

УДК 621.791.14

МАССОПЕРЕНОС В ВЫСОКОГРАДИЕНТНОМ ТЕПЛОВОМ ПОЛЕ ПРИ СВАРКЕ ТРЕНИЕМ И МОДИФИКАЦИИ ВЕРХНЕГО СЛОЯ

А. ГУРКА, Д. КОЦАНЬДА

Военно-техническая академия им. Я. Домбровского, Варшава, Польша

Оценены массоперенос в высокоградиентном тепловом поле, возникающем в микрообъеме материала при сварке трением FSW (Friction Stir Welding), и модификации верхнего слоя (Friction Stir Processing). Проанализирована упрощенная диффузионная система Fe–Cr с односторонними термодинамическими возбуждениями. Характер массопереноса определяет термодиффузия, что влияет на конечное распределение концентрации диффундирующего элемента в области трения. Химические потенциалы составляющих процесса вызывают некоторые фазовые изменения, что демонстрирует тройная система (Fe–C)–Cr. Приведены результаты анализа этих явлений. Верификация решений реализована на примере анализа адгезионного слоя хрома, нанесенного на матрицу из низколегированных сталей S235JR и S355. Использован смоделированный источник тепла в микрообъемах анализируемого узла трения в виде лазерного излучения.

Ключевые слова: сварка трением (FSW, SFP), массоперенос, термодиффузионная система (Fe–C)–Cr, концентрационная и термическая диффузия.

Для создания защитных антикоррозионных слоев на обычных конструкционных материалах использовали технологии FSP (Friction Stir Processing). Локальное высокоградиентное тепловое поле в узле трения моделировали лучем лазера, а поверхностный источник трассера (Cr) – тонкими адгезионными пленками. В качестве матрицы использовали низколегированные стали S235JR и S355J2 с химическим складом, соответствующим нормативу PN-EN 10025:2002.

В предлагаемой бинарной модели узла трения свойства создаваемых слоев Fe–Cr такие же, как диффузионных. Для стальной матрицы, при предполагаемой температуре сваривания FSP около 1000°C, реализуются процессы, характерные для сложных диффузионных систем и определяемые концентрационным составом матрицы. Сильное сходство углерода с хромом определяет перенос массы в слое [1–3], на что однозначно указывают процессы в микрообъемах узла трения. Поэтому можно предположить, что активный суммарный потенциал химических составляющих существенно повлияет на структуру этого слоя. Кроме того, учитывая особенности процесса сварки трением, т. е. инициированный в микрообъемах существенный градиент температуры, маленькую область фазовых перемен (около 1...5 μm), а также очень короткое время процесса, необходимо принимать во внимание неблагоприятные условия для обеспечения структурной однородности микрослоев в узле трения. Поэтому для предсказания вероятной концентрации состава создаваемого антикоррозионного слоя в моделируемой системе нужно изучить поведение отдельных компонентов процесса.

Массоперенос в микрообъемах моделируемого узла сухого трения. Взаимодействие лазерного луча с материалами определяют тепловые эффекты. В создаваемом тепловом поле существует значительный градиент температуры. При использовании больших плотностей мощности это может привести к поверхност-

ному расплавлению материала в ограниченной области действия лазерного луча. Кроме того, процесс реализуется за короткий промежуток времени, поэтому создаются благоприятные условия для наблюдения диффузионных процессов в микрообъемах, где наряду с типовым возбуждением или градиентом концентрации присутствует градиент температуры [4, 5]. Следовательно, можно предположить, что при нагревании лазером слоя хрома на стальной матрице массоперенос в слое и на границе с матрицей будет реализован путем типичных диффузионных изменений, происходящих в высокоградиентном тепловом поле. Это является базовой гипотезой при моделировании узла сухого трения при сваривании FSP.

