

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ДИФфуЗИОННОЙ ЗОНЫ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ПОВЕРХНОСТНОМ И ВНУТРЕННЕМ ОКИСЛЕНИИ СПЛАВОВ

Г.С. Абрамов, М.Г. Абрамов

Херсонский национальный технический университет,
Бериславское шоссе, Херсон, Украина.

Рассмотрены механизмы влияния зоны внутреннего окисления на фазовый состав окалины в процессе её роста и проведено количественное описание процесса взаимодействия поверхностного слоя с двухфазным подслоем. Рассмотрена кинетика одновременного роста слоя окалины и зоны внутреннего окисления.

Ключевые слова: внутреннее окисление, поверхностный слой, кинетика роста окалины.

1. Постановка задачи. Одним из важных и практически неизученных вопросов реакционной диффузии является выяснение особенностей механизма и кинетики процесса роста однофазного (или состоящего из смеси фаз) поверхностного слоя и лежащего под ним двухфазного подслоя типа зоны внутреннего окисления. Двухфазный подслоя в диффузионной зоне может формироваться как непосредственно при насыщении, что имеет место, например, при высокотемпературном окислении на воздухе сплавов с относительно небольшим содержанием (менее 10% вес.) легирующих элементов [1-4], так и в результате предварительной обработки материала, что довольно широко используется в химико-термической обработке (цементация, азотирование, борирование), однако теоретически изучено недостаточно.

Как отмечается в литературе [1-4], наличие двухфазного подслоя, содержащего мелкодисперсные частицы соединений (окислов, карбидов, нитридов), играет положительную роль, которая в основном проявляется в значительном увеличении адгезии поверхностного слоя, упрочнении приграничной к слою области сплава и, в случае высокотемпературного окисления, понижения скорости роста окалины [5].

Одновременно с ростом поверхностного слоя происходит и изменение структуры двухфазного подслоя в соответствии с закономерностями процессов типа внутреннего окисления [6-9]. Кроме того, следует ожидать, что рост слоя и двухфазного подслоя происходит не независимым образом: с одной стороны, частицы в диффузионной зоне влияют на фазовый состав слоя, с другой - наличие слоя изменяет структуру (распределение частиц, их число, средний

размер и суммарный объем) подслоя. В конечном итоге именно этим процессом и могут определяться эксплуатационные свойства материала.

Целью настоящей работы является теоретическое рассмотрение на примере высокотемпературного окисления бинарных сплавов различных случаев взаимодействия между окисной пленкой на поверхности (слоем) и зоной внутреннего окисления (двухфазный подслой).

2. Построение и анализ теоретической модели. Взаимодействие между слоем окалины и зоной внутреннего окисления может происходить путем следующих основных механизмов:

1. Растворение дисперсных частиц в зоне внутреннего окисления перед внутренней границей окалины и последующее выделение окисла легирующего элемента на этой границе (механизм перерастворения частиц).

2. Захват дисперсных частиц окисла легирующего элемента движущейся внутренней границей окалины.

Механизм перерастворения частиц имеет ту же физическую природу, что и коалесценция, когда дисперсные частицы окисла легирующего элемента радиуса R являются неустойчивыми по отношению к внутренней поверхности окалины, для которой радиус кривизны является бесконечным. Для того, чтобы выяснить при каких условиях реализуется механизм перерастворения, проведем оценочный расчет кинетики этого процесса.

На рис.1 схематически изображена структура диффузионной зоны бинарного сплава после высокотемпературного окисления, состоящая из поверхностного слоя окалины ($y_1(t)$ – внутренняя граница слоя), зоны внутреннего окисления, содержащей частицы окисла легирующего элемента, и твёрдого раствора. Граница $y_2(t)$ на рис.1 условно обозначает максимально удаленное от $y_1(t)$ сечение зоны внутреннего окисления, начиная с которого дисперсные частицы не испытывают влияния внутренней границы окалины.

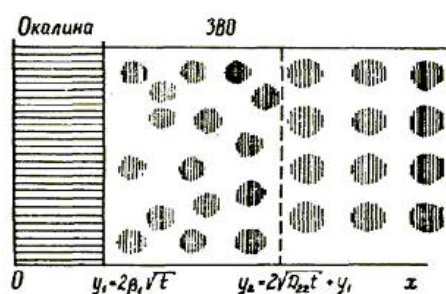


Рис.1. Схематическое изображение диффузионной зоны при одновременном внешнем и внутреннем окислении.

