

МЕХАНІКА ТА МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 51-72:539.219-3

О.Шаблій, докт.фіз.-мат.наук; М.Петрик, канд.техн.наук;

П.Василюк, канд.техн.наук; І.Катеринюк

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

ДИFUЗІЙНІ ПРОЦЕСИ В ОКСИДНИХ ШАРАХ ЗАЛІЗОХРОМОВИХ СПЛАВІВ

У роботі подано висліди математичного моделювання дифузійних характеристик, зокрема ефективного коефіцієнта дифузії компонентів сплаву в окалині на момент її відлучування. Дані чисельного моделювання відповідають даними експериментів, отриманими для пошарового фазового складу окалини. Описано математичну модель процесу дифузійного масопереносу у тришаровій оксидній області. Побудовано точний аналітичний розв'язок моделі з використанням математичного апарату інтегральних перетворень Фур'є. Дослідження дозволяють скорегувати хімічний склад сплаву, ліпше зрозуміти механізм кінетики високотемпературного окиснення.

Умовні позначення

| | |
|-------------|--|
| \tilde{D} | - коефіцієнт дифузії (ефективне значення), м ² /с; |
| C | - концентрація (масова частка), %; |
| C_0 | - початковий рівень концентрації, %; |
| x | - лінійна координата, м; |
| t | - час, с; |
| V_i^{\pm} | - вакансії елементів сплаву 1/м ³ ; |
| q | - потужність миттєвого джерела в точці x_0 (площа під кривою). |

Сплави системи залізо-хром використовують як конструкційний матеріал в атомній енергетиці, при виробництві мінеральних волокон. Оксиди, у тому числі й багатошарові, широко застосовуються в напівпровідниковій техніці. Утворення на поверхні багатошарових оксидів забезпечує високу жаростійкість в інтервалі 1000°-1350°С. Хімічний склад оксидів визначається такими компонентами, як Cr, Al, Si, PЗМ. Серед інших інтерес викликають сплави (мас.%) Fe-35Cr-(0,5;3) Al. При вмісті 0,5% Al на поверхні сплаву утворюються оксиди за схемою Me-Al₂O₃-FeCr₂O₄. Якщо вміст Al підвищений до 3%, то оксиди розташовуються за такою схемою: Me-FeCr₂O₄-Al₂O₃. При цьому різко зростає жаростійкість сплаву, оскільки утворення зовнішніх оксидів алюмінію перешкоджає проникненню кисню у внутрішні шари. Загальна товщина окалини при цьому зменшується у 3-4 рази.

Визначення кінетичних параметрів процесів. Визначення дифузійних характеристик дозволяє скорегувати хімічний склад сплавів і прогнозувати ресурс їх роботи. Зразки сплавів Ø10×20 мм витримували при 1200°С впродовж 20 год. і зважували їх через кожні 5 год [1]. При виборі моделі враховували типорозміри деталі, режим роботи і, що найважливіше, характер розподілу елементів у зоні Me-MeO. Криві розподілу Al, Cr, Si включають піки у місцях утворення оксидів цих елементів і відповідають моментові відлучування окалини на перерізі 1 (рис.1).

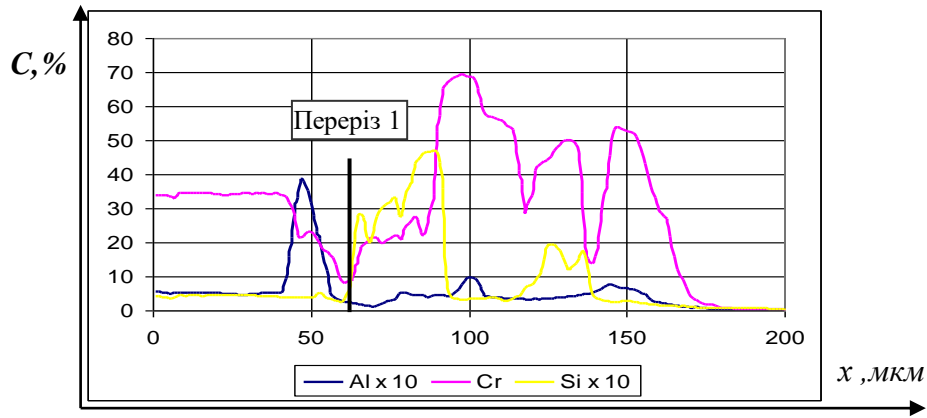


Рисунок 1. Розподіл Al, Cr, Si у зразку на глибину 200 мкм від поверхні. Значення Al, Si збільшені у 10 разів.

