

ФОРМИРОВАНИЕ ДВУХФАЗНЫХ ЗОН В ПРОЦЕССЕ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

Абрамов Г. С., к.ф.-м.н., доцент кафедры судовождения и электронных навигационных систем Херсонской государственной морской академии, e-mail: gennadabra@gmail.com, ORCID: 0000-0003-0333-8819;

Абрамов М. Г., преподаватель кафедры информационных технологий и физико-математических дисциплин Херсонского филиала национального университета кораблестроения, e-mail: mike_a@ukr.net, ORCID: 0000-0001-8662-2529

Изучены закономерности формирования двухфазных областей в процессе внутреннего окисления слабелегированных бинарных сплавов. Целью исследования явилось создание математической модели процесса внутреннего окисления, описывающей кинетику формирования и эволюции зоны внутреннего окисления; исследование закономерностей, управляющих формированием двухфазной области в процессе внутреннего окисления; изучение пространственно-временного изменения параметров структуры двухфазной области – числа частиц окислов, их среднего радиуса и объёма фазы – на различных стадиях эволюции зоны внутреннего окисления.

В работе выполнен теоретический анализ процесса диффузионного насыщения легкоподвижным компонентом бинарных сплавов. Сформулированы условия образования дисперсных частиц окислов. Предложена математическая модель формирования двухфазной области и проведено численное решение систем уравнений, описывающих кинетику формирования и эволюции двухфазной области для различных значений параметров процесса.

Моделированием и экспериментально показано, что распределения параметров структуры двухфазной области имеют сложный немонотонный характер. Определено влияние основных параметров процесса на кинетику формирования двухфазной области в пластине слабелегированных бинарных сплавов на основе никеля. Исследованы все стадии процесса окисления пластины – от зарождения частиц до коалесценции частиц второй фазы.

Результаты работы могут быть использованы для разработки новых технологий термической и химико-термической обработок для дисперсного упрочнения материалов методом внутреннего окисления, как физическая основа для поиска путей обеспечения заданных распределений параметров структуры зоны внутреннего окисления, необходимых для придания данному сплаву требуемого комплекса физико-механических свойств.

Сравнение результатов моделирования и экспериментальных результатов показало их хорошее соответствие, что позволяет рекомендовать их для разработки новых технологий дисперсного упрочнения, новых жаропрочных сталей, дисперсно-упрочненных магнитных материалов и электротехнических сплавов.

Ключевые слова: внутреннее окисление, бинарные сплавы, двухфазная область, зона внутреннего окисления, параметры зоны внутреннего окисления, математическое моделирование, кинетика формирования зоны внутреннего окисления.

DOI: 10.33815/2313-4763.2020.2.23.127-139

Постановка проблемы. В последние годы значительно расширился круг материалов, необходимые служебные свойства которых обеспечиваются за счёт дисперсного упрочнения твёрдого раствора частицами второй фазы. Наиболее распространёнными приёмами создания таких материалов являются старение в процессе термообработки и методы порошковой металлургии. Однако при получении высокопрочных и жаропрочных материалов нередко случаи, когда необходимые свойства достигаются уже за счёт образования дисперсных частиц второй фазы лишь в приповерхностных слоях материала. Кроме того, часто возникает и необходимость иметь различные свойства в поверхностных слоях изделия и в его объёме, для чего указанные выше методы неприемлемы. Наиболее перспективным методом создания дисперсноупрочнённых приповерхностных слоёв является процесс внутреннего окисления (а также внутреннего азотирования, борирования и т.п.).

Однако и в теоретическом, и в экспериментальном отношении кинетика формирования двухфазной области и её эволюция в процессе внутреннего окисления

изучены недостаточно, что в определённой мере сдерживает и широкое практическое использование процесса внутреннего окисления.