Можно предположить, что положение этой границы соответствует характерному расстоянию диффузии легирующего элемента:

$$y_2(t) = 2\sqrt{D_{22}t}, \quad (1)$$

где D_{22} – коэффициент диффузии легирующего элемента в твёрдом растворе. Используя (1), определим время начала растворения частиц в данном сечении зоны внутреннего окисления x_1 :

$$t_{н.р.} = \frac{x_1^2}{4D_{22}}. \quad (2)$$

Время t_p , необходимое для растворения частиц в сечении x_1 можно найти из выражения для скорости роста (растворения) частиц со средним размером \bar{R} при $\bar{R} \ll R_K$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\alpha}{R^2} \left(\frac{\bar{R}}{R_K} - 1 \right) \approx -\frac{\alpha}{R^2}.$$

Откуда

$$t_p = \frac{\bar{R}_0^3}{3\alpha} + t_{н.р.}, \quad (3)$$

где $\bar{R}_0 = \bar{R}(t_{н.р.})$ – средний размер частиц к началу их растворения.

Теперь определим время t_d достижения внутренней границей окалина $y_1(t)$ сечения x_1 зоны внутреннего окисления. При параболическом законе её движения

$$y_1 = 2\beta_1\sqrt{t}$$

это время равняется

$$t_d = \frac{x_1^2}{4\beta_1^2}. \quad (4)$$

Тогда имеем очевидное условие полного растворения частиц в сечении x_1 :

$$t_d \geq t_p, \quad (5)$$

то есть время достижения слоев x_1 должно быть больше (или равно) времени растворения частиц.

Подставляя в (5) выражения (2)-(4), имеем

$$\frac{\sqrt{D_{22}}}{\beta_1^2} \cdot \frac{(\sqrt{D_{22}} - 2\beta_1)}{(\sqrt{D_{22}} + \beta_1)^2} \geq \frac{4}{3\alpha} \cdot \frac{\bar{R}_0^3}{x_1^2}.$$

Следовательно критическое сечение $x_{кр.}$, начиная с которого реализуется механизм перерастворения, определится следующим образом

$$x_{кр.} = \left[\frac{V_0 \beta_1^2 \left(\sqrt{D_{22}} + \beta_1 \right)^2}{\pi \alpha \left(\sqrt{D_{22}} - 2\beta_1 \right) \sqrt{D_{22}}} \right]^{1/2}, \quad (6)$$

где

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi R_0^3.$$

Частицы, находящиеся в сечениях зоны внутреннего окисления с координатами меньшими, чем $x_{кр.}$, не успевают полностью раствориться и будут захвачены слоем.

Анализ формулы (6) показывает, что $x_{кр.}$ уменьшается с понижением скорости роста внутренней границы окалины, увеличением коэффициента диффузии легирующего элемента D_{22} и параметра α , характеризующего скорость растворения частиц. Поскольку

$$\alpha = \frac{2\sigma M_H D_{22} C_2^P}{\rho R_{\Gamma} T \omega_2 C_2^{\Phi}},$$

то $x_{кр.}$ будет уменьшаться с ростом коэффициента поверхностного натяжения σ на границе частица-твёрдый раствор, то есть с уменьшением стабильности окисла легирующего элемента.

Значения коэффициентов, входящих в (6), могут изменяться в достаточно широких пределах:

$$V_0 = 10^{-15} \div 10^{-21} \text{ см}; \quad \beta_1^2 = 10^{-10} \div 10^{-12} \text{ см}^2/;$$

$$D_{22} = 10^{-9} \div 10^{-11} \text{ см}^2/; \quad \alpha = 10^{-18} \div 10^{-22} \text{ см}^3/.$$

Соответственно и $x_{кр.}$ меняется от 10^{-6} см до бесконечности (при $D_{22} = \beta_1^2$ или $\alpha \approx 0$).

При значениях $x_{кр.} = 10^{-6}$ см механизм перерастворения реализуется практически мгновенно ($t_{п.р.} \approx 10$ с), а при $x_{кр.} \rightarrow \infty$ не имеет места вообще. В частности, в слой окалины будут захватываться только частицы ($x_{кр.} \rightarrow \infty$), когда окисел легирующего элемента является высокостабильным и поток легирующего элемента в твёрдом растворе зоны внутреннего окисления близок к нулю.