У роботі ми визначали ефективні коефіцієнти дифузії \tilde{D} для елементів Al, Cr, Si. Оскільки криві розподілу цих елементів мають піки, то для визначення ефективних коефіцієнтів дифузії Al, Cr, Si ми використовували одомірну модель, що описує дифузію з нескінченно тонкого шару у зразок [2]:

$$C(x,t) = \frac{q}{2\sqrt{\pi\tilde{D}t}} \cdot \exp\left(\frac{-x^2}{4\tilde{D}t}\right) + C_0 \quad (1)$$

Концентраційні криві, що описують залежність концентрації від відстані для різних моментів часу, подані на рис.2. Площа під кривою в будь-який момент часу дорівнює q .

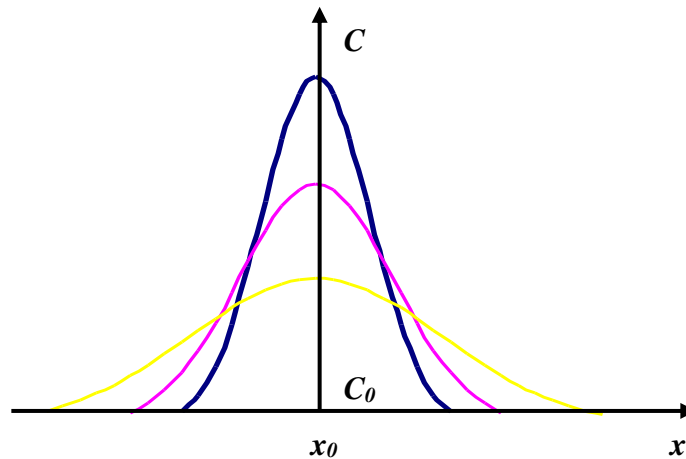


Рисунок 2. Концентраційні криві для дифузії з нескінченно тонкого шару

Значення коефіцієнта дифузії \tilde{D} визначалося шляхом розв'язування одержаного на основі (1) відповідного трансцендентного рівняння:

$$f(\tilde{D}) \equiv \frac{q}{2\sqrt{\pi\tilde{D}t}} \cdot \exp\left(\frac{-x^2}{4\tilde{D}t}\right) - C(x,t) + C_0 = 0. \quad (2)$$

Дану модель використовуємо для визначення \tilde{D}_{Al} для Al. Крива розподілу концентрації Al по товщині зразка подана на рис.3.

При розв'язуванні рівняння (2) використовували такі значення змінних: $t=72000$ с; $x=0$ мкм; $C(x,t)=3,6\%$; $C_0=0,4\%$.