Анализ публикаций по теме исследования. Теоретический анализ процесса внутреннего окисления сложен, так как задача существенно многопараметрическая, а проявления внутреннего окисления многообразны и трудно поддаются систематизации. Анализ литературных данных [1–10] показывает, что существующие модели не рассматривают процесс формирования структуры двухфазной области и не всегда удовлетворительно описывают кинетику роста зоны внутреннего окисления (ЗВО). Для более полного описания процесса внутреннего окисления необходимо учитывать кинетику диффузионного взаимодействия растущих частиц с твёрдым раствором в двухфазной области. Для описания изменения параметров структуры двухфазной области – числа частиц $N(x, t)$, их среднего размера $\bar{R}(x, t)$ и объёма фазы $V_\phi(x, t)$ – необходимо рассматривать функции распределения частиц по размерам в каждом сечении ЗВО.

В свою очередь, отсутствие систематических и достаточно подробных экспериментальных данных затрудняет уточнение и развитие теории процесса внутреннего окисления.

Целью работы явилось создание количественной модели процесса внутреннего окисления бинарных сплавов, описывающей кинетику формирования и эволюции зоны внутреннего окисления; исследование закономерностей, управляющих формированием двухфазной области в процессе внутреннего окисления и изучение пространственно-временного изменения параметров структуры двухфазной области – числа частиц $N(x, t)$, их среднего радиуса $\bar{R}(x, t)$ и объёма фазы $V_\phi(x, t)$ – на различных стадиях эволюции внутреннеокисленной зоны.

В связи с этим в работах [11–18] проведен теоретический анализ процесса диффузионного насыщения легкоподвижным компонентом бинарных сплавов, на основании которого сформулированы условия образования дисперсных зародышей второй фазы и проведено рассмотрение процесса их роста. Сформулирована модель процесса формирования двухфазной области при внутреннем окислении, включающая зарождение частиц новой фазы и их диффузионный рост (растворение) в процессе взаимодействия с твёрдым раствором. Проведено на ЭВМ численное решение системы уравнений, описывающих кинетику формирования двухфазной области, для различных значений параметров процесса внутреннего окисления пластины бинарного сплава. Исследованы все стадии процесса внутреннего окисления пластины – от зарождения до коалесценции частиц второй фазы. Экспериментально изучена кинетика внутреннего окисления сплавов $Ni - Cr$, $Ni - Ti$ и проведено сравнение экспериментальных результатов и результатов моделирования.

Основная часть. Проведём исследование условий образования двухфазной области в процессе внутреннего окисления. В рамках этого исследования рассмотрим вопрос о применимости постоянных коэффициентов диффузии в задаче о диффузионном насыщении бинарного сплава легкоподвижным компонентом, т.е. применительно к диффузии в системах типа $Fe-Me-O$, в которых диагональный коэффициент диффузии элемента O в твёрдом растворе значительно превышает аналогичный коэффициент для легирующего элемента: $D_{11} \gg D_{22}$.

С этой целью методом возмущений решалась система уравнений диффузии в твёрдом растворе трёхкомпонентных систем:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D_{ii} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} D_{ij} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (i, j = 1, 2; i \neq j)$$

со следующими граничными условиями:

$$\begin{aligned} C_1(0) &= C_1^1; & C_1(\infty) &= C_1^0; \\ C_2(0) &= C_2^1; & C_2(\infty) &= C_2^0; \end{aligned}$$

где $C_i (i = 1, 2)$ – концентрация i -го компонента. (индекс 1 здесь и далее отнесён к компоненту O , 2 – к легирующему элементу) $D_{ij} (i, j = 1, 2)$ – коэффициенты диффузии, которые в общем случае являются функциями концентраций компонентов. Показано, что при выполнении условия:

$$\left| \frac{1}{2} \varepsilon_{12} (C_2^1 - C_2^0) \right| \ll 1$$

можно пользоваться решениями уравнений диффузии (1) с постоянными коэффициентами диффузии D_{11}, D_{12}, D_{22} и $D_{21} = 0$:

$$C_1(\xi) = C_1^1 - \left[C_1^1 - C_1^0 + \frac{D_{12}}{D_{11}} (C_2^1 - C_2^0) \right] \operatorname{erf} \frac{\xi}{2\sqrt{D_{11}}} + \frac{D_{12}}{D_{11}} (C_2^1 - C_2^0) \operatorname{erf} \frac{\xi}{2\sqrt{D_{22}}}$$

$$C_2(\xi) = C_2^1 - (C_2^1 - C_2^0) \operatorname{erf} \frac{\xi}{2\sqrt{D_{22}}},$$

где $D_{12}/D_{11} = \varepsilon_{12} C_1^1$, $\varepsilon = x/\sqrt{t}$ – обобщённая координата, ε_{12} – параметр взаимодействия.

В работе проведено сравнение численного решения уравнений (с коэффициентами диффузии, зависящими от концентрации) с решением для различных значений C_2^0 (и, соответственно, параметра $A = |1/2 \varepsilon_{12} (C_2^1 - C_2^0)|$). Получена зависимость максимального относительного отличия этих решений от величины параметра A , которая позволяет оценивать погрешность, связанную с использованием постоянных коэффициентов диффузии. Так, для значений параметра A , не превышающих 0,19, относительная ошибка решения не превышает 5 %.

С использованием соответствующих изотермических разрезов тройной диаграммы равновесия типа $Fe-Me-O$ рассмотрены условия образования дисперсной фазы $Me_{\omega_2} O_{\omega_1}$, при диффузионном насыщении бинарных сплавов. Условием образования зародышей новой фазы является наличие пересыщения твёрдого раствора. Для анализа насыщения твёрдого раствора введена функция пересыщения $L(\xi)$:

$$L(\xi) = \Phi(\mu_1, \mu_2) - \Phi(\mu_1^p, \mu_2^p) = \frac{2\gamma V_m}{R_k},$$

где R_k – критический радиус зародыша новой фазы, γ – коэффициент поверхностного натяжения, V_m – объём молекулы новой фазы.

Функция $\Phi(\mu_1^p, \mu_2^p)$ является уравнением линии растворимости на изотермическом разрезе тройной диаграммы. Для систем типа $Fe-Me-O$, в которых образуется стехиометрическое соединение $Me_{\omega_2} O_{\omega_1}$, уравнение линии растворимости имеет следующий вид:

$$\Phi(\mu_1^p, \mu_2^p) = \ln \left\{ (a_1^p)^{\omega_1} (a_2^p)^{\omega_2} \right\} = \frac{\Delta G}{kT} \text{ где } a_1^p \text{ и } \omega_i (i = 1, 2) \text{ – соответственно,}$$

термодинамические активности компонентов на линии растворимости и стехиометрические коэффициенты; ΔG – свободная энергия образования соединения $Me_{\omega_2} O_{\omega_1}$.

Используя разложение Вагнера для термодинамических активностей:

$$a_i = C_i \exp(\varepsilon_{ii} C_i + \varepsilon_{ij} C_j + \dots), (i, j = 1, 2)$$

и учитывая малость C_i и ε_{22} имеем:

$$\Phi(\mu_1^p, \mu_2^p) = \ln \left\{ (C_1^p)^{\omega_1} e^{-|\varepsilon_{12}| C_2^p \omega_1} (C_2^p)^{\omega_2} \right\} = \frac{\Delta G}{kT}$$

Функция $\Phi(\mu_1, \mu_2)$ описывает произвольный виртуальный диффузионный путь, который проходит фигуративная точка на диаграмме состояния при изменении состава сплава в диффузионной зоне (рис.1). Если диффузионный путь пересекает двухфазную область, то $L(\xi) > 0$, и это соответствует наличию пересыщения твёрдого раствора.