Перейдем теперь к количественному описанию процесса взаимодействия поверхностного слоя с двухфазным подслоем. Рассмотрим случай, когда поверхностный слой, состоящий из смеси соединений насыщающего компонента

соответственно с металлом-растворителем и легирующим элементом, растет за счет продвижения внутренней его границы (цементация, борирование, азотирование и т.п.). Для теоретического описания кинетики такого процесса сделаем следующие допущения:

- диффузия насыщающего компонента и легирующего элемента в образованном ими соединении пренебрежимо мала;
- легирующий элемент не входит в состав соединения металла-растворителя;
- формирующееся в момент прохождения внутренней границей слоя данного сечения соотношение между фазами в дальнейшем сохраняется.

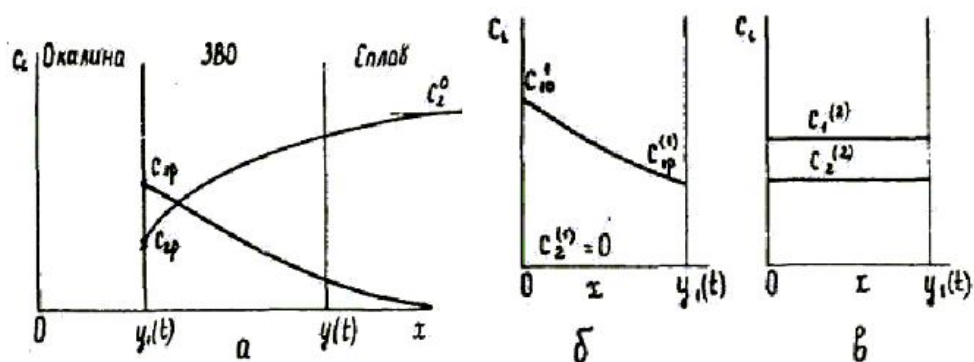


Рис.2. Распределение концентраций кислорода (C_1) и легирующего элемента (C_2) в слое и подслое при движении внутренней границы окалины $y_1(t)$: а) в твердом растворе; б) в окисле металла-растворителя (окалина); в) в окисле легирующего элемента (окалина).

В рамках сделанных упрощений система уравнений, описывающих кинетику формирования слоя и подслоя (рис.2), имеет следующий вид:

$$\frac{\partial C_1^{(1)}}{\partial t} = D_1 \frac{\partial}{\partial x} [1 - V_{2c}(x)] \frac{\partial C_1^{(1)}}{\partial x}, \quad x \leq y; \quad (7)$$

$$C_1^{(1)}(0, t) = C_{10}^{(1)}, \quad C_1^{(1)}(y_1, t) = C_{1p}^{(1)},$$

$$\frac{\partial C_{1c}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{11} \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_{12} \frac{\partial C_2}{\partial x} \right) (1 - V_2),$$

$$\frac{\partial C_{2c}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{21} \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_{22} \frac{\partial C_2}{\partial x} \right) (1 - V_2), \quad y_1 \leq x \leq y; \quad (8)$$

$$C_1(y_1, t) = C_{1p}, \quad C_2(y, t) = C_{2p},$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial t} &= D_{11} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} &= D_{21} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2}, \quad x > y; \end{aligned} \quad (9)$$

$$C_1(\infty, t) = 0, \quad C_2(\infty, t) = C_2^0,$$

$$[C_{1c}^c(y_1) - C_{1c}(y_1)] \frac{dy_1}{dt} = J_1|_{x=y_1-0} - J_1|_{x=y_1+0}, \quad (10)$$

$$[C_{2c}^c(y_1) - C_{2c}(y_1)] \frac{dy_1}{dt} = -J_2|_{x=y_1+0},$$

$$J_1|_{x=y-0} = J_1|_{x=y+0}, \quad (11)$$

$$J_2|_{x=y-0} = J_1|_{x=y+0}.$$

Здесь y_1 – координата границы слой-подслоя; y – координата границы подслоя-твердый раствор; $C_1^{(1)}(x, t)$ – концентрация насыщающего компонента в соединении металла-растворителя; $C_1(x, t)$ – концентрация насыщающего компонента в твёрдом растворе

$$C_{ic} = C_i + (C_i^{(2)} - C_i) V_2, \quad i = 1, 2$$

$$C_{1c}^c = C_1^{(1)} + (C_1^{(2)} - C_1^{(1)}) V_{2c},$$

$$C_{2c}^c = C_2^{(2)} V_{2c},$$

$C_2^{(2)}$ – концентрация легирующего элемента в его соединении с насыщающим компонентом; V_{2c} – объем соединения легирующего элемента в слое; V_2 – объем соединения легирующего элемента в подслое.

