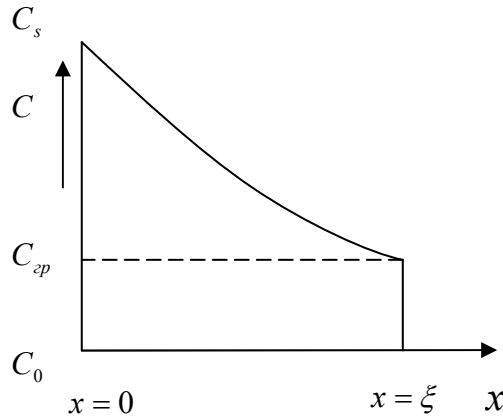


Рис.6.Схема розподілу концентрації дифундуючого елемента.

Для визначення коефіцієнта дифузії використовуємо систему рівнянь (17-19):

$$C_s - C = B \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (17)$$

$$(C_{zp} - C_0) \frac{\partial \xi}{\partial t} = -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{C_{zp}} \quad (18)$$

$$\xi = b \cdot 2 \cdot \sqrt{Dt}, \quad (19)$$

де $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\xi^2) d\xi$ - функція помилок.

Рівняння (17) є розв'язком 2-го рівняння Фіка (7) при граничній умові $C(0,t)=C_0$. Коефіцієнт B визначаємо з граничної умови $C(\xi,t)=C_{zp}$.

$$B = \frac{C_s - C_{zp}}{\operatorname{erf}\left(\frac{\xi}{2\sqrt{Dt}}\right)} = \frac{C_s - C_{zp}}{\operatorname{erf}(b)} \quad (19^*)$$

З рівняння (19) знаходимо $\frac{\partial \xi}{\partial t}$, а з рівняння (17) $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{C_{zp}}$ і підставляючи їх в рівняння (18), отримаємо:

$$\frac{C_s - C_{zp}}{C_{zp} - C_0} = \sqrt{\pi} \cdot b \cdot \exp(b^2) \cdot \operatorname{erf}(b) = F(b) \quad (20)$$

З таблиці [2] визначаємо b , оскільки ліва частина рівняння (20) відома з експериментальних даних. Знаючи b і вимірявши ширину шару ξ , з рівняння (19) знаходимо D .

Розв'язки рівнянь дозволяють оцінити ефективне значення коефіцієнта дифузії кисню, заліза.

Враховуючи, що криві розподілу Al мають піки, \tilde{D} знаходили, використовуючи модель, яка описує дифузію з нескінченного тонкого шару.

Ефективні значення коефіцієнтів дифузії заліза і кисню

	Сплав №1	Сплав №2
$D_{Fe}, \text{м}^2/\text{с}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$
$D_{O}, \text{м}^2/\text{с}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	$1,7 \cdot 10^{-14}$

У нашому випадку шар залягання алюмінію значно менший від загальної товщини окалини.

Як для сплаву з вмістом 0.5% Al, так і 3% Al, використовуємо функцію

$$f(D) = \frac{q}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) - C, \quad (21)$$

яку досліджуємо в інтервалі зміни аргументу від 10^{-10} мм²/с до 10^{10} мм²/с.

А значення функції $C(x, t)$, що описує піки, дається:

$$C(x, t) = \frac{q}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (22)$$

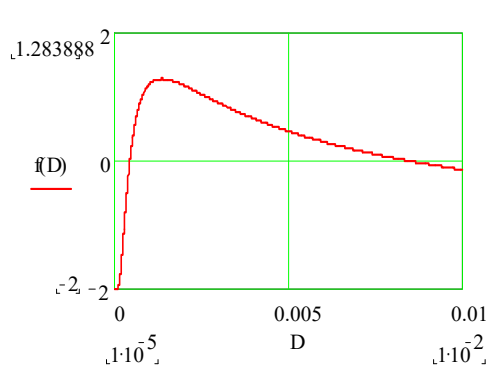


Рис.6. Визначення кореня функції.

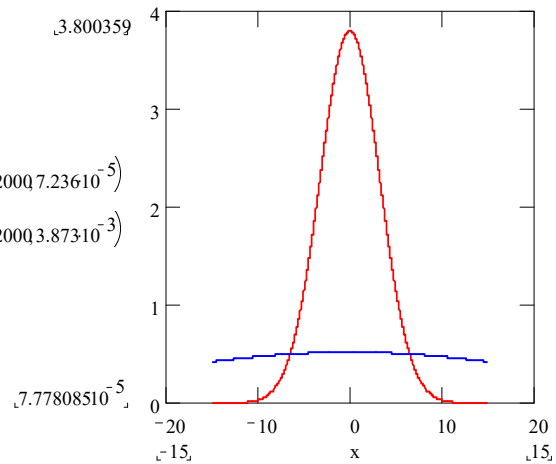


Рис.7. Криві розподілу концентрацій для двох значень коефіцієнта дифузії.

Отримали два корені рівняння. Як бачимо з рис.7, значення коефіцієнта дифузії $7.236 \cdot 10^{-17}$ м²/с точніше відображає розподіл концентрацій Al у зразку.

Для сплаву №2.

$$D := 10^{-5}, 1.1 \cdot 10^{-5} .. 0.005$$

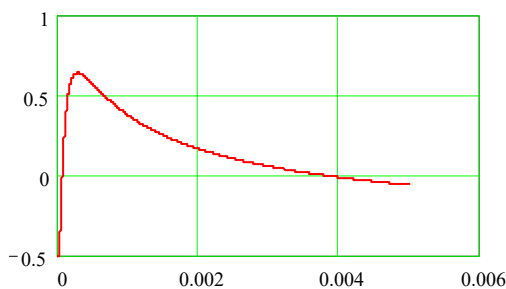


Рис.8. Визначення кореня функції.