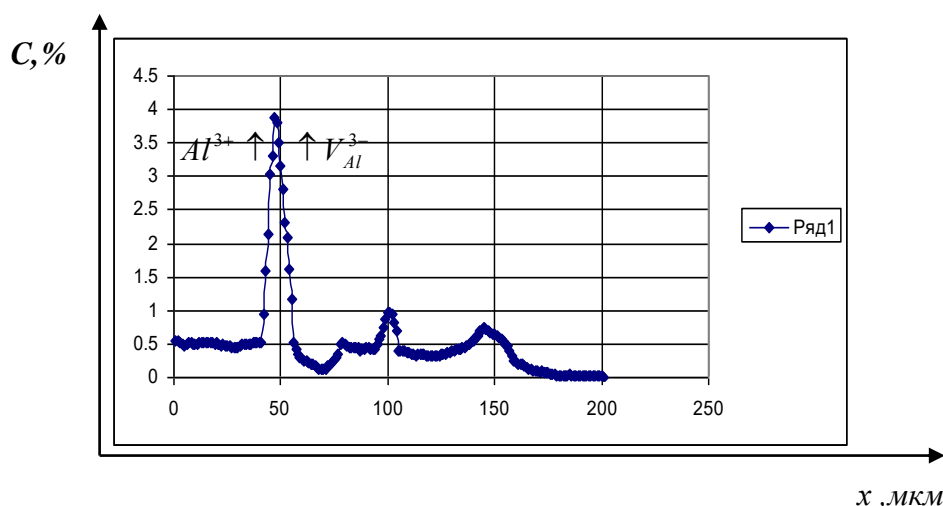


Рисунок 3. Розподіл концентрації Al по товщині зразка.

Поведінку функції $f(\tilde{D})$, що є лівою частиною трансцendentного рівняння (2), досліджували в інтервалі зміни аргументу від 10^{-10} мкм²/с до 10^{10} мкм²/с з використанням чисельних методів (половинного ділення та січних). Для перевірки правильності розв'язку рівняння (2), значення функції $f(\tilde{D})$ візуалізували навколо кореня (рис.4).

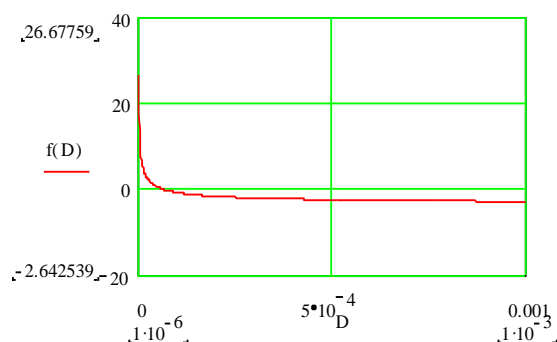


Рисунок 4. Графік функції $f(\tilde{D})$ навколо її кореня.

Корінь трансцendentного рівняння (2) становить $7,1 \cdot 10^{-5}$ мкм²/с = $7,1 \cdot 10^{-17}$ м²/с. Це і є ефективним значенням коефіцієнта дифузії для Al. На рис.5 зображені графіки розподілу концентрації Al. Один з них відображає експериментальні дані, інший – результати моделювання.

Як видно з рис.5, дані, отримані в ході експерименту, та дані моделювання перебувають у добрій відповідності.

За такою ж схемою, з використанням моделі (1), обчислювали ефективні коефіцієнти дифузії для Cr та Si. На рис.6, 7 подано одночасно експериментальні дані з даними моделювання для розподілу концентрацій Cr та Si відповідно. Крива розподілу Cr містить 3 піки. Ефективний коефіцієнт дифузії \tilde{D} визначався для кожного з цих піків. При обчисленні \tilde{D} криву розподілу концентрації Cr розбили на 3 ділянки (1 – від 88 до 116 мкм від початку координат, 2– від 116 до 138 мкм, 3– від 138 до 166 мкм). Експериментальні дані та дані моделювання перебувають у добрій відповідності. Результати подані в табл.1.

Таблиця 1

| Елемент | | Значення ефективного коефіцієнта дифузії \tilde{D} |
|---------|-------|--|
| Cr | Пік№1 | $2,2 \cdot 10^{-16}$ м ² /с |
| | Пік№2 | $1,3 \cdot 10^{-16}$ м ² /с |
| | Пік№3 | $2,2 \cdot 10^{-16}$ м ² /с |
| Si | | $3,2 \cdot 10^{-16}$ м ² /с |

