

Ярмоленко М.В.

КІНЕТИКА УТВОРЕННЯ ДИФУЗІЙНОЇ ЗОНИ ПІД ЧАС ШВИДКОГО НАГРІВУ БІНАРНИХ ЗРАЗКІВ

Аннотация. Приводятся экспериментальные результаты, свидетельствующие о значительном (на несколько порядков) ускорении взаимной диффузии в биметаллах в неравновесных условиях (при быстром нагреве) по сравнению с изотермическим отжигом. Указываются причины этого явления. Сравниваются результаты компьютерного расчета с экспериментально полученными данными. Предлагается метод получения антикоррозионных покрытий на стали с использованием явления ускоренной диффузии при быстром нагреве.

Summary. Experimental results showing a considerable (several orders) enhancing of mutual diffusion in bimetals under non-equilibrium conditions (during rapid heating) in comparison with isothermal heating are introduced. Causes of this phenomenon are pointed. Results of computer calculations are compared with experimental data. Method of corrosion-preventive coatings manufacturing on steel is suggested, using the enhanced diffusion phenomenon during rapid heating.

Проблема прискорення дифузійних процесів особливо важлива з точки зору створення різноманітних нових технологій обробки деталей та одержання захисних покриттів. Одним з перспективних шляхів прискорення дифузії є швидкий нагрів зразків з багатшаровими покриттями. Щоб більш глибоко вивчити явище прискорення дифузії під час швидкого нагріву, були проведені досліді по швидкому нагріву зразків бінарних систем Fe-Cr та Fe-Ni а також тернарної системи Fe-Ni-Cr [1 - 3]. Основним результатом цих робіт було встановлення того факту, що після швидкого нагріву зразків до температур нижче точки плавлення основи (сталі) та охолодження на повітрі товщина початкового хромового покриття збільшувалась у кілька разів, товщина нікелевого покриття не змінювалась, зате товщина хромо-нікелевого покриття збільшувалась. В експериментах використовувались зразки розміром 50x50 мм із сталі Ст08кп, які були покриті з усіх боків хромом (товщина покриття близько 3 мкм), нікелем (товщина покриття близько 4 мкм) та пошарово нікелем (4 мкм) і хромом (близько 1 мкм). Товщину сталі

змінювали від 0,3 мм до 2 мм. Крім цього, використовувались зразки сталі Ст08кп товщиною 1,5 мм, які були покриті з усіх боків товстим шаром хрому (товщиною близько 0,5 мм).

Зразки з покриттями піддавались таким видам термообробки:

1. Швидкий (імпульсний) нагрів до температур 500-1400°C тривалістю до 10 сек з наступним охолодженням на повітрі або у ЮДІ. Поверхня зразків нагрівалась тепловим потоком потужністю близько 50 Вт/см², що забезпечувало нагрів зразків із швидкістю під 100 до 400 К/с. В роботі [2] показано, що в цьому випадку відбувається рівномірний нагрів зразків, оскільки різниця Температур між поверхнею та центром зразків не перевищує 1 К.

2. Ізотермічний відпал при 1000 С протягом 15 хв.

3. Зварювання в атмосфері аргону та в атмосфері вуглекислого газу.

Після термообробки та зварювання виготовляли поперечні Шліфи зразків, на яких проводили дослідження структури, механічних властивостей та розподілу концентрацій Fe, Cr та Ni у Поверхневому шарі. Ці дослідження проводили на металографічному мікроскопі високої роздільної здатності МИМ-10, мікротвердомірі, Мас-спектрометрі та растровому електронному мікроскопі з мікроаналізатором. Механічні властивості покриттів досліджували шляхом згинання зразків на 180°.

Нижче наведено основні результати проведених експериментів.

Система Fe-Cr

1. Після ізотермічного відпалу товщина покриття збільшувалась приблизно в 1,5 раза, спостерігалися "язики" (виступи) в бік матриці, концентрація хрому в покритті була близько 20%, а у виступах вона поступово зменшувалась від 18 до 4%.

