



Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)







Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Определение эффективного коэффициента диффузии вакансий в ультрадисперсном электролитическом железе и его влияние на режимы термической обработки

Анатолий Венедиктов ^{a, *}, Виктор Овсянников ^b, Николай Венедиктов ^c

Тюменский индустриальный университет, ул. Володарского, 38, г. Тюмень, 625000, Россия

^a  <https://orcid.org/0000-0002-6899-4297>,  annattoliy@gmail.com, ^b  <https://orcid.org/0000-0002-7193-7197>,  vik9800@mail.ru,
^c  <https://orcid.org/0000-0001-6175-7312>,  venediktovan@tyuiu.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 620.22

История статьи:

Поступила: 18 июня 2019
 Рецензирование: 05 июля 2019
 Принята к печати: 15 июля 2019
 Доступно онлайн: 15 сентября 2019

Ключевые слова:

Электролитическое железо
 Ультрадисперсные покрытия
 Диффузия
 Коэффициент диффузии
 Отжиг
 Старение
 Межзеренная диффузия
 Вакансии
 Дислокации
 Гальванические покрытия

АННОТАЦИЯ

Введение. Электролитическое железнение широко применяется для повышения износостойкости и твердости поверхности, а также для восстановления изношенных деталей машин, однако свойства гальванических покрытий в ходе эксплуатации могут изменяться, и даже длительное старение не приводит к стабилизации свойств. Сокращение времени стабилизации достигается термической обработкой, расчет режимов которой для ультрадисперсных покрытий целесообразно проводить, основываясь на законах диффузии точечных дефектов. **Цель работы.** Рассчитать эффективный коэффициент диффузии, учитывающий зернограничную диффузию в ультрадисперсном электролитическом железе и на основании его найти режимы термической обработки, необходимые для стабилизации свойств покрытий. **Методы исследования.** Применялись: растровая и просвечивающая электронная микроскопия – для изучения зеренной структуры и межзеренных границ; термодинамические расчеты – для нахождения коэффициентов диффузии; программа *Comsol Multiphysics* – для определения температуры и времени, необходимых для стабилизации свойств железа. **Результаты и обсуждения.** Получено выражение для определения коэффициента эффективной диффузии для электролитического ультрадисперсного железа, учитывающее влияние межзеренных границ. Термодинамические расчеты показали, что по сравнению с объемным эффективным коэффициентом диффузии может быть на два порядка выше и во многом определяется размером зерна. Методом микроструктурного анализа установлены режимы получения ультрадисперсного покрытия с большой долей межзеренных границ и экспериментально подтверждено, что вклад зернограничной диффузии имеет смысл учитывать при размерах зерен менее 100 нм, которые соответствуют жестким режимам осаждения покрытий. Компьютерное моделирование показало, что температура отжига ультрадисперсных железных покрытий может быть снижена на 50 °С по сравнению с ранее известными данными.

Для цитирования: Венедиктов А.Н., Овсянников В.Е., Венедиктов Н.Л. Определение эффективного коэффициента диффузии вакансий в ультрадисперсном электролитическом железе и его влияние на режимы термической обработки // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2019. – Т. 21, № 3. – С. 106–114. – DOI:10.17212/1994-6309-2019-21.3-106-114.

Введение

Электролитическое железнение широко применяется для повышения износостойкости и твердости поверхности, а также для восстановления изношенных деталей машин.

Вместе с тем известно, что свойства гальванических покрытий в ходе эксплуатации могут

изменяться и оказывать влияние на работоспособность всего изделия.

В работах [1, 2] показано, что изменение свойств при старении электроосажденного железа обусловлено миграционными процессами вакансий [3], избыточная концентрация которых фиксируется после электроосаждения [4, 5].

В то же время старение даже в течение 3000 ч не приводит к стабилизации свойств [6]. Сокращение времени стабилизации свойств до приемлемого на практике достигается отжигом при температурах, обеспечивающих протекание диффузионных процессов [7]. Последние, в

*Адрес для переписки

Венедиктов Анатолий Николаевич, к.т.н., доцент
 Тюменский индустриальный университет,
 ул. Володарского, 38,
 625000, г. Тюмень, Россия
 Тел.: +7 (904) 490-29-20, e-mail: annattoliy@gmail.com

свою очередь, существенным образом определяют эксплуатационные свойства покрытий.

В работе [8] выполнены термодинамические расчеты, позволяющие назначить режимы термообработки, но они сделаны с тем допущением, что покрытие после ее получения имеет однородную дислокационную структуру, а коэффициент диффузии не зависит от структурных особенностей и имеет одинаковое значение по всему объему. Тем не менее полученные режимы хорошо себя зарекомендовали применительно к однослойным покрытиям из чистых металлов с относительно крупным размером зерна.

Вместе с тем на практике часто используются двух- и многослойные электролитические покрытия, а также неоднородные покрытия, полученные на нестационарных режимах электролиза. Кроме того, стремясь получить покрытия с улучшенными механическими свойствами, осаждают ультрадисперсные покрытия, характеризующиеся очень малым размером зерна.