Из решения уравнений (7) – (9) определяются распределения концентраций насыщающего компонента в соединении металла-растворителя в слое $C_1^{(1)}(x, t)$, его концентрации и концентрации легирующего элемента $C_2(x, t)$ в твёрдом растворе. С помощью уравнений массового баланса (11) и соответствующего уравнения линии растворимости находится закон движения границы между подслоем и твердым раствором $y(t)$, а также значения равновесных концентраций компонентов на этой границе. Наконец, равновесные

концентрации компонентов на границе слой-подслой $C_{1p}^{(1)}$; C_{1p} ; $C_{2p}^{(1)}$; C_{2p} определяются из условий равновесия между соединениями металла-растворителя, легирующего элемента и твёрдого раствора (или с помощью соответствующего изотермического разреза диаграммы состояния), закон движения границы $y(t)$ и объем соединения легирующего элемента в слое на этой границе V_{2c} – из (10), а объем этого соединения в подслое V_2 – с помощью решения уравнения непрерывности для функции распределения частиц по размерам

$$\frac{\partial f}{\partial t_1} + \frac{\partial(fv_R)}{\partial R} = \mu(R, t_1),$$

где

$$\mu(R, t) = N_0 \exp(-K \cdot R_K^2) \cdot \delta(R - R_K). \quad (12)$$

Численное решение системы (7) – (12) проводилось при различных значениях параметра N_0 в (12), характеризующего скорость зарождения частиц, и $K = D_{22}(C_2^0 - C_2^1)$, определяющего скорость подвода атомов легирующего элемента к границе слой-подслой. Кроме того, были рассмотрены случаи "малой" и "большой" скорости движения границы слоя $y(t)$. Здесь следует отметить, что во всех вариантах закон скорости роста слоя оказался близок к параболическому: $y = \beta\sqrt{t}$. Результаты расчета представлены на рис.3,4,5.

На рис. 3 сопоставлены случаи, различающиеся скоростями роста поверхностного слоя при одинаковых (больших) значениях N_0 и K . Из рис.3а видно, что перед фронтом медленно растущего слоя дисперсные частицы соединения легирующего элемента в подслое практически отсутствуют; распределения числа этих частиц $N(x)$, среднего радиуса $\bar{R}(x)$ и объема $V_2(x)$ имеют максимум, что свидетельствует о растворении дисперсных частиц перед растущим слоем. При этом происходит значительное обогащение соединением легирующего элемента слоя ($V_{2c} \gg V_2$ и $V_{2c} \rightarrow 1$), таким образом, в данной ситуации реализуется механизм перерастворения частиц.

При достаточно большой скорости роста слоя (рис.3б) перед его движущимся фронтом растворяются наиболее мелкие дисперсные частицы в подслое: распределение $N(x)$ имеет максимум, а наибольшее значение \bar{R} имеют частицы на границе слой-подслой. Объем соединения легирующего элемента в слое V_{2c} значительно меньше, чем в случае, представленном на рис.3а, однако намного превышает его объем в подслое ($V_{2c} \gg V_2$). Последнее также объясняется перерастворением частиц, которое, как видно, имеет место даже при достаточно большой скорости роста слоя в случае значительных скоростей зарождения (большое N_0) и подвода легирующего элемента к слою (большое K).