В связи с особенностью исследования внимание сосредоточили на теоретическом аспекте проблемы, т. е. на аналитической оценке процессов в микрообъемах узлов трения. Как базовые элементы диффузионной системы приняли сталь и адгезионные пленки хрома. Процесс инициировал соответственно сформированный луч лазера CO_2 мощностью 1,2 kW. Случайный поток массы был слиянием потоков от несвязанных реакций, вызванных концентрационными и температурными возбуждениями [4]. В состоянии граничного термодинамического равновесия этот поток обуславливает характерные распределения концентрации в результате взаимодействия или дифференцирования несвязанных составляющих. Для предлагаемой бинарной диффузионной системы одно из этих состояний можно предсказать с помощью уравнения [1], которое основывается на графическом решении уравнения Гиббса–Духемма (Gibbs–Duhem) и описывает активность трассера в области диффузионных изменений:

$$\ln(A) = \omega(T) \cdot \left[N^m - \frac{m}{m-1} \cdot N^{(m-1)} + \frac{1}{m-1} \right] + \ln(N), \quad (1)$$

где $\omega(T) = \alpha/T + \beta$ – активность трассера в функции температуры; α, β – постоянные, зависящие от типа материала, трассера и диффузионной матрицы; T – температура в данной точке системы; $A = N/N_0$ – активность насыщаемого элемента; N – мольная концентрация элемента, диффундирующего в раствор, в функции времени процесса, т.е. для $\alpha < 1$, N_0 – мольная концентрация элемента, диффундирующего в раствор в момент непродолжительного термодинамического равновесия, т. е. для $\alpha \approx 1$; m – показатель степени графической аппроксимации.

Состояние термического равновесия в произвольной диффузионной системе описывает коэффициент активности элемента трассера в каждой точке анализируемого поля. При граничном равновесии активности трассера $\alpha \approx 1$. Таким образом, характер распределения концентрации любого трассера в состоянии термодинамического равновесия можно оценить так:

$$N_0 = \beta_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot N_1 / T), \quad (2)$$

где $\beta_0 = \exp(-\beta \cdot N_1)$, $N_1 = N^m - \frac{m}{m-1} \cdot N^{(m-1)} + \frac{1}{m-1}$. Таким образом, в случае

теплового поля с односторонним градиентом концентрации массы и температуры мгновенные распределения концентрации будут максимальные. Они перемещаются во времени в направлении отрицательного градиента температуры, когда параметр α , присутствующий в функции $\omega(T)$, будет меньше нуля. Температурная функция для углерода в системе Fe–C в интервале 1000...1450°C выглядит так [1]:

$$\omega(T) = -3350/T - 0,04. \quad (3)$$

Подобная ситуация для хрома и железа [3, 4], меди и никеля [2, 6], углерода и сплава Fe–Cr [6, 7] и т. д. (рис. 1).

В анализируемой модели, когда нагревается поверхностный слой хрома, нанесенный на стальную матрицу, на границе раздела Cr–Fe массоперенос в направлении матрицы будет соответствовать варианту на рис. 1*b*, а из матрицы к слою – варианту на рис. 1*d*. Варианты на рис. 1*a* и *c* приведены для сравнения.

Здесь массоперенос в обоих направлениях может привести к определенным фазовым изменениям. При переносе хрома к матрице градиент температуры способствует этому процессу. Однако при наличии хромового покрытия перенос железа и углерода будет замедляться. Распределение концентрации в небольшом диффузионном объеме хрома, железа и углерода из железной матрицы к слою хрома может привести к зарождению карбидных включений.