Особое влияние в ультрадисперсных покрытиях имеет диффузия, сосредоточенная в узких зонах на границах зерен с различной кристаллографической ориентацией [10, 11, 12], диффузионный перенос по которым протекает значительно быстрее, чем в объеме кристалла [5, 13, 14].

Известно, что в электроосажденных металлах с высокодисперсной структурой проявляется размерный эффект, характеризующийся резким увеличением концентрации вакансий [9], активно участвующих в процессах диффузии в послеэлектролизный период.

Расчет режимов термообработки, напрямую связанных с диффузией, для ультрадисперсных покрытий целесообразно проводить численными методами с использованием компьютерных программ, основываясь на законах диффузии точечных дефектов.

В этом случае становится актуальным вопрос нахождения эффективного коэффициента диффузии вакансий, учитывающего зеренную структуру покрытия.

В настоящей работе сделана попытка найти эффективный коэффициент диффузии для ультрадисперсного железного покрытия, полученного электролитически, и показана его зависимость от режимов осаждения. На основании полученных значений предложены режимы отжига.

Методика исследований

В качестве объекта исследования были выбраны электролитические покрытия железом как одни из наиболее распространенных в промышленности. Условия получения серий образцов, характеризующихся различными режимами осаждения, и методика испытаний были аналогичны описанным в работе [1]. Получали по четыре образца на каждом режиме. В качестве параметра комплексной оценки режимов электроосаждения принимали отношение E/E_{lim} , где E_{lim} – перенапряжение катода, соответствующее предельной плотности тока (i_{lim}). Все режимы осаждения железа условно разделили на мягкие – при $E < 0,33E_{lim}$, жесткие – при $E > 0,66E_{lim}$, средние – при $E = (0,33 - 0,66)E_{lim}$.

Размер зерна и микроструктуру изучали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL 6008A, готовя шлифы вдоль и поперек направления роста покрытия.

Для выявления субзеренной и ячеистой структуры использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100 с применением метода прямого просвечивания тонких металлических фольг. С этой целью покрытие отделяли от подложки химическим травлением последней.

Эффективный коэффициент диффузии вакансий находили, основываясь на законах термодинамики и ряде экспериментальных данных.

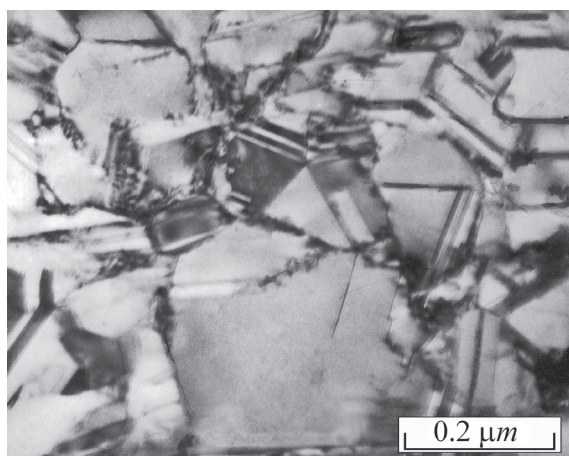
Для расчета температурно-временных параметров стабилизирующего отжига на основе полученных данных использовали программу *Comsol Multiphysics*. Расчетная модель представляла собой однородный слой железа на поверхности подложки. Решение задачи выполняли в двумерной постановке.

Все полученные данные подвергали статистической обработке с использованием программы *Mathematica* 12.

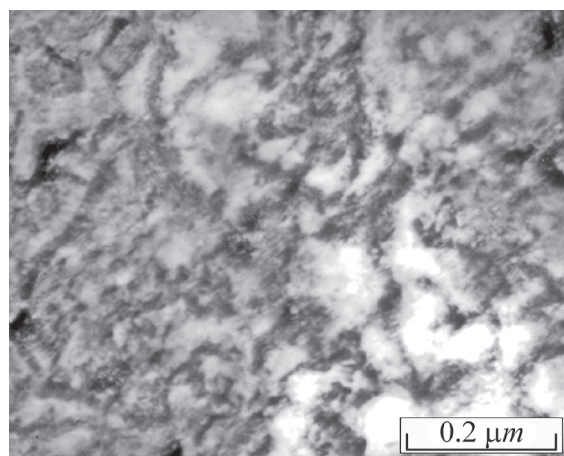
Результаты и их обсуждение

Определение размера зерна

Были получены микрофотографии структур электролитического железа, осажденного на разных режимах: на средних – при $E/E_{lim} = 0,65$ (рис. 1, а) и жестких – при $E/E_{lim} = 0,75$ (рис. 1, б). По полученным фотографиям проведены изме-



a



б

Рис. 1. Субзеренная (а) и ячеистая (б) структура электроосажденного железа

Fig. 1. Subgrain (a) and cellular (б) structure of electrodeposited iron

рения размеров зерна, результаты которых показаны на рис. 2.