При условии малости изменения концентраций компонентов в диффузионной зоне можно считать $C_1^p(\xi) = C_1^p(0) = C_1^1$ и $\frac{dC_1^p}{dC_2^p} = const$. Тогда функция пересыщения с учётом может быть записана в виде:

$$L(\xi) = \left\{ \begin{array}{l} \omega_1(C_2^0 - C_2^1)|\varepsilon_{12}| \left[1 - \frac{dC_1^p}{dC_2^p} \frac{1}{C_1^1|\varepsilon_{12}|} \right] \operatorname{erf} \frac{\xi}{2\sqrt{D_{22}}} - \\ - \left[1 - \frac{C_1^0}{C_1^1} + |\varepsilon_{12}|(C_2^0 - C_2^1) \right] \operatorname{erf} \frac{\xi}{2\sqrt{D_{11}}} \end{array} \right\}$$

Следует, что $L(\xi)$ имеет максимум в координате:

$$\xi_m = 2 \sqrt{D_{22} \ln \left\{ \frac{(C_2^0 - C_2^1)|\varepsilon_{12}| \left[1 - \frac{dC_1^p}{dC_2^p} \frac{1}{C_1^1|\varepsilon_{12}|} \right] \sqrt{\frac{D_{11}}{D_{22}}}}{1 - \frac{C_1^0}{C_1^1} + |\varepsilon_{12}|(C_2^0 - C_2^1)} \right\}}$$

При выполнении условий:

$$\begin{aligned} (C_2^0 - C_2^1) |\varepsilon_{12}| \left[1 - \frac{dC_1^p}{dC_2^p} \frac{1}{C_1^1|\varepsilon_{12}|} \right] &> 0 \\ C_1^1 - C_1^0 + C_1^1|\varepsilon_{12}|(C_2^0 - C_2^1) &> 0 \end{aligned}$$

максимум лежит на интервале $(0, \xi_{\text{гран.}})$ и $L(\xi_m) \geq 0$. Условия (12) и (13) выполняются при $C_2^0 > C_2^1$. Таким образом, при $C_1^p(0) = C_1^1$ и $C_2^p(0) = C_2^1$ т.е. даже при отсутствии пересыщения на внешней поверхности ($L(0) = 0$), зародыши новой фазы могут образовываться в диффузионной зоне, если исходная концентрация легирующего элемента превышает его равновесную концентрацию, устанавливающуюся в процессе насыщения. Анализ показывает, что условия образования двухфазной области тем облегченнее, чем больше разность $(C_2^0 - C_2^1)$, чем ниже концентрация C_2^0 легирующего элемента в исходном бинарном сплаве (при постоянном значении $(C_2^0 - C_2^1)$), чем больше абсолютная величина параметра взаимодействия $|\varepsilon_{12}|$ и чем больше величина отношения коэффициентов диффузии D_{11}/D_{22} (рис. 1).

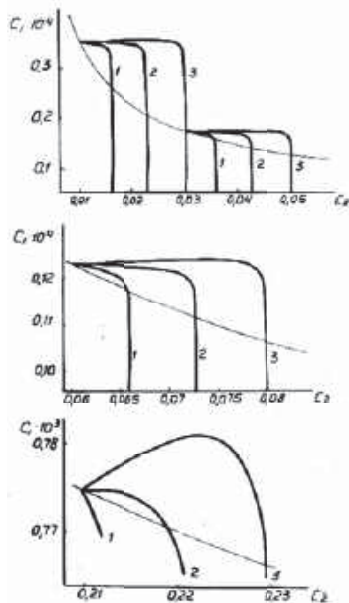


Рисунок 1 – Виртуальные диффузионные пути, рассчитанные по (4) и (5) для различных участков линии растворимости

В работе рассмотрена возможность образования двухфазной области в условиях недосыщенного твёрдого раствора на поверхности ($L(0) < 0$). Показано, что вследствие наличия максимума на кривой $L(\xi)$ может реализоваться случай, когда на некотором удалении от поверхности часть функции пересыщения в окрестности координаты максимума окажется в положительной области. При этом двухфазной зоне должна предшествовать начинающаяся от поверхности зона, свободная от выделений второй фазы (рис. 2).

