УДК 533.735

**Концентрационный и температурный механизмы диффузии   
в бинарных системах «сталь–покрытие» при длительных высокотемпературных воздействиях**

**The concentrational and temperature diffusion mechanisms in binary «steel–coating» systems under long–term high temperature exposures**

Постников Д.В.1, к.ф–м.н.; Блесман А.И.1, к.т.н.; Логачев И.А.2, к.т.н.; Логачева А.И.2, к.т.н.; Ткаченко Э.А.1; Полонянкин Д.А.1, к.п.н.

Postnikov Denis Vasilevich, Blesman Alexander Iosifovich, Logachev Ivan Alexandrovich, Logacheva Alla Igorevna, 1 Tkachenko Eduard Alexandrovich, Polonyankin Denis Andreevich

nano@omgtu.ru

1Омский государственный технический университет (ОмГТУ), Омск

1*Omsk state technical university (OmSTU), Omsk*

2ОАО «Композит», Королёв, Московская область

2*JSС «Kompozit», Korolev, Moscow region*

***Аннотация:***

В работе проводится моделирование массопереноса в бинарных системах «сталь–покрытие» на основетемпературного и концентрационного механизмов диффузии с учетом внутренних напряжений кристаллической решетки.

***Ключевые слова:***

концентрационный и температурный механизмы диффузии, бинарная система «сталь–покрытие», тантал, вольфрам, моделирование процесса массопереноса.

***Abstract:***

The work carried out the mass transfer simulation in a binary «steel–coating» systems on the basis of concentrational and temperature diffusion mechanisms, taking into account the internal stress of the crystal lattice.

***Keywords:***

concentrational and temperature diffusion mechanisms, binary systems «steel–coating», tantalum, tungsten, mass transfer simulation.

***Реферат***

Разработана модель массопереноса элементов защитного покрытия в матрицу, в которой помимо температурного и концентрационного механизмов диффузии учитываются внутренние напряжения, обусловленные длительными высокотемпературными воздействиями (до 900°С) на систему «сталь–покрытие». Результаты расчетов концентраций тантала и вольфрама по глубине бинарных систем позволяют сделать вывод о большей в 1,3 раза скорости диффузии вольфрама из покрытия в матрицу, что делает тантал более предпочтительным материалом для формирования покрытия с точки зрения его защитных свойств в условиях длительных высокотемпературных воздействий.

**Введение**

В различных отраслях промышленности широко используются защитные покрытия, повышающие эксплуатационные характеристики ответственных деталей, узлов и агрегатов. Одним из существенных факторов, влияющих на срок службы изделий, включающих детали с покрытием, являются процессы взаимной диффузии элементов покрытия и матрицы. Данные процессы непосредственно влияют на жаростойкость, коррозионную стойкость и износостойкость деталей, работающих при высокой температуре в агрессивных средах.

В авиационной промышленности формирование барьерных поверхностных слоев внутренних полостей лопаток газотурбинных двигателей производят посредством диффузионного насыщения тугоплавкими металлами (вольфрам, тантал, рений) и их карбидами [1, 2], в том числе, ионно-плазменными методами [3].

Покрытия из вольфрама используются для повышения срока службы узлов и агрегатов, функционирующих при высокотемпературных воздействиях в технологических установках производства водорода, установках очистки нефти от содержащейся в ней серы [4]. Беспористые покрытия на основе вольфрама и его карбидов коррозионно устойчивы в растворах сероводорода и неорганических кислот, что существенно повышает срок службы инструментов и ответственных узлов при их эксплуатации в экстремально тяжелых условиях абразивного, коррозионного и эрозионного износа. Повышение эксплуатационных характеристик при этом достигается благодаря уникальному сочетанию химической стойкости, твердости, вязкости, трещино- и ударостойкости защитных покрытий [5].

Таким образом, повышение ресурса и эксплуатационных характеристик изделий, функционирующих в условиях длительных высокотемпературных воздействий, посредством формирования защитных покрытий, в том числе с применением тугоплавких металлов, является актуальной проблемой современного материаловедения.