Условный переход субзеренной структуры в ячеистую на графике изображен пунктирной линией.

Как видно из графика, железо имеет субзеренную структуру при осаждении на мягких и средних режимах. При перенапряжениях катода в диапазоне $(0,6 \dots 0,7)E_{lim}$ происходит изменение субзеренной структуры в ячеистую.

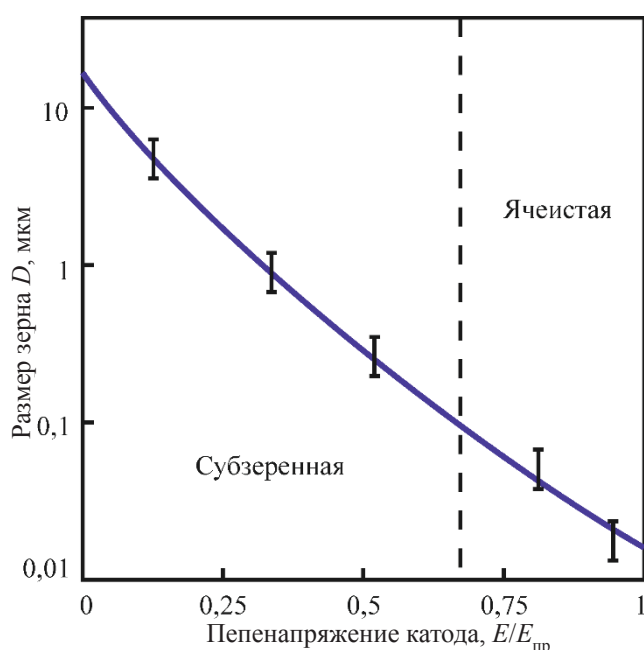


Рис. 2. Зависимость размера зерна электроосажденного железа от режимов осаждения

Fig. 2. Dependence of the grain size of electrodeposited iron on the deposition conditions

Характерной особенностью ячеистой структуры является наличие областей с низкой плотностью дислокаций, размеры которых не превышают 1 мкм, разделенными широкими границами, состоящими из дислокационных сплетений.

Полученные данные говорят о том, что значительная часть промышленно получаемых покрытий имеет ультрадисперсную структуру, где велика доля межзеренных границ.

Определение эффективного коэффициента диффузии

Для вычисления коэффициента диффузии вдоль ядра зернограницной дислокации использовали формулу

$$D = \frac{\Delta^2}{2} \nu, \quad (1)$$

где ν – частота диффузионного скачка; Δ – длина диффузионного скачка.

Величина Δ зависит от конкретного механизма смещения атомов [15]. Коэффициент $1/2$ говорит о линейном характере диффузии вдоль дислокации.

Частота диффузионных скачков связана с температурой соотношением

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_{mig}}{kT}\right), \quad (2)$$

где E_{mig} – энергия миграции вакансии; ν_0 примем равным 10^{13} Гц.

Известно, что энергия миграции вакансий по межзеренным границам для металлов с ОЦК-

решеткой примерно на 40...50 % ниже, чем в объеме кристалла и зависит от угла разориентировки [16]. Энергия миграции вакансий в объеме кристалла железа, по свидетельству различных источников, составляет около 1,28 эВ [15, 17, 18].

Коэффициент диффузии вакансий выражается через коэффициент диффузии дефектов (1) следующим образом:

$$D_{vac} = DC_{eq}^{gb} f, \quad (3)$$

где C_{eq}^{gb} – равновесная концентрация вакансий в окрестности ядра зернограницной дислокации; f – коэффициент корреляции.

Фактор корреляции описывается формулой [19]

$$f = \frac{1 + \langle \cos(\Theta) \rangle}{1 - \langle \cos(\Theta) \rangle} \approx \frac{1 - 1/z}{1 + 1/z}, \quad (4)$$

где Θ – угол между направлениями предыдущего и последующего прыжков; z – число ближайших атомов, с которыми дефект может поменяться местами. Угловые скобки показывают среднее значение по всем возможным скачкам. Известные модели дают для вакансионного механизма z , равное 4–5, для границ с различной разориентировкой [16], откуда значение f примем равным 6,5.

Равновесная концентрация дефектов в объеме кристалла находится по формуле

$$C_{eq} = \exp\left(-\frac{E_{form}}{kT}\right), \quad (5)$$

где E_{form} – энергия образования дефекта.

Наиболее точные оценки, проведенные с помощью молекулярно-динамических расчетов [17], определили энергию образования вакансии в железе $E = 1,72$ эВ.

Учитывая, что диффузии подвержены исключительно атомы, находящиеся вблизи ядер дислокаций, выражение (5) примет вид

$$C_{eq}^{gb} = \exp\left(-\frac{E_{form}}{kT}\right) \frac{N_{dif}}{N}. \quad (6)$$

Здесь N_{dif} – число атомов, участвующих в диффузии; N – общее число атомов на границе зерен.