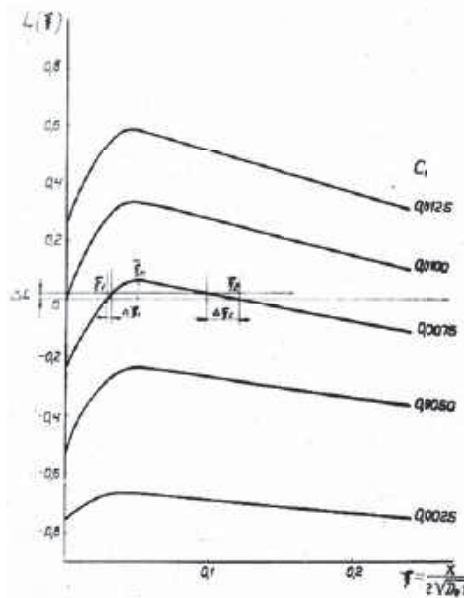


Рисунок 2 – Распределение функции пересыщения $L(\xi)$ в зависимости от концентрации кислорода на поверхности образца C_1^1

Получено экспериментальное подтверждение существования приповерхностной зоны, не занятой частицами второй фазы, при условиях на поверхности, соответствующих недосыщенному твёрдому раствору.

Проведен теоретический анализ вопроса о размытии границы двухфазной области, зависящем от градиента функции пересыщения в точке пересечения $L(\xi)$ с нулевой ординатой (рис. 2). Получено выражение для соотношения величин размытия границ двухфазной области, соответствующих восходящей и ниспадающей ветвям функции пересыщения. На основании этого анализа предложен способ оценки коэффициента диффузии легирующего элемента D_{22} по данным о размытии границ двухфазной области из эксперимента по внутреннему окислению в условиях недосыщения на поверхности.

Рассмотрена кинетика формирования двухфазной области в процессе внутреннего окисления. Сформулирована математическая модель процесса внутреннего окисления, проведено моделирование процесса формирования двухфазной области в пластине бинарного сплава при диффузионном насыщении кислородом и сопоставление результатов моделирования с экспериментальными результатами. Ниже приведена система уравнений, использовавшаяся для описания такого процесса.

В трёхкомпонентных системах, состоящих из твёрдого раствора и частиц новой фазы $Me_{\omega_2}O_{\omega_1}$, уравнения диффузии в твёрдом растворе имеют вид:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{ii} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + D_{ij} \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} + D_{ii} \frac{\partial Q}{\partial x} \frac{\partial c_i}{\partial x} + D_{ij} \frac{\partial Q}{\partial x} \frac{\partial c_j}{\partial x} + C_{io} \frac{\partial Q}{\partial t}, \quad (i, j = 1, 2; i \neq j),$$

где $Q = \ln(1 - V_\phi)$; $V_\phi = \frac{4}{3} \pi \int_0^\infty R^3 f(R) dR$ – объем частиц новой фазы; C_{io} – концентрация i -го компонента в фазе.

Функция распределения частиц второй фазы по размерам $f(R, t)$ в каждом сечении x (x – координата в направлении, перпендикулярном фронту диффузии) определяется из уравнения непрерывности:

$$\frac{\partial f}{\partial t'} + \frac{\partial v_R f}{\partial R} = \mu(R, t'),$$