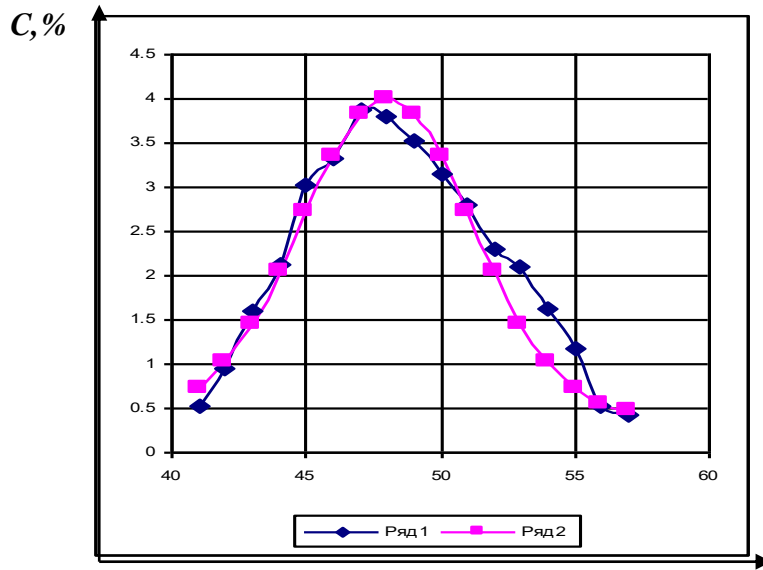


Рисунок 5. Крива розподілу концентрацій Al по товщині зразка.
Ряд 1 – експериментальні дані. Ряд 2 – дані моделювання.

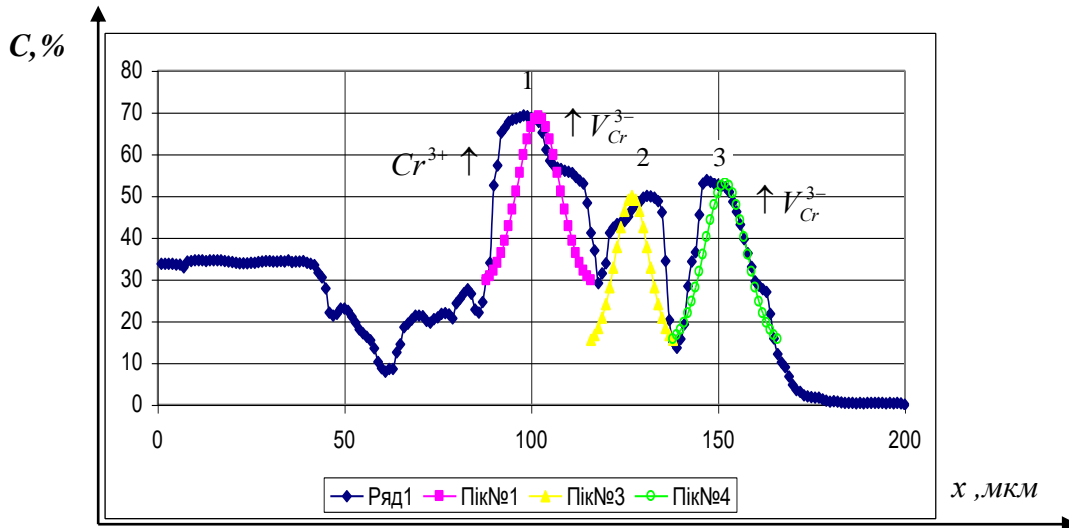


Рисунок 6. Розподіл концентрації Cr по товщині зразка.
Ряд 1 – експериментальні дані. Пік 1-3 – дані моделювання.