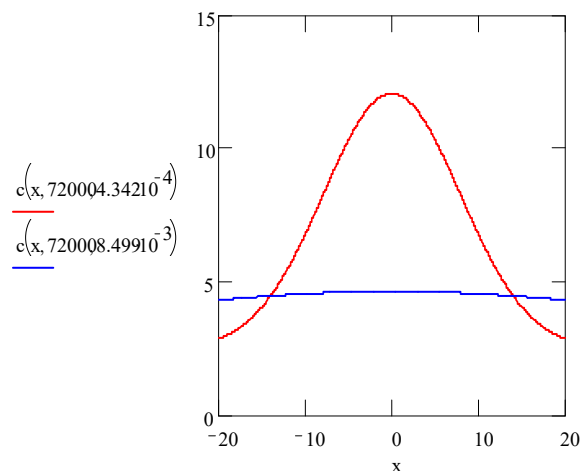


Рис.9. Криві розподілу концентрацій для двох значень коефіцієнта дифузії.

Значення коефіцієнта дифузії $4.342 \cdot 10^{-16}$ м²/с точніше відображає розподіл концентрацій Al у зразкові.

Підвищення концентрації Al до 3%, тобто у 6 разів підвищує ефективне значення D_{Al} від $7.236 \cdot 10^{-17}$ м²/с до $4.342 \cdot 10^{-16}$ м²/с, тобто у 18 разів, тобто $k_{пропорц.} = 3$.

Таблиця 4

Ефективні значення коефіцієнтів дифузії Al

	Сплав №1	Сплав №2
$D_{Al}, \text{м}^2/\text{с}$	$7.236 \cdot 10^{-17}$	$4.342 \cdot 10^{-16}$

Підвищення дифузійної рухливості Al приводить до утворення захисних оксидів, а значить, до підвищення окалиностійкості сплаву. При цьому \tilde{D}_{Fe} мали б зменшуватися. Певне зниження \tilde{D}_{Fe} спостерігається тільки в моделі 3.

Найвище значення окалиностійкості можна отримати тоді, коли на зовнішньому боці окалини утвориться суцільна оксидна плівка алюмінію. Цьому відповідає схематичний розподіл компонентів сплаву в зоні Me-MeO (рис.12).

	Fe	Cr	Al	O
-10	68,4	29,4	1	0
-0,1	68,4	29,4	1	0
0	25	46,4	0	28,6
9	25	46,4	0	28,6
9,1	0	0	52,9	47,05
10	0	0	52,9	47,05

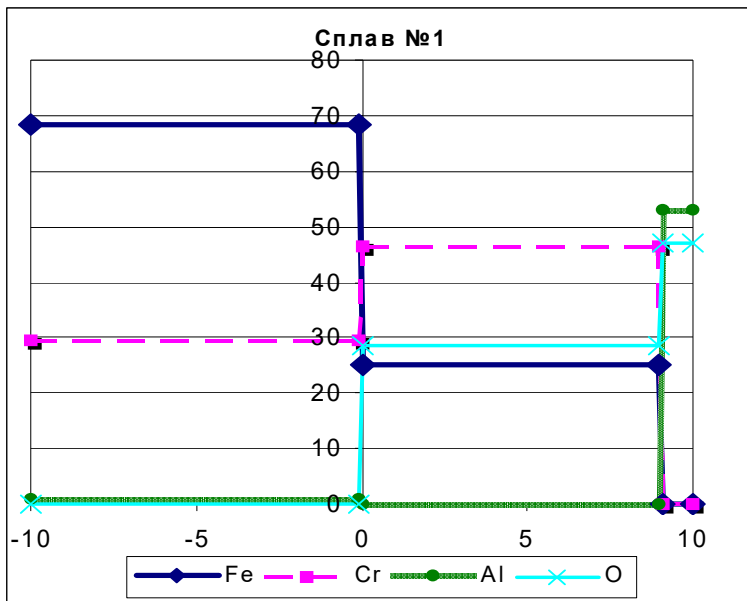


Рис.12.Розподіл елементів в окалині при умові максимальної окалиностійкості.

Ефективний коефіцієнт дифузії Al при такому розподілі концентрацій, обчислений з використанням останньої моделі, дорівнюватиме приблизно $10^{-16} - 10^{-15}$ м²/с.

The date of the mathematic modelling processes of the high temperature alloy oxidation of Fe-Cr system are presented in the paper. The selection of the models was done in accordand to the alloy components distribution in the me-meo area. The solution of equations and systems of equations for different models as well as the investigation of the functions made possible to find the effective meaning of the diffusion coefficient. The investigations will give the possibility to correct the alloy chemical composition, to understand better the high-temperature axidation mechanism.

Література

1. Василюк П.М., Бутенко Л.И. Повышение окалиностойкости сплавов Fe-Cr // Металлы.- Изв. АН СССР.- 1989.-№1.-С.154-156.
2. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах .-М.:Металлургия, 1978.-248с.
3. Герцрикен С.Д., Дехтяр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе.-М.:Государственное издательство физико-математической литературы, 1960.-564 с.
4. Очков В.Ф. Mathcad 7 Pro для студентов и инженеров.-М.:КомпьютерПресс,1998.-384с.-Ил.

Одержано 24.04.2000 р.