В статье предлагается способ расчета распределения концентрации элементов в системе «сталь–покрытие» при высоких градиентах температуры и внутренних напряжениях в кристаллической решетке матрицы, позволяющий проводить выбор оптимального материала покрытия из тугоплавких металлов с точки зрения их защитных свойств в условиях длительных высокотемпературных воздействий.

**Методика расчета массопереноса по концентрационному и температурному механизмам**

Для расчета вероятности отдельного атома покинуть свое место в кристаллической решетке используют аппроксимацию Дебая. С точки зрения термодинамики для успешного скачка атома необходима флуктуация энергии, равная Гибсовскому термодинамическому потенциалу активизации атома ().

 (1)

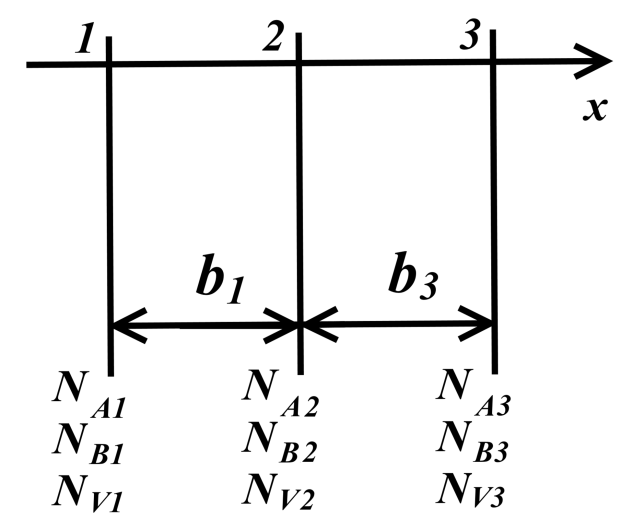
 (2)

где  – флуктуация энергии, необходимая для перемещения атома,  – вероятность его перемещения. Из выражения (2) для частоты прыжков атома выводится кинетическое уравнение диффузии по вакансионному механизму. При этом используется метод расчетов, предложенный ранее в исследовании [6], но в данной работе он дополнен учетом термонапряжений.

Рассмотрим три сечения плоскости кристаллической решетки, в которых расположены атомы. Эти плоскости перпендикулярны оси, вдоль которой происходит процесс диффузии атомов. Вдоль этой оси возникают градиенты концентраций компонентов сплава, градиент температуры, градиент концентрации вакансий и градиент внутренних напряжений. При этом расчет внутренних напряжений является дополнительным уточняющим фактором в представленной модели по сравнению с другими исследованиями. Допустим, что в результате действия внешней силы в образце изменяется параметр решетки. В случае возникновения механических напряжений параметры кристаллической решетки по глубине образца будут различаться.

На рисунке 1 приведена схема выбранных плоскостей с номерами 1, 2, 3. Число атомов компонентов А, В и вакансий V обозначены под каждой плоскостью, *b1 и b3* – расстояния между плоскостями.

Очевидно, число вакансий всегда меньше, чем число атомов. Следовательно, поток атомов определяется числом вакансий. Рассмотрим поток компонента А в направлении оси *х*. За поток примем изменение числа атомов компонента А в плоскости второй единичной площади в единицу времени.

Рис. 1 – Схема расположения атомных плоскостей

Это изменение связано с перескоками атомов из плоскости в плоскость. Число перескоков атомов компонента А из плоскости *i* в плоскость *j* определяется из выражения:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |
|  | (4) |

где  – доля атомов компонента А в плоскости *i*. Можно записать выражение для потока :

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

Концентрации в соседних плоскостях связаны между собой с точностью до членов первого порядка относительно малых величин разложением в ряд:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

Подставим (7) в (6), обозначив , в результате получим следующую формулу:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (7) |

Введем  с физическим смыслом средней вероятности прыжков в плоскость 2. Будем считать  функцией . Тогда:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (8) |

Подставим (9) в (8) получаем:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (9) |

На следующем этапе производим разложение в ряд параметр решетки, в этом случае в уравнение вводятся упругие постоянные Е – модуль Юнга и внутренние напряжения Р.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (10) |

Где 

Выражаем микропараметры через коэффициенты диффузии.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (11) |

и запишем уравнение Аррениуса: . Рассмотрим процесс взаимной диффузии двух компонентов.