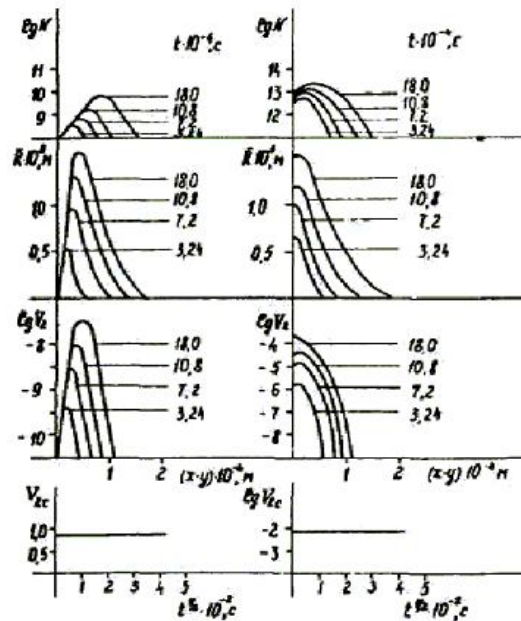


Рис.3. Кривые распределения числа частиц $N(x)$, среднего размера \bar{R} и суммарного объема частиц окисла легирующего элемента V_{2c} в зоне внутреннего окисления и кинетика изменения содержания окисла легирующего элемента V_{2c} в окалине при больших значениях N_0 и K и разных скоростях роста слоя: а) $\beta = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$; б) $\beta = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Графики, приведенные на рис.4, построены для малой и большой скорости зарождения частиц в подслое N_0 . Остальные параметры системы (7 – 12) подобраны таким образом, чтобы был реализован случай больших скоростей роста слоя и подвода легирующего элемента. Из рис.4 видно, что в обоих вариантах характер зависимостей $N(x)$, \bar{R} , $V(x)$ качественно не отличается. Число частиц $N(x)$, естественно, выше при больших N_0 (рис.4а), но средний радиус дисперсных частиц \bar{R} практически одинаков в обоих случаях. Аналогично и объем соединения легирующего элемента в слое V_{2c} не изменяется при переходе от одного случая к другому. Отсюда следует, что при больших K и β средний радиус частиц в двухфазном подслое и фазовый состав слоя определяется скоростью диффузионного подвода легирующего элемента к растущему слою и не зависит от условий зарождения частиц в подслое.

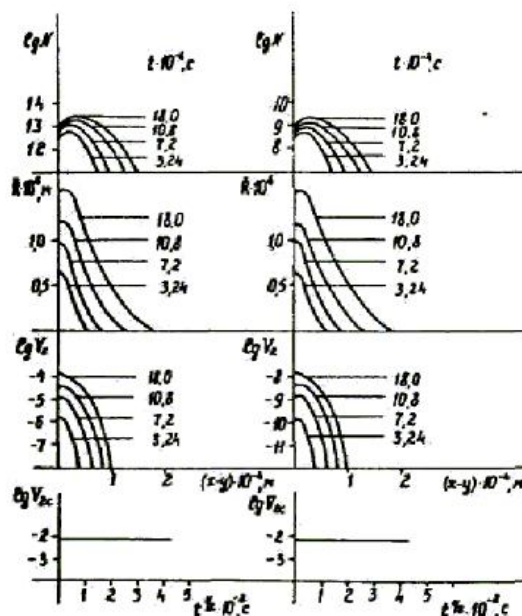


Рис.4. Кривые распределения числа частиц $N(x)$, среднего размера $\bar{R}(x)$ и суммарного объема частиц окисла легирующего элемента V_2 в зоне внутреннего окисления и кинетика изменения содержания окисла легирующего элемента V_{2c} в окалине при большой и малой скорости зарож-дения: а) $N_0 = 10^{16} \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$; б) $N_0 = 10^{12} \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Наконец, на рис.5 показаны результаты расчета для случаев малой (рис.5а) и большой (рис.5б) скорости подвода легирующего элемента к слою. При малых K не происходит растворения частиц в подслое у фронта слоя (наибольшее значение $N(x)$; $V_2(x)$; $R(x)$ соответствует координате $x = y$). В силу этого, при малых K число частиц в подслое N больше, а их средний радиус \bar{R} меньше; объем V_{2c} , начиная с определенного времени (в рассматриваемом случае ~ 25 ч.) перестает быть постоянным и увеличивается со временем, что связано с реализацией механизма захвата частиц растущим слоем.

3. Выводы. Полученные результаты показывают, что механизм захвата имеет место при большой скорости роста слоя и малой скорости подвода легирующего элемента к этой границе, а механизм перерастворения, наоборот, при малой скорости роста и большой скорости подвода, то есть анализ, проведенный выше качественно верен.