Отношение N_{dif}/N показывает концентрацию атомов на межзеренной границе, участвующих в диффузии. Отношение имеет различное зна-

чение для высоко- и малоугловых границ. По теоретическим оценкам [16] для вакансий оно может составлять от 7 до 60 %.

С учетом полученных выражений (1), (3) и (6) можем выразить коэффициент диффузии для вакансий вдоль межзеренной границы:

$$D_{gb} = D \exp\left(-\frac{E_{form}}{kT}\right) \frac{N_{dif}}{N} f. \quad (7)$$

В зависимости от кинетического режима диффузии, геометрии зерен и межзеренных границ существуют различные модели для оценки эффективного коэффициента диффузии. Их обобщенная классификация приведена в работах [20, 21].

Для грубой оценки можно использовать выражение, предложенное в [22]:

$$D_{eff}^{vac} = gD_{gb} + (1 - g)D_{bulk}, \quad (8)$$

где D_{bulk} – коэффициент диффузии вакансий в объеме кристалла; D_{gb} – коэффициент диффузии вакансий вдоль межзеренных границ. Объемная доля границ во всем кристалле $g \approx \delta / R$, где R – размер зерна, а δ – толщина межзеренной границы.

Однако согласно [23] выражение (8) хорошо описывает диффузию в поликристаллах с пластинчатой формой зерен, размеры которых преобладают по двум координатным осям. При сферической форме кристаллов лучше подходит формула Максвелла–Гарнетта [21, 24]:

$$D_{eff}^{vac} = D_{gb} \frac{(3 - 2g)D_{bulk} + 2gD_{gb}}{(3 - g)D_{gb} + gD_{bulk}}. \quad (9)$$

Электролитические покрытия могут осаждаться как с пластинчатым, так и с округлым зерном, но для ультрадисперсных покрытий отличия пластинчатой формы от сферической становятся практически незаметны. Исходя из этих соображений дальнейшие вычисления проведены на основании формулы (9).

С применением формулы (9) была проведена оценка эффективного коэффициента диффузии вакансий в поликристаллическом материале (рис. 3). При расчетах было сделано допущение, что все границы имеют одинаковую структуру, а их толщина принималась равной 1 нм.

Границы области с наиболее часто встречающимися в литературе значениями объемной

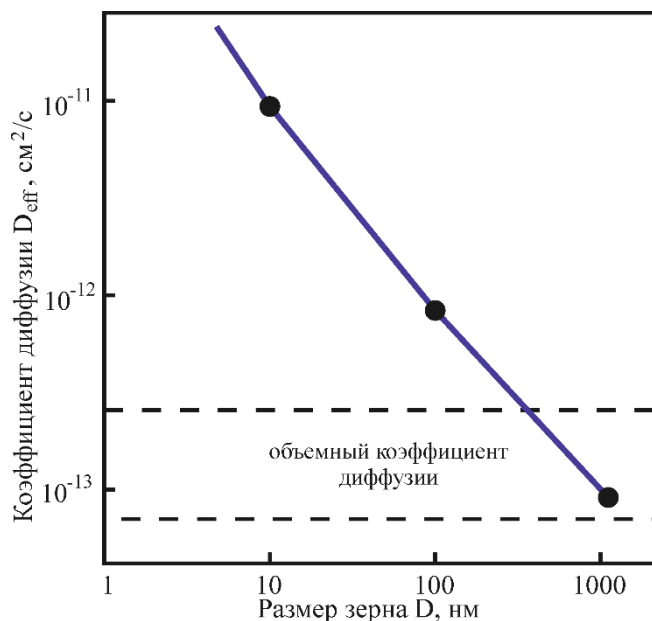


Рис. 3. Зависимость эффективного коэффициента диффузии электролитического железа от размера зерна при температуре $0,5T_{пл}$

Fig. 3. Dependence of the effective diffusion coefficient of electrolytic iron on the size of the grain at a temperature of $0,5T_{melt}$

диффузии для железа показаны на рисунке пунктирными линиями [14, 15, 18].

Из графика видно, что размер зерен существенно влияет на эффективный коэффициент диффузии в электролитическом железе, который становится на порядок больше объемного коэффициента при размере зерна около 100 нм, что часто встречается в ультрадисперсных покрытиях, осажденных на жестких режимах (рис. 2), и на два порядка выше при ячеистой структуре с размерами бездислакционных областей порядка 10 нм.

Вместе с тем эффективный коэффициент диффузии при размере зерна более 1 мкм по порядку величины равен объемному. Отсюда следует, что зернограничная диффузия не играет существенной роли при старении железа, осажденного на мягких режимах ($E < 0,33E_{lim}$).

Режимы стабилизирующего отжига

Пользуясь найденными значениями эффективного коэффициента диффузии, с помощью программы *Comsol Multiphysics* были найдены временные параметры стабилизирующего отжига для железных покрытий толщиной 1 мм.