2. Після швидкого нагріву до 1400°C та охолодження на Повітрі товщина початкового хромового шару збільшувалась у 8 разів і досягала близько 25 мкм. Ніяких виступів у бік матриці це спостерігалось. Межа між шаром та матрицею була плавною ЛІНІЄЮ. Концентрація хрому в шарі становила близько 8%. Крім ЦЬОГО, під видимим в оптичний мікроскоп шаром з середньою концентрацією хрому 8% був виявлений ще один шар з концентрацією хрому менше 2% товщиною близько 10 мкм. Товщина перехідного шару від шару з концентрацією 8% Cr до залізної матриці становила близько 10 мкм з обох боків від видимої межі між шаром та матрицею. В цій області матеріал мав

підвищену твердість. В сталі спостерігалась структура Відманштетта, тобто структура перегрітого металу.

3. Після швидкого нагріву до 1100 С та охолодження на повітрі товщина шару збільшувалась приблизно в 2 рази за рахунок утворення між шаром хрому та сталлю Ст08кп шару хромистої сталі з концентрацією хрому близько 20%. Шар хрому "з'їдався" цим шаром хромистої сталі. У самій матриці утворювався шар стовпчастих зерен, товщина якого близько 60 мкм. Під цим шаром зерна сталі зберігали свої початкові розміри.

4. Із збільшенням швидкості нагріву до фіксованої температури товщина шару, який утворювався, зростала повільніше.

5. Під час нагрівання зразків до температур, нижчих за 900°C, товщина шару практично не змінювалась.

6. Збільшення кількості циклів "швидкий нагрів до 1100°C - охолодження на повітрі" спричиняло збільшення товщини шару та укрупнення зерен в сталі.

7. Гартування у воді після швидкого нагріву спричиняло не таке швидке зростання товщини шару, яке спостерігалось після охолодження на повітрі. Крім цього, утворювалися острівки карбідів, які мали значно більшу твердість, ніж сталь.

8. Дослідження зразків після зварювання їх електродами з хромистої сталі показали, що зварювальний шов поступово переходив у поверхневий шар. Ніяких розривів не було знайдено. Концентрація хрому збільшувалась від 8% у зоні зварного шва до 20% в дифузійній зоні, яка утворилась під час швидкого нагріву.

9. Після ізотермічного відпалу на поверхні зразків утворювався зелений шар оксиду хрому.

10. Після швидкого нагріву на поверхні зразків утворювався зелений наліт оксиду хрому, який легко усувався.

11. Мас-спектрометричні дослідження показали, що вміст кисню в поверхневому шарі значно вищий у тих зразків, які відпалювались ізотермічно, ніж у тих, які зазнавали швидкого нагріву.

12. Після швидкого нагріву зразків з товстим хромовим покриттям від кімнатної температури до 1100 і 1400 С протягом 10 секунд між хромом та залізною матрицею утворювався шар хромистої сталі типу X20 товщиною близько 3 та 20 мкм відповідно.

13. Після трьох циклів "швидкий нагрів до 1100°C - охолодження на повітрі" товщина шару хромистої сталі з середньою концентрацією хрому близько 20% збільшувалась приблизно до 10 мкм.

Прискорення дифузії викликано тим, що температурний коефіцієнт лінійного розширення хрому приблизно в 2 рази менший, ніж коефіцієнт лінійного розширення заліза. А у заліза ти нікелю ці коефіцієнти практично однакові. Тому в шарі хрому під час швидкого нагріву виникають термічні напруження, які частково релаксують завдяки "розбуханню" шару, викликаному народженням великої кількості нерівноважних вакансій на рухомих сходинах дислокацій, які переповзають.

Коефіцієнт дифузії вакансій експоненційно залежить від температури, а температура зразків змінювалась приблизно за лінійним законом, тому товщина дифузійної зони змінювалась з часом за експоненційним законом. На межі "шар-матриця" виникав великий градієнт механічних напружень, який "шттовхав" вакансії всередину матриці. Атоми заліза, звичайно, рухалися у зворотному напрямку - до шару.

Результати комп'ютерного розрахунку добре узгоджуються з експериментальними даними. По-перше, вони показують, що збільшення товщини шару може відбуватися лише при нагріванні

зразків до температури, вищої за 1000 С. Це пов'язане з тим, що при цих температурах рухливості вакансій досить для того, щоб дифузійні процеси відбувалися достатньо швидко. Оскільки коефіцієнт дифузії атомів, D_{at} , пропорційний концентрації вакансій, тобто $D_{at} = C_v D_v$, то очевидно, що шар буде помітно потовщуватися під час нагріву зразків до температур, вищих за

1100°C. По-друге, потовщення шару менше, коли швидкість нагріву зразків вища. Це відбувається тому, що із збільшенням швидкості нагріву зменшується час перебування зразків при

температурах, вищих за 1000°C. По-третє, розрахунок показує, що нерівноважна концентрація вакансій досягає передплавильних значень $C_v = 10^{-4} - 10^{-3}$ вже при нагріванні до 500°C і далі зростає і незначній мірі. По-четверте, механічні напруження в шарі спочатку швидко зростають до значень, які не перевищують границю міцності (при нагріванні до 500 С), а потім поступово зменшуються (при нагріванні до 1400°C).