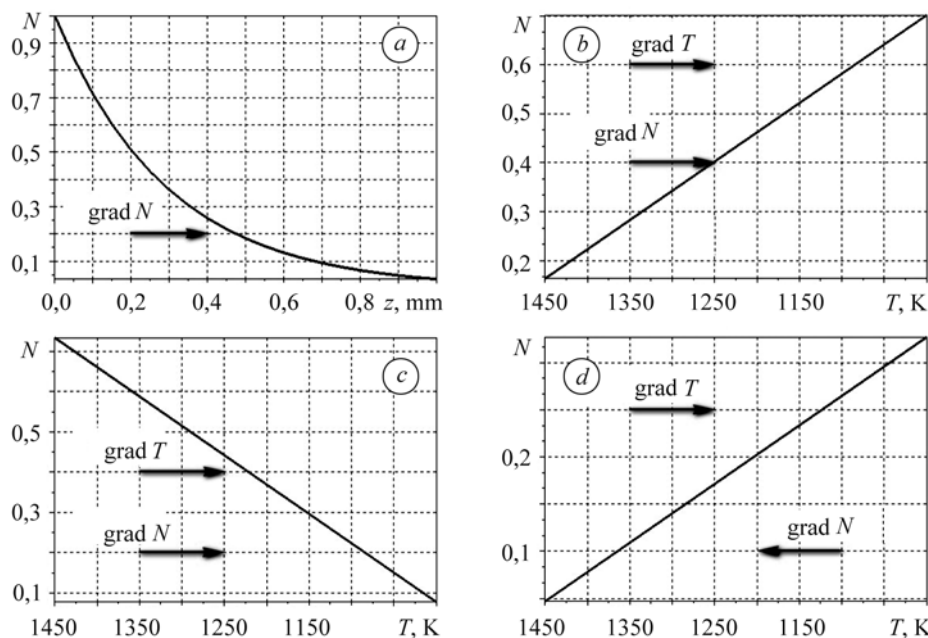


Рис. 1. Распределение граничного количества трассера во время его концентрационной диффузии при постоянной температуре (а) и термодиффузии (b–d) с односторонними (b, c) и противоположными (d) градиентами температуры T и концентрации N : $b, d - \alpha < 0$; $c - \alpha < 0$.

Fig. 1. Critical tracer concentration distributions during its concentration diffusion at constant temperature (a) and thermidiffusion (b–d) with unidirectional (b, c) and opposite (d) gradients of temperature T and concentration N : $b, d - \alpha < 0$; $c - \alpha < 0$.

Для более глубокого изучения диффузионных явлений, реализованных в температурном поле, необходимо аналитически определить форму линии распределения насыщающего элемента одновременно в промежуточном и “замороженном” относительно термодинамического равновесия состояниях. Корреляционный характер термического и концентрационного массопереносов в открытых диффузионных системах позволяет ввести в аналитическое описание параметр, определяемый коэффициентом Сорета (Soret) [2, 4] и оценивающий максимальное изменение распределения составляющих раствора, которое можно достичь термодиффузией. Распределение концентрации насыщающего элемента (из пленки) вдоль линии максимальных температур поля в модели полубесконечного тела описывает выражение [2]

$$c(z, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \cdot \exp\left[-\frac{(z + D \cdot h \cdot t)^2}{4 \cdot D \cdot t}\right] + \frac{Q \cdot h}{2} \cdot \exp(-h \cdot z) \cdot \operatorname{erfc}\left[\frac{z - D \cdot h \cdot t}{\sqrt{2 \cdot D \cdot t}}\right], \quad (4)$$

где $Q = c_0 \cdot d$, $h = s \cdot g$; здесь $c(z, t)$ – относительная весовая концентрация трассера в функции глубины слоя z и времени t ; s – коэффициент Сорета, постоянный для узкого диапазона температур; g – градиент температуры, постоянный для узкого диапазона температур; c_0 – относительная весовая концентрация элемента в диффузионном источнике; d – толщина слоя источника насыщающего элемента.

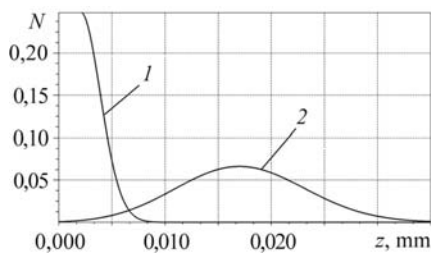


Рис. 2. Распределение концентрации трассера при диффузии в согласованных направлениях термодинамического возбуждения при постоянной температуре [3]: 1 – концентрационная диффузия; 2 – термодиффузия.