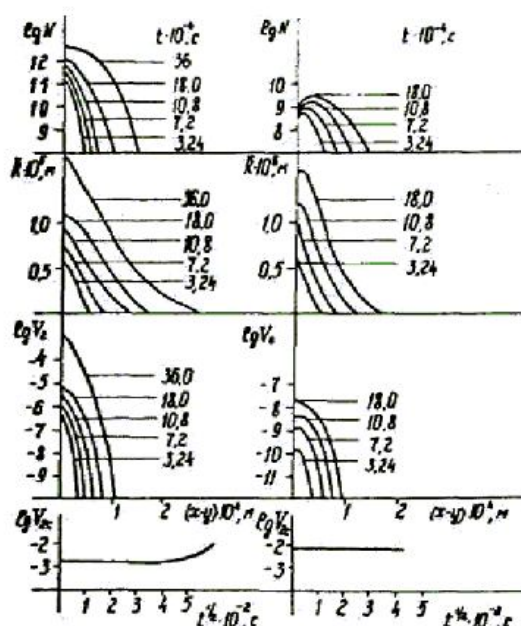


Рис.5. Кривые распределения числа частиц $N(x)$, среднего размера $\bar{R}(x)$ и суммарного объема частиц окисла легирующего элемента V_2 в зоне внутреннего окисления и кишечка изменения содержания легирующего элемента V_{2c} в окалине при большой и малой скорости подвода легирующего элемента: а) $K = 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$; $C_2^{(1)} = 0,5$; $C_1^{(2)} = 0$; $D_{11} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{22} = 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$; б) $K = 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$; $C_2^{(1)} = 0,6$; $C_2^{(2)} = 0,4$; $D_{12} = -10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$.

Следует подчеркнуть, что при перерастворении частиц может происходить заметное изменение фазового состава слоя, но при этом и сильно изменяется структура двухфазного подслоя; при захвате – структура подслоя практически не меняется, но при этом нет значительного обогащения слоя соединением легирующего элемента. Этот момент может быть существенен для практики: например, при высокотемпературном окислении очевидно важно, чтобы с одной стороны, окалина была обогащена высокостабильным окислом легирующего элемента, а с другой – структура зоны внутреннего окисления сохранялась мелкодисперсной. В такой ситуации трудно ожидать, что в сплавах с каким-то преимущественным механизмом взаимодействия между окалиной и зоной внутреннего окисления могут быть реализованы одновременно высокие жаростойкие и жаропрочные свойства. Исключение здесь, видимо, составляют сплавы, при внутреннем окислении которых реализуется случай Вагнера при $V_2 \gg C_2^0$. Во всех других случаях требуется предварительный анализ с целью оценки возможных высокотемпературных эксплуатационных свойств данного сплава.

Литература

1. Кишарисов С.С. Внутреннее окисление и азотирование сплавов / С.С.Кишарисов, Б.В.Левинский. – М.: Металлургия, 1979. – 200с.
2. Данелия Е.П. Внутреннеокисленные сплавы / Е.П. Данелия, В.М.Розенберг. - М.: Металлургия, 1978. – 232с.
3. Rapp R.A. Kinetics, microstructures and mechanism of internal oxidation // Corrosion. – 1965. – 21;12. – P.382-400.
4. Meijering J.L. Internal oxidation in alloys // Advances in material research. – 1971. – 5;1. – P.1-81.
5. Whittle D.P., Stringer J. Improvement in high temperature oxidation, resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions // Philosoph. Trans.A. – 1980. – 295. – P.309-328.
6. Абрамов Г.С. Особенности кинетики роста дисперсных частиц в сплавах при больших временах внутреннего окисления // Вестник ХНТУ. – 2001. – 3(12). – С.7-11.
7. Абрамов Г.С., Абрамов М.Г. Закономерности асимптотической стадии процесса внутреннего окисления бинарных сплавов // Вестник ХНТУ. – 2002. – 1(14). – С.91-94.
8. Абрамов Г.С., Абрамов М.Г. Влияние степени пересыщения на кинетику роста окисных частиц и структуру поверхностно-окисленного слоя металлов // Вестник ХНТУ. – 2002. – 2(15). – С.13-16.
9. Абрамов Г.С. Моделирование кинетики роста дисперсных частиц на асимптотической стадии процесса внутреннего окисления // Вестник ХНТУ. – 2005. – 2(22). – С.9-13.

MODELING OF THE STRUCTURE FORMATION OF DIFFUSION ZONES AT SIMULTANEOUS SUPERFICIAL AND INTERNAL OXIDATION OF ALLOYS

G.S. Abramov, M.G. Abramov

Kherson national technical university,
Berislavsskoe shosse, Kherson, Ukraine.

Mechanisms of the internal oxidation zone influence on the phase composition of slag which are realized during the process of slag growth are considered. Quantitative description of the superficial layer interaction with the diphasic sublayer is done. The kinetics of simultaneous growth both the slag layer and the internal oxidation zone is analyzed.

Key words: internal oxidation, superficial layer, kinetics of slag growth.