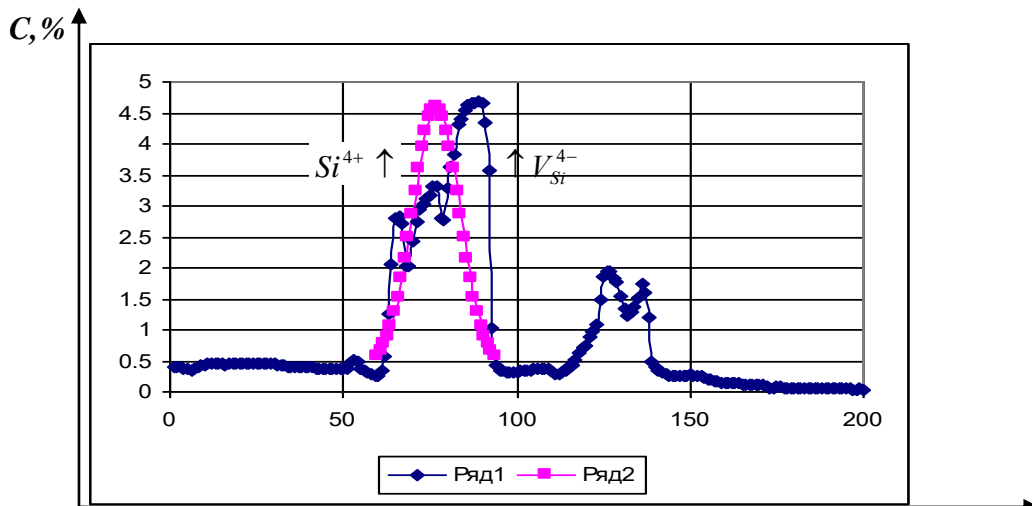
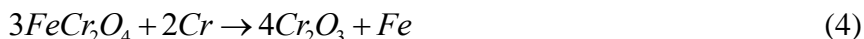


Рисунок 7. Розподіл концентрації Si по товщині зразка.
Ряд 1 – експериментальні дані. Ряд 2 – дані моделювання.

Близькі значення \tilde{D}_{Cr} , \tilde{D}_{Al} , \tilde{D}_{Si} дозволяють стверджувати, що ці елементи утворюють між собою тверді розчини заміщення, які протікають в наступні стадії:



Високовалентні катіони Al , Si знижують дифузійну рухливість і концентрацію катіонних вакансій в окалині, утворюючи відповідні оксиди. На кривих розподілу зростання (нагромадження) кисневих і металевих вакансій відповідає спадові концентрації катіонів. Валентність катіонів, аніонів відповідає оксидам шарової окалини. Пошаровий фазовий склад окалини визначений з використанням методики [1].

Побудова математичної моделі. З урахуванням результатів експериментів та чисельних досліджень для визначення кінетичних коефіцієнтів (ефективних значень коефіцієнтів дифузії кожного шару \tilde{D}_k , $k=1,2,3$) побудуємо одновимірну математичну модель розглядуваного дифузійного процесу масопереносу для тришарового оксидного середовища (рис.8) за схемою $Me-Al_2O_3-FeCr_2O_4$ у вигляді системи рівнянь у частинних похідних другого порядку:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1(t, z)}{\partial t} + k_1 C_1 &= D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2}; \\ \frac{\partial C_2(t, z)}{\partial t} + k_2 C_2 &= D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial z^2}; \\ \frac{\partial C_3(t, z)}{\partial t} + k_3 C_3 &= D_3 \frac{\partial^2 C_3}{\partial z^2}; \end{aligned} \quad (7)$$

За початковими умовами

$$C_k(t, z)|_{t=0} = \varphi_k(z), \quad k = 1, 2, 3; \quad (8)$$

крайовими умовами

$$\begin{aligned} \left[\alpha_{11}^0 \frac{d}{dz} + \beta_{11}^0 \right] C_1(t, z)|_{z=l_0} &= g_{10}(t); \\ \frac{\partial C_3}{\partial z} \Big|_{z=\infty} &= 0; \end{aligned} \quad (9)$$

та умовах контакту:

$$\left[\left[\alpha_{j1}^k \frac{d}{dz} + \beta_{j1}^k \right] C_k - \left[\alpha_{j2}^k \frac{d}{dz} + \beta_{j2}^k \right] C_{k+1} \right]_{z=l_k} = 0 \quad j, k = 1, 2 \quad (10)$$

Точний аналітичний розв'язок задачі (7)-(9) будуватимемо з використанням інтегральних перетворень Фур'є, визначених такими інтегральними операторами [4,5]:

- оператор прямої дії:

$$F_{+,2}[C_k(t, z)] = \int_{l_{k-1}}^{l_k} C_k(t, z) V_k(z, \beta) \sigma_k \equiv \tilde{C}(t); \quad (11)$$