где R – радиус частиц, t' – относительное время, отсчёт которого ведётся с момента t_1 появления в данном сечении первых зародышей, $\mu(R, t')$ – скорость появления в данном сечении зародышей второй фазы. Скорость роста зародышей $v_R = \frac{dR}{dt}$ определяется из уравнений массового баланса вещества на границе зародыша и в квазистационарном приближении (учитывая слабую зависимость величины критического радиуса зародыша от времени уже при временах, незначительно превышающих t_1) имеет следующий вид:

$$v_R = \frac{\alpha}{R^2} \left(\frac{R}{R_k} - 1 \right), \alpha = const$$

Функцию зарождения $\mu(R, t')$ определим следующим образом:

$$\mu(R, t') = \mu_0 \exp(-\chi R_k^2) \delta[R - R_k(t)],$$

где $\chi = \frac{8\pi}{3kT} \gamma^2 V_m$, δ – дельта-функция.

Уравнения образуют замкнутую систему, решение которой позволяет отыскать $f(R, t)$ в каждом сечении и, соответственно, определить число частиц N , средний радиус \bar{R} и суммарный объем второй фазы V_ϕ . Численное решение проводили на примере пластины построением сетки в пространстве R, x, t . Использовалась неявная разностная схема. Для каждого нового шага по времени осуществлялся итерационный процесс между уравнениями до достижения сходимости с высокой точностью.

Результаты моделирования показывают, что пересыщение твёрдого раствора имеет максимум вблизи поверхности, который с течением времени смещается в центр пластины (рис. 3). При больших временах в центре пластины формируется медленно релаксирующая область с максимальным пересыщением твёрдого раствора. Скорость релаксации пересыщения в каждом более глубоком сечении пластины уменьшается. Кинетика изменения пересыщения в каждом сечении пластины (рис. 4) имеет следующие стадии: рост пересыщения до некоторого максимального значения, стадия быстрого снижения пересыщения и продолжительная стадия асимптотического приближения к состоянию равновесия.

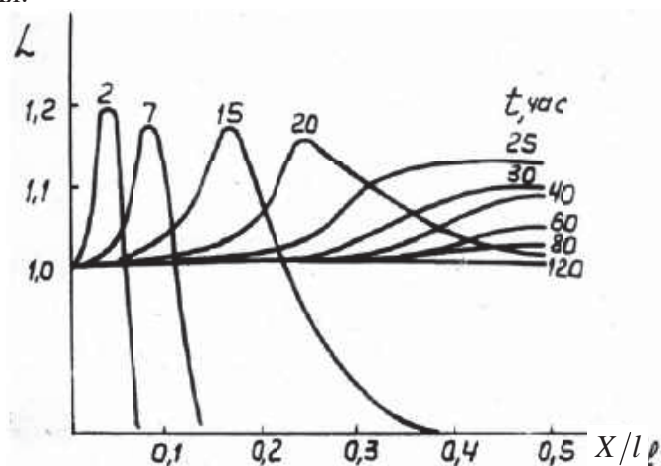


Рисунок 3 – Распределение функции пересыщения по глубине пластины

Соответственно можно выделить и стадии формирования двухфазной области: бурное зарождение и рост частиц; интенсивный рост частиц с затуханием зарождения новых частиц; на асимптотической стадии зарождение отсутствует (пересыщение стремится к нулю), и рост частиц новой фазы за счёт вещества твёрдого раствора постепенно уступает место росту по механизму коалесценции.