В результате получаем следующие уравнение.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (12) |

Где  *–* концентрация атомов сорта А и B,  *–* энергия активации диффузии атомов сорта А и B, ,  *–* коэффициенты диффузии компонентов А и B,  *–* коэффициент взаимной диффузии, *P* *–* распределение внутренних напряжений, *Т* *–* температура, *к –* постоянная Больцмана.

Первое слагаемое отражает взаимную диффузию в бинарной системе по концентрационному механизму, второе слагаемое отражает термодиффузию под действием градиента температуры [7, 8]. Кроме того, в данной модели учтены внутренние напряжения в кристаллической решетке, вызванные внешним воздействием или неравномерным распределением температуры.

**Экспериментальная часть. Расчет распределения легирующих элементов после нагрева**

Для дальнейших расчетов перераспределения элементов в результате длительного нагрева воспользуемся уравнением (12), которое решалось численными методами. Для этого использовалась неявная конечно-разностная схема с расщеплением по физическим процессам [9]. Все использованные в расчетах коэффициенты диффузии (*D0*=1.2⋅10-4 м2⋅с-1 и *D0*=7,5⋅10-5 м2⋅с-1, *EA*=413 кДж/моль и *EA*=487 кДж/моль для для тантала и вольфрама соответственно) были получены в ходе экспериментов и представлены в соответствующих источниках [10].

Рассматриваемые легирующие элементы (вольфрам и тантал) являются «менее подвижными» (имеют больший коэффициент диффузии) по сравнению с железом. В соответствии с разработанной моделью и первоначальным распределением элементов (гетерогенная система с нанесенным покрытием) наблюдается поток легирующих элементов покрытия во внутренние слои матрицы, как по концентрационному механизму, так и по механизму термодиффузии. В концентрационном механизме направление диффузии очевидно, первоначально концентрация в области покрытия значительно выше, чем в матрице, и элемент покрытия диффундирует вглубь образца (рисунки 2 - 4).

D:\Конференции\16\Э_ОЕГ-16\1\Рис\1_W.tif

Рис. 2 – Распределение концентрации вольфрама по глубине образца при различных временах нагрева (900°С). Толщина покрытия 0,5 мкм

D:\Конференции\16\Э_ОЕГ-16\1\Рис\1_Ta.tifРис. 3 – Распределение концентрации тантала по глубине образца при различных временах нагрева (T=900°С). Толщина покрытия 0,5 мкм

Согласно механизму термодиффузии более подвижная примесь перемещается из области с более высокой температурой в область более низкой температурой. Поскольку перескоки атомов такой примеси более вероятны, поток этой примеси будет направлен против направления градиента температуры. В данном случае атомы железа из стали по механизму термодиффузии будут перемещаться к поверхности, тем самым концентрация легирующего элемента покрытия будет уменьшаться у поверхности и расти во внутренних слоях. Таким образом, концентрационный и термодиффузионный механизмы направлены в одну сторону. Под действием внутренних напряжений также происходит диффузия атомов вольфрама и тантала во внутренние слои матрицы.

D:\Конференции\16\Э_ОЕГ-16\1\Рис\Ta_W_correct.tif

Рис. 4 – Распределение концентрации вольфрама и тантала по глубине образца. Толщина покрытия 0,5 мкм. Температура 900°С. Время нагрева – 60 минут

Анализ концентрационных профилей показывает, что при нагреве бинарных систем «сталь–покрытие» до температуры 900 градусов по шкале Цельсия в течение 60 минут и одинаковой толщине покрытия концентрация атомов тантала на глубине до 1.25 микрометров изменяется в пределах от 0.39 до 0.21 атомных долей массы. Соответствующие значения концентрации атомов вольфрама варьируются в диапазоне от 0.32 до 0.20 атомных долей (ат.д.) массы. Различие концентраций атомов вольфрама (0.27 ат.д.) и тантала (0.34 ат.д.) на границе матрицы и покрытия (толщиной 0,5 микрометра) обусловлено скоростью диффузии их атомов при внешних высокотемпературных воздействиях.