- оператор зворотньої дії:

$$F_{+,2}^{-1}[\tilde{C}(t, \lambda)] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \tilde{C}(t, \lambda) V_k(z) \Omega_2(\lambda) d\lambda \equiv C_k(t) \quad k = 1, 2, 3; \quad (12)$$

- основна тотожність інтегрального перетворення диференціального оператора:

$$F_{+,2} \left[\sum_{k=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_k(t,z) \Theta(z-l_{k-1}) \Theta(l_k-z) \right] = -\lambda^2 \tilde{C}(t,\lambda) - \sigma_1 D_1 [\alpha_{11}^0]^{-1} V_1(l_0) g_{10}(t) - \sum_{k=1}^{\infty} k_k - \sum_{i=1}^{\infty} k_i \int_{l_{i-1}}^{l_i} C_i(t,z) V_i(z) \sigma_i dz. \quad (13)$$

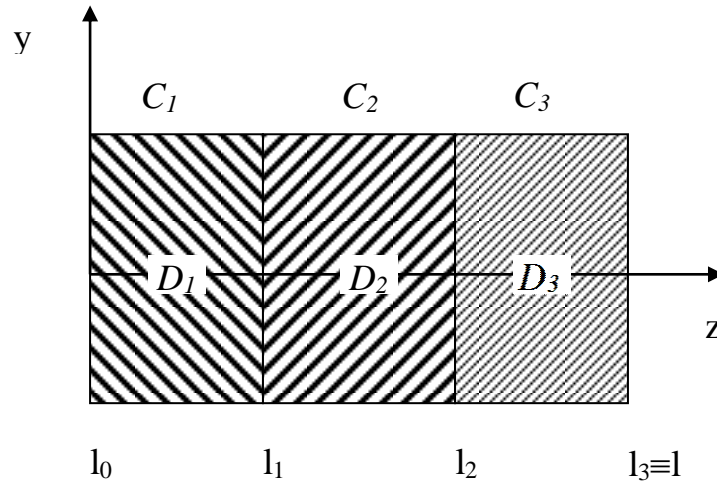


Рисунок 8. Схематичне зображення тришарового оксидного середовища.

Тут використаємо такі позначення: $V_k(z, \lambda)$ $k=1,2,3$ - компоненти власної функції інтегрального перетворення:

$$V_1(z, \lambda) = \prod_{k=1}^3 C_{21,k} b_{k+1} (\omega_{02} \cos b_1 z - \omega_{01} \sin b_1 z); \quad V_2(z, \lambda) = C_{21,2} b_3 (\omega_{12} \cos b_2 z - \omega_{11} \sin b_2 z);$$

$$V_3(z, \lambda) = \omega_{22}(\lambda) \cos b_3 z - \omega_{21} \sin b_3 z;$$

$$\sigma_1 = \frac{1}{D_1} \frac{C_{11,1}}{C_{21,1}}; \quad \sigma_2 = \frac{1}{D_2}; \quad \sigma_3 = \frac{1}{D_3}; \quad \Omega_2(\lambda) = \frac{\lambda}{b_3} [\omega_{22}(\lambda)^2 + \omega_{21}(\lambda)^2]^{-1};$$

$$b_k^2 = \frac{\lambda^2 + k_k}{D_k}; \quad k=1,2,3;$$

$c_{j1,k} = \alpha_{2j}^k \beta_{1j}^k - \alpha_{1j}^k \beta_{2j}^k$; $m, j=1,2$; $k=1,2,3$; $\alpha_{mj}^k, \beta_{mj}^k$, - експериментальні константи, що визначають режими масообміну на масообмінних поверхнях l_k , $k=0,n$ (крайові умови та умови спряження);

$$\omega_{01}(\beta) = -v_{11}^{011}(b, l_0); \quad \omega_{02}(\beta) = -v_{11}^{02}(b, l_0);$$