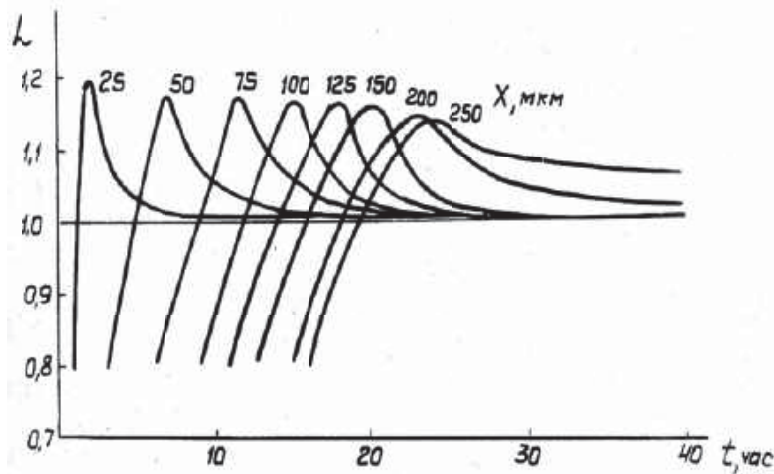


Рисунок 4 – Кинетика изменения функции пересыщения в различных сечениях пластины. Здесь функция пересыщения нормирована на её значение при равновесии

Распределение числа частиц N , среднего радиуса \bar{R} и суммарного объёма второй фазы V_{ϕ} по толщине пластины имеет немонотонный характер (рис. 5, 6). Кривые $N(x)$, $\bar{R}(x)$ и $V_{\phi}(x)$ имеют максимум, который с течением времени смещается к центру пластины. Показано, что зависимость $N(x)$ не может быть однозначно описана выражением вида $N \sim x^n$, так как показатель n при этом зависит и от координаты x и от продолжительности процесса t .

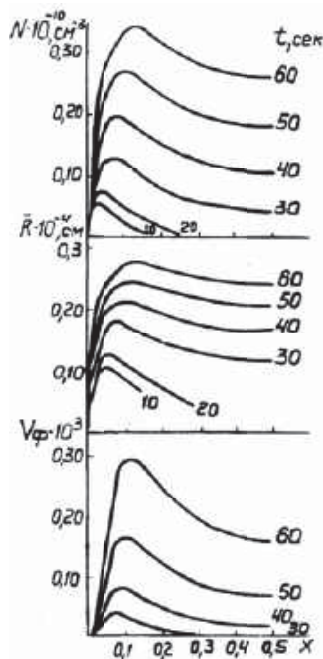


Рисунок 5 – Распределения N , \bar{R} и V_{ϕ} по сечению пластины для различных моментов времени процесса внутреннего окисления

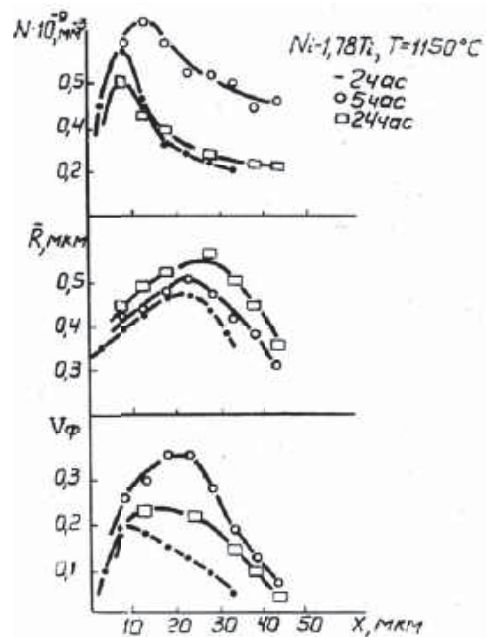


Рисунок 6 – Распределения числа частиц N , их среднего радиуса \bar{R} и объёма фазы V_{ϕ} по толщине пластины сплава $Ni - 1,78\%Ti$

$l = 100 \text{ мкм}, T = 1150^{\circ}\text{C}$

Кинетика продвижения фронта внутреннего окисления в пластине имеет следующую особенность: с приближением к центру пластины скорость движения зоны внутреннего окисления быстро возрастает, что связано с взаимодействием диффузионных потоков от противоположных поверхностей пластины. Время полного внутреннего окисления при этом ускоряется в несколько раз. При незначительном влиянии стоков (объём фазы мал) на диффузию компонентов в твёрдом растворе времена t_1 и t_2 полного

внутреннего окисления пластин различной толщины l_1 и l_2 соотносятся как квадрат отношения их толщин: $t_2/t_1 = (l_2/l_1)^2$.