Начальная концентрация вакансий в покрытии принималась равной $5 \cdot 10^{-3}$. Согласно работам [18, 25] это соответствует жестким режимам электроосаждения ($E > 0,66E_{lim}$).

Температурно-временные режимы стабилизирующего отжига для трех температур приведены на рис. 4. В каждом случае добивались падения концентрации вакансий до значений, когда они перестают существенно влиять на изменения свойств покрытий [13, 26]. Там же отражены теоретические расчеты, полученные ранее (рис. 4, поз. 1), не учитывающие особенностей мелкокристаллического строения, а также данные, полученные в работе [27] (рис. 4, поз. 2).

Из графика видно, что полученные температуры отжига (рис. 4, поз. 3) в среднем на 50 °C ниже найденных ранее [8]. Это подтверждает значительное влияние межзеренных границ на процессы, происходящие при отжиге.

Что касается сравнения с данными из работы [27], то к ним следует относиться с осторожно-

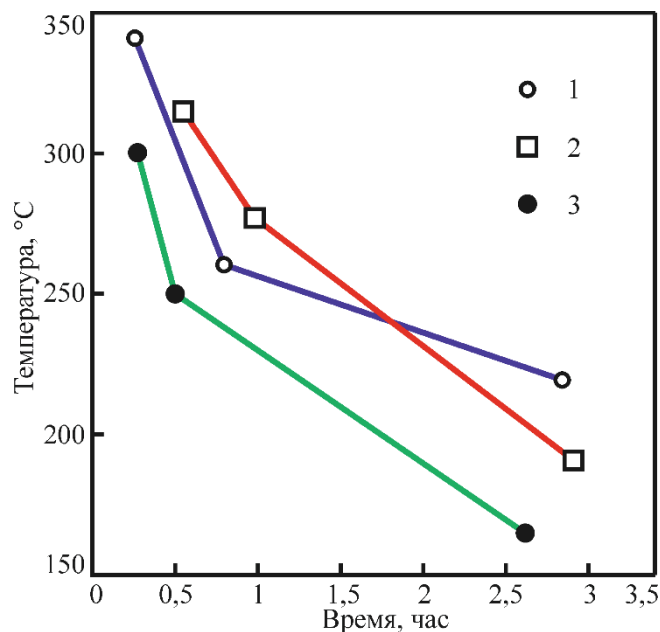


Рис. 4. Режимы термической обработки электроосажденного железа, имеющего ячеистую структуру:

1 – расчетные значения, не учитывающие межзеренного влияния; 2 – результаты исследования авторов [27]; 3 – режимы отжига, учитывающие межзеренное влияние

Fig. 4. Conditions of heat treatment of electrodeposited iron having a cellular structure:

1 – calculated values that do not take into account the intergrain influence; 2 – the results of the study [27]; 3 – annealing conditions, taking into account the intergrain influence

стью, так как не представляется возможным точно установить структурные особенности покрытий, полученных авторами.

С практической точки зрения снижение температуры отжига покрытия не позволяет развиваться более высокотемпературным процессам рекристаллизации, часто имеющим нежелательный характер [7].

Выводы

1. Получено выражение для определения коэффициента эффективной диффузии для электролитического ультрадисперсного железа, учитывающее влияние межзеренных границ.

2. Установлено, что эффективный коэффициент диффузии по сравнению с объемным может быть на два порядка выше и во многом определяется размером зерна.

3. Показано, что вклад зернограницной диффузии имеет смысл учитывать при размерах зерен менее 100 нм, что соответствует жестким режимам осаждения железа.

4. Результаты работы показали, что температура отжига ультрадисперсных железных покрытий может быть снижена на 50 °С по сравнению с ранее известными данными.

Список литературы

1. Ковенский И.М., Венедиктов А.Н. Старение и стабилизация свойств гальванических покрытий // Омский научный вестник. Серия: Приборы, машины и технологии. – 2010. – № 3. – С. 43–45.

2. Bowen A.W., Leak G.M. Diffusion in BCC iron base alloys // Metallurgical and Materials Transactions. – 1970. – Vol. 1 (10). – P. 2767–2773. – DOI: 10.1007/BF03037813.

3. Study of defect evolution by TEM with in situ ion irradiation and coordinated modeling / M. Li, M.A. Kirk, P.M. Baldo, D. Xu, B.D. Wirth // Philosophical Magazine. – 2012. – Vol. 92. – P. 2048–2078. – DOI: 10.1080/14786435.2012.662601.

4. Полукаров Ю.М. Электродные процессы и методы их изучения. – Киев: Наукова думка, 1979. – 706 с.

5. Немиров-Данченко Л.Ю., Липницкий А.Г., Кулькова С.Е. Исследование вакансий и их комплексов в металлах с ГЦК-структурой // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, № 6. – С. 1026–1032.

6. Katz J.D., Pickering H.W., Bitler W.R. Low-temperature recrystallization kinetic in nickel electrode-positions // Plating and Surface Finishing. – 1980. – Vol. 67, N 11. – P. 45–49.

7. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: МИСиС, 2005. – 432 с.

8. Технологические параметры стабилизирующей обработки гальванических покрытий / И.М. Ковенский, В.Н. Кусков, А.Н. Венедиктов, И.А. Венедиктова, А.Г. Обухов // Омский научный вестник. – 2012. *Smith J.T.* Diffusion mechanism for the nickel-activated sintering of molybdenum // Journal of Applied Physics. – 1965. – Vol. 36. – P. 595. – DOI: 10.1063/1.1714036. – № 2. – С. 72–74.

9. Ковенский И.М., Поветкин В.В. О природе внутренних напряжений в электролитических осадках // Журнал прикладной химии. – 1989. – Т. 62, № 5. – С. 37–44.

10. Gao F., Heinisch H., Kurtz R.J. Diffusion of He interstitials in grain boundaries in α -Fe // Journal of Nuclear Materials. – 2006. – Vol. 351. – P. 133–140. – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2006.02.015.

11. *Smith J.T.* Diffusion mechanism for the nickel-activated sintering of molybdenum // Journal of Applied Physics. – 1965. – Vol. 36. – P. 595. – DOI: 10.1063/1.1714036.

12. Shi X., Luo J. Developing grain boundary diagrams as a materials science tool: a case study of nickel-doped molybdenum // Physical review B. – 2011. – Vol. 84. – P. 014105. – DOI: 10.1103/PhysRevB.84.014105.

13. Кан Р.У., Хаазен П.Т. Физическое металловедение. В 3 т. Т. 1. Атомное строение металлов и сплавов. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Металлургия. – 1987 г. – 640 с.

14. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. – М.: Мир, 1974. – 375 с.

15. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. – М.: МИСиС, 2005. – 362 с. – ISBN 5-87623-131-2.

16. Новоселов И.И., Куксин А.Ю., Янилкин А.В. Коэффициент диффузии вакансий и междоузлий вдоль межзеренных границ наклона в молибдене // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 5. – С. 988–994.

17. Свистунов И.Н., Колокол А.С. Анализ межатомных потенциалов для моделирования вакансионной диффузии в концентрированных сплавах Fe-Cr // Компьютерные исследования и моделирование. – 2018. – Т. 10, № 1. – С. 87–101. – DOI: 10.20537/2076-7633-2018-10-1-87-101.

18. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 208 с.

19. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 400 с.

20. *Kaur I., Mishin Y., Gust W.* Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion. – 3rd, rev. and enl. ed. – Chichester: Wiley, 1995. – 528 p. – ISBN 978-0-471-93819-4. – DOI: 10.1016/0921-5093(96)80008-6.

21. *Mehrer H.* Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. – Berlin: Springer, 2010. – 651 p. – ISBN 978-3-540-71486-6.

22. *Hart E.W.* On the role of dislocations in bulk diffusion // *Acta Metallurgica*. – 1957. – Vol. 5, iss. 10. – P. 597. – DOI: 10.1016/0001-6160(57)90127-X.

23. *Belova I.V., Murch G.E.* Analysis of the effective diffusivity in nanocrystalline materials // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. – 2004. – Vol. 19. – P. 25–34. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/JMNM.19.25.

24. *Maxwell-Garnett C.* Colours in metal glasses and in metallic films // *Philosophical Transactions of the Royal Society. Ser. A*. – 1904. – Vol. 203. – P. 385–420. – DOI: 10.1098/rsta.1904.0024.

25. *Wollenberger H.J.* Point defects // *Physical Metallurgy* / ed. by R.W. Cahn, P. Haasen. – Amsterdam: Elsevier, 1996. – Vol. 1. – P. 1621–1721. – ISBN 978-0-444-89875-3. – DOI: 10.1016/B978-044489875-3/50023-5.

26. *Полукаров Ю.М.* Образование дефектов кристаллической решетки в электроосажденных металлах // *Итоги науки. Электрохимия*. – М., 1968. – С. 72–113.

27. *Ковенский И.М., Поветкин В.В.* Электролитические сплавы. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 288 с. – ISBN 5-89594-089-7.

Конфликт интересов

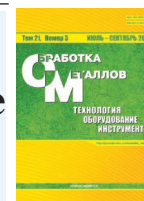
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2019 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science





Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Determination of the Effective Diffusion Coefficient of Vacancies in Ultradispersed Electrolytic Iron and its Effect on Heat Treatment Conditions

Anatolii Venediktov ^{a, *}, Viktor Ovsyannikov ^b, Nikolai Venediktov ^c

Tyumen Industrial University, 38 Volodarskogo, Tyumen, 625000, Russian Federation

^a  <https://orcid.org/0000-0002-6899-4297>,  annattoliy@gmail.com, ^b  <https://orcid.org/0000-0002-7193-7197>,  vik9800@mail.ru,
^c  <https://orcid.org/0000-0001-6175-7312>,  venediktovan@tyuiu.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 18 June 2019