Fig. 2. Distribution of the tracer concentration for diffusion characterized by identical directions of thermodynamical excitation at constant temperature [3]: 1 – concentration diffusion; 2 – thermal diffusion.

слой источника насыщающего элемента толщиной 0,01 и 0,02 mm. Распределение концентрации насыщающего элемента описывали в соответствии с зависимостью (4), когда время реализации диффузии в квазистационарных тепловых условиях превышает общее время растворения источника насыщающего элемента [3, 6].

Верификационные исследования. Эксперимент реализовали таким образом, чтобы время облучения лазером превышало граничное, но одновременно было короче (сравнимое), чем время существования определенных тепловых условий в микрообъемах анализируемого узла трения. Использовали многорежимный лазер CO₂ мощностью 1,2 kW с системой формирования лазерного пучка, обеспечивающей максимальную среднюю фокусированность мощности порядка 10^5 V/cm². Скорости перемещения пучка выбирали, учитывая максимальную температуру иницированного теплового поля. Существенно то, что температура не могла превышать температуру плавления матрицы и должна быть ниже, чем температура линии солидус для этих сталей, т. е. около 1035°C. С другой стороны, на границе раздела слоя диффузионного источника и матрицы необходимо обеспечить температуру около 900...1000°C, характерную для сухого трения [8, 9]. Эти условия одновременно коррелируют со временем реализации процесса в модели узла трения, предложенной ранее [9].

Граничное время реализации процесса определяли по геометрическим и скоростным параметрам модели. Значения базовых параметров иницированного теплового поля в результате трения таковы: время реализации процесса $6 \cdot 10^{-3} \dots 6 \cdot 10^{-2}$ s; максимальная температура на границе слоя хрома с материалом матрицы 900...1000°C; скорость нагревания в области формирования слоев толщиной порядка 0,2...0,5 mm на уровне $10^3 \dots 10^4$ °C/s.

Для температуры около 1000°C принято [7], что коэффициент диффузии D хрома к железу $2,68 \cdot 10^{-12}$ cm²/s, железа к хрому $2,14 \cdot 10^{-18}$ cm²/s, углерода к железу $9 \cdot 10^{-7}$ cm²/s и углерода к хрому $7,75 \cdot 10^{-9}$ cm²/s. Диффузию углерода с матрицы учитывали из-за его большей растворимости в железе в присутствии хрома. Дифференцированная скорость диффузии углерода в хром и железо однозначно отражает перемещение массы на границе раздела Cr-Fe [4]. Установлено [4], что при термодинамическом возбуждении коэффициент термодиффузии хрома в железе

Приближенным сравнением распределения концентрации трассера (рис. 2) для концентрационной и термической диффузии в одностороннем направлении термодинамического возбуждения выявлено, что скорость массопереноса значительно выше в термодиффузионной модели. Например, при концентрационной диффузии ($h = 0$) насыщающего элемента, которым является хром, с пленки толщиной 0,01 mm в течение 0,01 s количество элемента, принимающего участие в переносе, не превышает 24% от использованной массы источника. При одинаковых условиях нагревания для толщины пленки порядка 0,02 mm это значение не превышает 2% от общей массы.

В аналогических условиях, но при градиенте T порядка $1,5 \cdot 10^4$ deg/cm, который характерный для микрообъемов трения, в массопереносе участвует уже целый

$D_{T(Cr)}$ может достигать порядка $4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Сравнивая это значение со значениями в состоянии стабильности $D_{(Cr)} = 2,68 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ [7] и для жидкого состояния $0,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ [7], можем утверждать, что в описанном ранее [2–4] способе инициации диффузионного процесса скорость массопереноса определяет термическое возбуждение. Анализ линии распределения концентраций для разного времени реализации процесса выявил, что эти распределения соответствуют линии концентрации в типовых процессах термодиффузионного массопереноса [2, 4].