Відомо, що концентраційна залежність коефіцієнта взаємної дифузії в системі Fe-Cr має n - подібний характер, причому максимум коефіцієнта взаємної дифузії відповідає концентрації хрому близько 20% [4]. В роботах [5,6,7] показано, що, незважаючи на зміну коефіцієнта взаємної дифузії D в десятки разів, дифузійний потік уздовж шару DdC/dX може змінюватися не

більше, ніж у два рази. Відповідно, якщо коефіцієнт D малий, то похідна dC/dX велика і, навпаки, якщо D великий, то dC/dX мала. Очевидно, що під час дифузії в системі Fe-Cr розподіл концентрації буде мати вигляд сходинки при 20% концентрації хрому. Ця "сходинка" росте під час швидкого нагріву зразка. Після досягнення на поверхні зразка концентрації хрому, яка дорівнює 20%, шар потовщується за рахунок зменшення середньої концентрації в ньому. Причому, підвищена твердість спостерігається якраз у тих частинах шару, в яких був інтенсивний потік атомів, тобто там, де концентрація хрому різко зменшувалась. Це свідчить про те, що у приповерхневому шарі хромистої сталі з середньою концентрацією хрому близько 8% кристалічна решітка має меншу міцність, ніж кристалічна решітка перехідного шару, в якому концентрація хрому змінюється від 8% до 1%. Це зменшення міцності може бути викликане збільшенням вакантних вузлів у кристалічній решітці, які можуть об'єднуватися в мікропори.

Стовпчаста структура зерен сталі утворюється завдяки дифузійному потоку атомів заліза, який спрямований до поверхні. Крім цього, в прилеглий до шару області залізної матриці існують стискуючі напруження, які при підвищених температурах спричиняють полігонізацію: дислокації одного знака, ковзаючи, розташовуються вздовж ліній, перпендикулярних до поверхні, а дислокації протилежних знаків анігілюють. Стінка дислокацій, яка утворилась, може стати межею між зернами під час рекристалізації.

Повторний швидкий нагрів та охолодження на повітрі спричиняє повторення вищеписаних явищ, оскільки коефіцієнт лінійного розширення хромистої сталі набагато менший, ніж заліза.

Загартування у воді після швидкого нагріву призводить до того, що зменшується час перебування зразка при підвищеній температурі, і, отже, зменшується ширина дифузійної зони.

Зварювання спричиняє локальне нагрівання прилеглої до зварного шва зони до передплавильних температур. В цій області відбуваються вищеписані процеси прискорення дифузії. В областях, віддалених від зварного шва, явище прискореної дифузії не спостерігається. Це очевидно, тому що ці області нагріваються до порівняно невисоких температур.

Прискорення дифузії у зразках системи Fe-Cr, виготовлених з товстих шарів металів, доводить, що головну роль у прискоренні дифузійних процесів відіграє саме велика різниця між коефіцієнтами лінійного розширення металів, але не струм високої частоти, за допомогою якого нагрівались зразки, тому що СВЧ тік

у поверхневому шарі хрому, а до межі "хром - залізо" доходив лише тепловий потік.

При ізотермічному відпалі спостерігається прискорена дифузія хрому вздовж меж між зернами сталі, тому що Коефіцієнт дифузії по межах зерен значно більший, ніж коефіцієнт об'ємної дифузії. Під час швидкого нагріву значно збільшується коефіцієнт об'ємної дифузії, тому що значно зростає кількість нерівноважних вакансій, і різниця між величинами цих коефіцієнтів практично зникає.

Система Fe-Ni

1. Під час ізотермічного відпалу утворювалась багатозарова дифузійна зона, яка складалась із шару нікелю та шарів оксидів Нікелю і заліза.

2. Під час швидкого нагріву до 1400 С ніяких змін товщини Шару не було виявлено. Мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що дифузія між нікелевим покриттям та матрицею не відбувається. В сталі утворюється структура Відманштетта, яка свідчить про перегрів металу.