$$\omega_{jm}(\beta) = \omega_{j-1,2}(\beta) \Psi_{1m}^j(b_j l_j; b_{i+1} l_j) - \omega_{j-1,1}(\beta) \Psi_{2m}^j(b_j l_j; b_{i+1} l_j);$$

$$\Psi_{jm}^k(b_k, l_k, b_{k+1} l_k) = v_{11}^{kj}(b_k l_k) v_{22}^{km}(b_{k+1} l_k) - v_{21}^{kj}(b_k l_k) v_{12}^{km}(b_{k+1} l_k);$$

$$v_{jm}^{k1}(b_s l_k) = \alpha_{jm}^k q_s \operatorname{sh} q_s l_k + \beta_{jm}^k \operatorname{ch} q_s l_k; \quad v_{jm}^{k2}(b_s l_k) = \alpha_{jm}^k q_s \operatorname{ch} q_s l_k + \beta_{jm}^k \operatorname{sh} q_s l_k$$

$$s \in \{k, k+1\} \quad j, m=1,2 \quad k=1,2,3$$

У результаті застосування до задачі (7)-(9) інтегральних операторів (11)-(13) одержимо задачу Коші:

$$\frac{d\tilde{C}(t,\lambda)}{dt} = -(k_1 + \lambda^2) \tilde{C}(t,\lambda) - F(t) \quad (12)$$

$$\tilde{C}(t, \lambda)|_{t=0} = \varphi(\lambda) \quad (13)$$

$$\text{Тут } F(t) = -\sigma_1 D_1 [\alpha_{11}^0]^{-1} V_1(l_0, \lambda) g_{10}(t). \quad (14)$$

Розв'язком задачі Коші (12)-(13) є функція [6]:

$$\tilde{C}(t, \lambda) = e^{-(k_1)t} \varphi(\lambda) + \int_0^t e^{-(k_1+\lambda^2)(t-\tau)} F(\tau) d\tau \quad (15)$$

Визначимо головні розв'язки крайової задачі (5)-(8):

- функція Гріна[4]:

$$W_{k,1}(z, l_0, t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty e^{-(k_1+\lambda^2)t} V_k(z, \lambda) V_1(l_0, \lambda) \Omega_2(\lambda) d\lambda; \quad (16)$$

- фундаментальна функція (функція Коші)[4]:

$$H_{k,k_1}(z, \xi, t, \tau) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty e^{-(k_1+\lambda^2)(t-\tau)} V_k(z, \lambda) V_{k_1}(\xi, \lambda) \Omega_2(\lambda) d\lambda \quad (17)$$

У результаті точний аналітичний розв'язок крайової задачі (5)-(8), що описує процес дифузії в тришаровому оксидному середовищі, запишемо так:

$$C(t, z) = W_{k,1}(z, l_0, t) \varphi_k(t) - \frac{\sigma_1 D_1}{\alpha_0^{11}} \int_0^\infty \sum_{k=1}^3 \int_{l_k=1}^k H_{k,k_1}(z, \xi, t, \tau) g_{10}(t-\tau) d\xi d\tau. \quad (18)$$

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 interface. 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 oxidation mechanism.

Література

1. Василюк П.М., Бугенко Л.И. Повышение окалиностойкости сплавов Fe-Cr. // Метал-лы. Изв. АН СССР. - 1989.-№1.- С.154-156.
2. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. - М.:Металлургия, 1978. - 248 с.
3. Петрик М. Математична модель процесу фільтраційного відтиску напівобмежених середовищ у плоских конічних каналах //Вісник Тернопільського державного технічного університету.-1998.-Т3.- Число 4.- С.20-29.
4. Ленюк М.П. Интегральные преобразования Фурье для кусочно-однородных неограниченных и полуограниченных сред. -К:1985.-60 с. (Препр./АН УССР. Ин-т математики).
5. Петрик М., Бабюк М. Основи математичного моделювання та застосування математичних методів в наукових дослідженнях.-Тернопіль: Підручники і посібники, 1988-160 с.
6. Степанов В.В. Курс дифференциальных уравнений. - М.:Физматгиз, 1959. – 468 с.

Одержано 30.06.2000 р.