Высокая средняя концентрация хрома и углерода в таких слоях, учитывая короткое время реализации процесса FSP, позволяет утверждать, что на границе раздела слоя хрома и углеродистой стали будут образовываться, в первую очередь, сложные углеродные структуры (Fe–Cr)–C как результат переноса хрома к матрице и углерода с матрицы к слою хрома (рис. 3).

В моделированном процессе создания диффузионных соединений на границе слой хрома–стальная матрица, с учетом скорости термодиффузионного массопереноса, можно выделить два этапа. Первый – термодиффузионный перенос хрома к матрице, второй – термодинамическое замедление переноса железа и углерода в слой хрома (рис. 4).

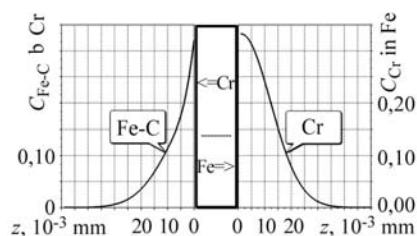


Рис. 3. Теоретическая линия распределения концентрации хрома в стальной матрице, а также железа и углерода в слое хрома на границе раздела для моделированного узла трения.

Fig. 3. Theoretical line of the chromium concentration distribution in a steel base as well as the distribution of iron and carbon in a chromium layer at the interface for the friction pair modelling.

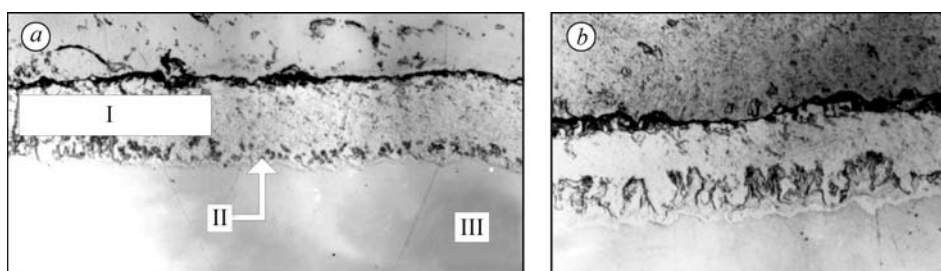


Рис. 4. Структура создаваемого слоя хрома на матрице углеродистой стали на начальной стадии (a) и во время создания диффузионного соединения (b): I – слой хрома; II – граница раздела; III – стальная матрица.

Fig. 4. The structure of a chromium layer formed on a carbon steel substrate at the initial stage (a) and during formation of a diffusion component (b): I – chromium layer; II – interface; III – steel substrate.

Концентрация хрома, углерода и железа на границе раздела слой Cr–стальная матрица (рис. 4) способствует зарождению карбидов. С увеличением времени процесс активизируется из-за сильного сходства углерода и хрома. Для моделированного узла трения FSP это явление негативное в связи с ожидаемым увеличением как коррозионного сопротивления этих слоев, так и их усталостной прочности. Когда в процессе FSP пленка хрома сформируется с участием углеродсодержащих соединений, тогда доставка углерода, как эффект терморазложения этих соединений, многократно ускорится путем термодиффузионного переноса в слой. В итоге это усилит негативные проявления такого процесса.

ВЫВОДЫ

На основании предварительного анализа массопереноса в микрообъемах узлов трения можно утверждать, что лазерная модель этого процесса, в котором от-

существует гидродинамический массоперенос, а только насыщение поверхностных слоев материала другими элементами, отвечает правилам диффузии и верно отображает процесс создания слоев в FSP. Слои, сформированные с учетом приведенных условий, однородные и диффузионно соединены с матрицей. При их создании определяющее значение имеют скорости нагревания и охлаждения, поскольку это влияет на градиент температуры в иницированном тепловом поле, а следовательно, на скорость миграции насыщающего элемента (трассера) в матрице [2–4].