3. Під час швидкого нагріву до 1100°C ніяких змін товщини шару та структури сталі не спостерігалось.

Система Fe-Ni-Cr

1. Під час згинання необробленого зразка з електролітичним хромо - нікелевим покриттям спостерігалися розриви цього покриття в багатьох місцях .

2. Після ізотермічного відпалу покриття ставало одношаровим, трохи потовщувалось, і спостерігалися достатньо довгі виступи в бік матриці вздовж меж між зернами сталі. Під час згинання зразка шар не розривався.

3. Під час згинання обробленого швидким нагрівом до 500 С (фішка шар розривався, але в місцях розриву він тягнувся.

4. Після швидкого нагріву до 900°C товщина шару не збільшувалась. Під час згинання шар не розривався, проте утворювались незавершені тріщини .

В, Після швидкого нагріву до 1100°C товщина шару практично не збільшувалась, але результати рентгенівського аналізу показали, ЩО утворюються два тверді розчини: а) нікелю та заліза у хромі з концентрацією близько 10% нікелю та 3% заліза замість шару ЧИСТОГО хрому і б) заліза та хрому в нікелі з концентрацією близько 7% заліза та 2% хрому замість шару чистого нікелю. Під

ПРИРОДНИЧІ НАУКИ

час згинання зразка шар не розривався. Прискорення дифузії в цій системі можна пояснити аналогічно, тому що коефіцієнти лінійного розширення нікелю та хрому відрізняються приблизно в два рази. Вакансії народжувалися в шарі хрому, проходили через шар нікелю і прискорювали дифузію між залізною основою та нікелем. Вище було вказано, що без шару хрому прискореної дифузії в системі Fe-Ni не спостерігалось навіть при нагріванні до передплавильних температур. Про те, що шар хрому спричинював прискорення дифузії між залізною матрицею та нікелем, свідчать результати рентгеноспектрального дослідження (див. вище). Замість крихкого шару хрому утворювався достатньо пластичний шар твердого розчину нікелю та заліза у хромі. Атоми нікелю та заліза, розчинені в кристалічній решітці хрому, знижували енергетичні бар'єри для ковзання дислокацій, що не призводило до утворення скупчень дислокацій одного знака і далі до виникнення тріщин. При нагріванні до більш низьких температур тріщини зароджувалися, але просування тріщин сповільнювалося, тому що частина енергії тріщин йшла на пластичну течію матеріалу.

Отримані результати дозволяють рекомендувати метод швидкого нагріву для практичного використання: для створення поверхневого шару хромистої сталі типу X20 товщиною близько 20 мкм на звичайній сталі, а також для підвищення пластичності хромо-нікелевих покриттів. Те, що зварювання не руйнує отриманий шар, дозволяє робити різні зварні деталі, складові частини яких можуть бути виготовлені за допомогою методу швидкого нагріву.

БІБЛОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Ярмоленко М.В. Диффузионные процессы в системе Fe-Cr при циклическом нагреве // Физика и химия обработки материалов. - 1992. - N1. - С. 103 - 108.
2. Ярмоленко М.В. Структурные изменения в системах Fe-Cr и Fe-Ni-Cr при быстром нагреве // Там же. - 1992. - N5. - С. 107 - 112.
3. Ярмоленко М.В. Быстрый нагрев: ускорение диффузии и структурные изменения в системах Fe-Cr и Fe-Ni-Cr // Металлофизика и новейшие технологии. - 1994, Т.16.-N6. - С.63 - 71.
4. Смитлз К.Дж. Металлы.Справочник. - М.: Металлургия, 1980. - 448 с.
5. Гуров К.П., Гусак А.М., Ярмоленко М.В. О постоянстве потока в растущем слое интерметаллида при взаимной диффузии // Металлофизика. - 1988. - №10, Вып.5. - С.91-92.
6. Gusak A.M., Yarmolenko M.V. A simple way of describing the diffusion phase growth in cylindrical and spherical samples // Journal of Applied Physics. - 1993. - 73 (10). - P. 4881 - 4884.
7. K.P. Gurov, A.M. Gusak, M.V. Yarmolenko Constancy of the Flow in a Growing Intermetallic Layer Under Conditions of Interdiffusion // Metallofizika. -1988. - 10 (5). - P. 91 - 92.