Revised: 05 July 2019

Accepted: 15 July 2019

Available online: 15 September 2019

Keywords:

Electrolytic iron
 Ultra-dispersed coatings
 Diffusion
 Diffusion coefficient
 Annealing
 Aging
 Intergrain diffusion
 Vacancies
 Dislocations
 Galvanic coatings

ABSTRACT

Introduction. Electrolytic iron plating is widely used to improve the wear resistance and hardness of surfaces, as well as restoring worn machine parts. However, the properties of electroplated coatings can change during operation, and even prolonged aging does not lead to stabilization of these properties. Reduction the stabilization time is achieved by heat treatment, the calculation of which regimes for ultra-dispersed coatings should be carried out based on the diffusion laws of point defects. **Goal of the work** is to calculate the effective diffusion coefficient, taking into account the grain boundary diffusion in the ultra-dispersed electrolytic iron and, on the basis of this coefficient, to find the conditions of heat treatment necessary to stabilize the properties of coatings. **Methods of research.** Scanning and transmission electron microscopy are used to study the grain structure and intergrain boundaries; thermodynamic calculations are applied in order to find diffusion coefficients; the Comsol Multiphysics program is selected to determine the temperature and time required to stabilize the properties of iron. **Results and discussion.** An expression for determining the effective diffusion coefficient for ultra-dispersed electrolytic iron, taking into account the influence of intergrain boundaries is obtained. Thermodynamic calculations have shown that, in comparison with the volume coefficient, the effective diffusion coefficient can be two orders of magnitude higher and is largely determined by the size of the grain. Using the method of microstructural analysis, the conditions for obtaining ultradispersed coatings with a large proportion of intergrain boundaries are determined and it is experimentally confirmed that it makes sense to take into account the contribution of grain boundary diffusion, when grain sizes are less than 100 nm, which corresponds to hard conditions of coating deposition. Computer simulation showed that as compared to previously known data, the annealing temperature of ultradispersed iron coatings can be reduced by 50 °C.

For citation: Venediktov A.N., Ovsyannikov V.E., Venediktov N.L. Determination of the effective diffusion coefficient of vacancies in ultradispersed electrolytic iron and its effect on heat treatment conditions. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2019, vol. 21, no. 3, pp. 106–114. DOI: 10.17212/1994-6309-2019-21.3-106-114. (In Russian).

References

1. Kovenskii I.M., Venediktov A.N. Starenie i stabilizatsiya svoystv gal'vanicheskikh pokrytii [Aging and stabilization of the properties of electroplated coatings]. *Omskii nauchnyi vestnik. Seriya: Pribory, mashiny i tekhnologii = Omsk Scientific Bulletin. Series: Equipment, Machines and Technologies*, 2010, no. 3, pp. 43–45.
2. Bowen A.W., Leak G.M. Diffusion in BCC iron base alloys. *Metallurgical and Materials Transactions*, 1970, vol. 1 (10), pp. 2767–2773. DOI: 10.1007/BF03037813.
3. Li M., Kirk M.A., Baldo P.M., Xu D., Wirth B.D. Study of defect evolution by TEM with in situ ion irradiation and coordinated modeling. *Philosophical Magazine*, 2012, vol. 92, pp. 2048–2078. DOI: 10.1080/14786435.2012.662601.
4. Polukarov Yu.M. *Elektroodnye protsessy i metody ikh izucheniya* [Electrode processes and methods for their study]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1979. 706 p.
5. Nemirov-Danchenko L.Yu., Lipnitskii A.G., Kul'kova S.E. Issledovanie vakansii i ikh kompleksov v metallakh s GTsK-strukturoi [Vacancies and their complexes in FCC metals]. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*, 2007, vol. 49, no. 6, pp. 1026–1032. (In Russian).

* Corresponding author

Venediktov Anatolii N., Ph.D. (Engineering), Associate Professor
 Tyumen Industrial University
 38 Volodarskogo str.,
 625000, Tyumen, Russian Federation
 Tel.: +7 (904) 490-29-20, e-mail: annattoliy@gmail.com