**Выводы**

Основными механизмами массопереноса элементов покрытия при нагреве образцов до температуры 900°C является концентрационный механизм диффузии и термодиффузия по вакансионному механизму, обусловливающие интенсивный перенос элементов покрытия вглубь матрицы. В начальный момент времени диффузия протекает более интенсивно в связи с возникновением больших концентрационных градиентов на границе матрица и покрытия, на второй стадии процесса снижению скорости диффузии способствует убыль концентрации точечных дефектов и уменьшение концентрационных градиентов.

Результаты расчетов концентраций тантала и вольфрама по глубине бинарных систем позволяют сделать вывод о большей в 1,3 раза скорости диффузии вольфрама из покрытия в матрицу, что делает тантал более предпочтительным материалом для формирования покрытия с точки зрения его защитных свойств в условиях длительных высокотемпературных воздействий.

Литература

1. Галоян А.Г. Термодиффузионные процессы насыщения тугоплавкими элементами и углеродом поверхности внутренней полости лопаток турбины высокого давления ГТД из перспективных никелевых жаропрочных сплавов [Текст] / А.Г. Галоян, С.А. Мубояджян, Д.С. Кашин // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – № S5. – С. 45–55.
2. Мубояджян, С.А. Защита поверхности внутренней полости монокристаллических лопаток турбины ГТД из современных безуглеродистых жаропрочных сплавов [Текст] / С.А. Мубояджян, А.Г. Галоян // Авиационные материалы и технологии. – 2008. – № 3(8). –   
   С. 12–17.
3. Kablov, E.N. Ion-plasma protective coatings for gas-turbine engine blades [Text] / E.N. Kablov, S.A. Muboyadzhyan, S.A. Budinovskii, A.N. Lutsenko // Russian Metallurgy (Metally). – 2007. – № 5. – P. 364–372.
4. Лахоткин, Ю.В. Износостойкие противокоррозионные покрытия для экстремальных условий работы в нефтегазовой индустрии [Текст] / Ю.В. Лахоткин, В.П. Кузьмин, В.Л. Гончаров, В.В. Душик, Н.Г. Ануфриев, Ю.П. Топоров, Н.В. Рожанский // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 2. – С. 28–32.
5. Ji, W.–S. Effect of tungsten on the corrosion behavior of sulfuric acid-resistant steels for flue gas desulfurization system [Text] / W.–S. Ji, Y.–W. Jang, J.–G. Kim // Metals and Materials International. – 2011. –№ 17(3) –   
   P. 463–470.
6. Plotnikov, S.V. Degradation of austenitic steel 12X18H10T after electron beam impact [Text] / S.V. Plotnikov, N.K. Erdybaeva, E.O. Tleukenov // IOP Conference Series: Material Science and Engineering. – 2015. –№ 81. – P. 012013.
7. Blesman, A.I. Research of the thermal-tension condition and the elemental composition gradient changes of binary systems produced by combined ion-plasma method [Text] / A.I. Blesman, D.V. Postnikov, D.A. Polonyankin // IOP Conference Series: Material Science and Engineering. – 2015. –№ 81. – P. 012031.
8. Blesman, A.I. The influence of the high temperature annealing on the small impurities segregation in J24056 grain steel [Text] / A.I. Blesman, D.V. Postnikov, D.A. Polonyankin // Procedia Engineering. – 2015. – № 113. –   
   P. 413–417.
9. Пасконов, В.М. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена [Текст] / В.М. Пасконов, В.И. Полежанов, Л.А. Чудов. – М.: Наука, 1984. – 288 с.
10. Лариков, Л.Н. Диффузия в металлах и сплавах. Справочник. [Текст] / Л.Н. Лариков, В.И. Исайчев. – Киев: Наукова Думка, 1987. –   
    512 c.