Таким образом, в случае перекрывающихся градиентов температуры и концентрации хрома его распределение в стальной матрице отображает доминирующий термодиффузионный характер массопереноса в высокоградиентном тепловом поле в микрообъемах моделированного узла трения. Углерод, диффундирующий как с матрицы, так и с поверхности слоя, является негативным элементом процесса FSP и сварки трением, особенно для защитных слоев хрома. Поэтому, создавая антикоррозионные слои на стандартных стальных матрицах с использованием техники FSP, нужно прежде всего проанализировать диффузионные потоки в создаваемом слое, а лишь потом – условия зарождения диффузионных связей.

РЕЗЮМЕ. Проаналізовано масоперенос у високоградієнтному полі, ініційованому в мікрооб'ємі матеріалу впродовж зварювання тертям, і модифікації верхнього шару. Оцінювали спрощену дифузійну систему Fe–Cr з односторонніми термодинамічними збудженнями. Характер масопереносу визначає термодифузія, що впливає на кінцевий розподіл концентрації дифундувального елемента в області тертя. Хімічні потенціали складників процесу спричиняють певні фазові зміни, що демонструє трійна система (Fe–C)–Cr. Подані результати аналізу цих явищ. Верифікація наведених рішень реалізована на прикладі адгезійного шару хрому, нанесеного на матрицю з низьколегованих вуглецевих сталей. Використано змодельоване джерело тепла у мікрооб'ємах аналізованого вузла тертя у виді лазерного випромінювання.

SUMMARY. A mass transport in a high-gradient thermal field initiated in a micro-volume of the material subjected to friction stir welding (FSW) as well as the modification of the surface layer of the component with the use of the FSP (Friction Stir Process) technology is analysed. A simplified Fe–Cr diffusion system with a unidirectional character of thermodynamic excitation in a structural material is evaluated. The mass transport character is determined by thermodiffusion, which affects the resultant distribution of the diffusing component concentration in the friction area. The chemical potentials of the process components in such a field cause specific phase transitions. It is particularly noticeable in ternary (Fe–C)–Cr systems. The analysis of the above mentioned phenomena is given. Verification of the presented considerations is done for adhesive chromium coatings on S235JR and S355J2 low-alloyed steels. The modelled laser radiation source is used, which serves as a heat initiator in the micro-volumes of the friction pair being analyzed.

1. *Krupkowski A.* Podstawowe zagadnienia teorii procesów metalurgicznych. – Warszawa, Kraków: Wyd. PWN, 1974. – S. 55.
2. *Buda M. J.* Badania wpływu gradientu temperatury na migrację składników układu w stanie stałym // *Dodatek do Biul. W. A. T.* 1 (329)/80.
3. *Recommended Practice DNV-RP-F101.* Corroded Pipelines. – Norway: Det Norsk Veritas, 2004. – 42 p.
4. *Górka A.* Laserowe nasycanie dyfuzyjne żelaza węglem i chromem // *Biul. W. A. T.* – 1993. – 9. – S. 89.
5. *Дубинин Т. Н.* Диффузионное хромирование сплавов. – М.: Машиностроение, 1964. – С. 36.
6. *Benesch P., Janowski J., Mamro K.* Metalurgia żelaza. Podstawy fizykochemiczne procesów // *Wyd. Śląsk.* – 1979.
7. *Mrowec S.* Teoria dyfuzji w stanie stałym. Wybrane zagadnienia – Warszawa: Wyd. PWN, 1989.
8. *Górka A., Moszczyński A.* Transport masy w obszarze laserowej inicjacji cieplnej // *Biulet. W. A. T.* – 1989. – 5.
9. *Structural steels surface modification by mechanical pulse treatment for corrosion protection and wear resistance / H. M. Nykyforchyn, V. I. Kyryliv, Dz. V. Slobodjan, Ju. M. Koval // Elsevier, Surface & Coatings Technology.* – 1998. – **100–101.** – P. 125–127.

Получено 15.01.2011