6. Katz J.D., Pickering H.W., Bitler W.R. Low-temperature recrystallization kinetic in nickel electrode-posit. *Plating and Surface Finishing*, 1980, vol. 67, no. 11, pp. 45–49.
7. Gorelik S.S., Dobatkin S.V., Kaputkina L.M. *Rekristallizatsiya metallov i splavov* [Recrystallization of metals and alloys]. Moscow, MISiS Publ., 2005. 432 p.
8. Kovenskii I.M., Kuskov V.N., Venediktov A.N., Venediktova I.A., Obukhov A.G. Tekhnologicheskie parametry stabiliziruyushchei obrabotki gal'vanicheskikh pokrytii [Technological parameters of stabilizing treatment of electroplated coatings]. *Omskii nauchnyi vestnik = Omsk Scientific Bulletin*, 2012, no. 2, pp. 72–74.
9. Kovenskii I.M., Povetkin V.V. O prirode vnutrennikh napryazhenii v elektroliticheskikh osadkakh [On the nature of internal stresses in electrodeposited coatings]. *Zhurnal prikladnoi khimii = Journal of Applied Chemistry*, 1989, vol. 62, no. 5, pp. 37–44. (In Russian).
10. Gao F., Heinisch H., Kurtz R.J. Diffusion of He interstitials in grain boundaries in α -Fe. *Journal of Nuclear Materials*, 2006, vol. 351, pp. 133–140. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2006.02.015.
11. Smith J.T. Diffusion mechanism for the nickel-activated sintering of molybdenum. *Journal of Applied Physics*, 1965, vol. 36, pp. 595–560. DOI: 10.1063/1.1714036.
12. Shi X., Luo J. Developing grain boundary diagrams as a materials science tool: a case study of nickel-doped molybdenum. *Physical review B*, 2011, vol. 84, p. 014105. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.014105.
13. Cahn R.W., Haasen P. *Physical metallurgy*. Pt. 1. 3rd ed. North-Holland Physics Publ., 1983. 816 p. (Russ. ed.: Kan R.U., Khaazen P.T. *Fizicheskoe metallovedenie*. V 3 t. T. 1. *Atomnoe stroenie metallov i splavov*. 3rd ed. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 640 p.).
14. Gleiter H., Chalmers B. *High-angle grain boundaries*. New York, Pergamon Press, 1972. 274 p. (Russ. ed.: Gleiter G., Chalmers B. *Bol'sheuglovye granitsy zeren*. Moscow, Mir Publ., 1974. 375 p.).
15. Bokshstein B.S., Yaroslavtsev A.B. *Diffuziya atomov i ionov v tverdykh telakh* [Diffusion of atoms and ions in solids]. Moscow, MISiS Publ., 2005. 362 p. ISBN 5-87623-131-2.
16. Novoselov I.I., Kuksin A.Yu., Yanilkin A.V. Koeffitsient diffuzii vakansii i mezhdouzlii vdol' mezhzherennykh granits naklona v molibdene [The diffusion coefficient of vacancies and interstices along the intergrain tilt boundaries in molybdenum]. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56, no. 5, pp. 988–994. (In Russian).
17. Svistunov I.N., Kolokol A.S. Analiz mezhatomnykh potentsialov dlya modelirovaniya vakansionnoi diffuzii v kon-tsentrirrovannykh splavakh Fe-Cr [Analysis of interatomic potentials for modeling vacancy diffusion in concentrated Fe-Cr alloys]. *Komp'yuternye issledovaniya i modelirovanie = Computer Research and Modeling*, 2018, vol. 10, no. 1, pp. 87–101. DOI: 10.20537/2076-7633-2018-10-1-87-101.
18. Novikov I.I. *Defekty kristallicheskogo stroeniya metallov* [Defects in the crystalline structure of metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. 208 p.
19. Gottstein G. *Physical foundations of materials science*. Berlin, Springer, 2004. 502 p. (Russ. ed.: Gottshtain G. *Fiziko-khimicheskie osnovy materialovedeniya*. Moscow, BINOM Publ., 2009. 400 p.).
20. Kaur I., Mishin Y., Gust W. *Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion*. 3rd, rev. and enl. ed. Chichester, Wiley, 1995. 528 p. ISBN 978-0-471-93819-4. DOI: 10.1016/0921-5093(96)80008-6.
21. Mehrer H. *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*. Berlin, Springer, 2010. 651 p. ISBN 978-3-540-71486-6.
22. Hart E.W. On the role of dislocations in bulk diffusion. *Acta Metallurgica*, 1957, vol. 5, iss. 10, p. 597. DOI: 10.1016/0001-6160(57)90127-X.
23. Belova I.V., Murch G.E. Analysis of the effective diffusivity in nano-crystalline materials. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2004, vol. 19, pp. 25–34. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNM.19.25.
24. Maxwell-Garnett C. Colours in metal glasses and in metallic films. *Philosophical Transactions of the Royal Society. Ser. A*, 1904, vol. 203, pp. 385–420. DOI: 10.1098/rsta.1904.0024.
25. Wollenberger H.J. Point defects. *Physical Metallurgy*. Ed. by R.W. Cahn, P. Haasen. Amsterdam, Elsevier, 1996, vol. 1, pp. 1621–1721. ISBN 978-0-444-89875-1.
26. Polukarov Yu.M. Obrazovanie defektov kristallicheskoj reshetki v elektroosazhdennykh metallakh [Formation of crystal lattice defects in electrodeposited metals]. *Itogi nauki. Elektrokimiya* [Results of science. Electrochemistry]. Moscow, 1968, pp. 72–113.
27. Kovenskii I.M., Povetkin V.V. *Elektroliticheskie splavy* [Electrolytic alloys]. Moscow, Intermet Inzhiniring Publ., 2003. 288 p. ISBN 5-89594-089-7.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2019 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).