Сравнение процесса внутреннего окисления в пластинах разной толщины при равных значениях относительного времени t/l^2 показывает, что с ростом толщины пластины возрастает число частиц N , средний радиус \bar{R} и суммарный объём фазы V_ϕ в каждом сечении пластины.

Из численного эксперимента с различным исходным содержанием C_2^0 легирующего элемента следует, что с ростом содержания легирующего элемента число частиц N , их средний радиус \bar{R} и объём фазы V_ϕ в пластине увеличиваются, так как с ростом исходной концентрации C_2^0 при неизменном уровне C_2^1 уровень пересыщения твёрдого раствора повышается.

На основании результатов моделирования процесса внутреннего окисления при постоянной температуре показана возможность получения при термоциклировании «полосчатой» структуры внутреннеокисленной зоны, в которой полосы двухфазной области чередуются с полосами, свободными от выделений второй фазы. Ширина двухфазных полос, их количество и интервалы между ними могут быть регулируемыми параметрами термоциклирования.

На сплаве $Ni - 2,5\%Al - 1,5\%Hf$, а также на сплавах $Ni - Ti$ экспериментально получена полосчатая структура зоны внутреннего окисления (рис. 7).

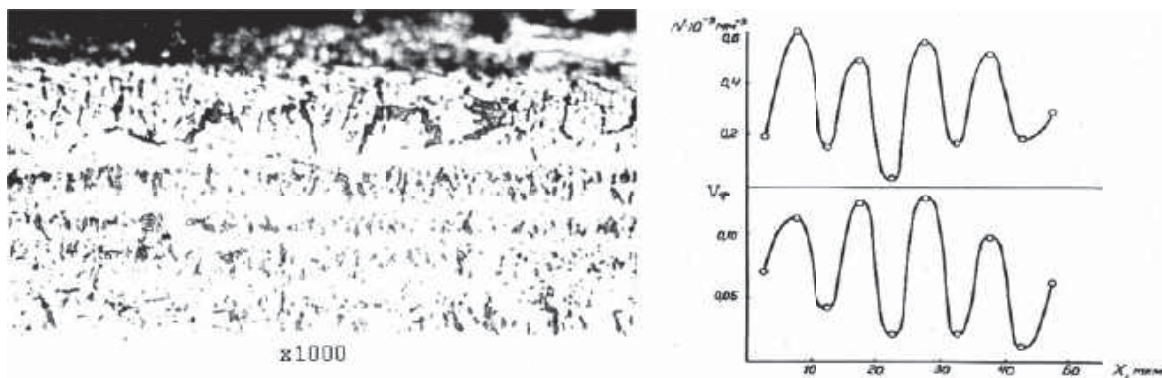


Рисунок 7 – Распределение числа частиц N и объёма фазы V_ϕ по сечению образца $Ni - 2,5\%Al - 1,5\%Hf$, внутреннеокисленного с термоциклированием.

Материал с такой полосчатой структурой зоны внутреннего окисления по сути является композиционным и, следовательно, программированное окисление разбавленных сплавов можно считать перспективным способом получения такого рода композиционных материалов.

Проведено исследование асимптотики процесса внутреннего окисления бинарного сплава. На примере пластины бинарного сплава теоретически рассмотрена асимптотическая стадия внутреннего окисления, проведено моделирование процесса внутреннего окисления в пластине до асимптотической стадии включительно, и экспериментально исследована поздняя стадия процесса внутреннего окисления пластин сплава $Ni - 1\%Cr$.

Теоретически и с помощью моделирования показано, что на асимптотической стадии процесса внутреннего окисления распределения числа частиц N и объёма фазы V_ϕ по толщине пластины слабо изменяются со временем (рис. 8, 9); распределение среднего радиуса частиц \bar{R} по сечению пластины нивелируется и при больших временах процесса \bar{R} не зависит от координаты.

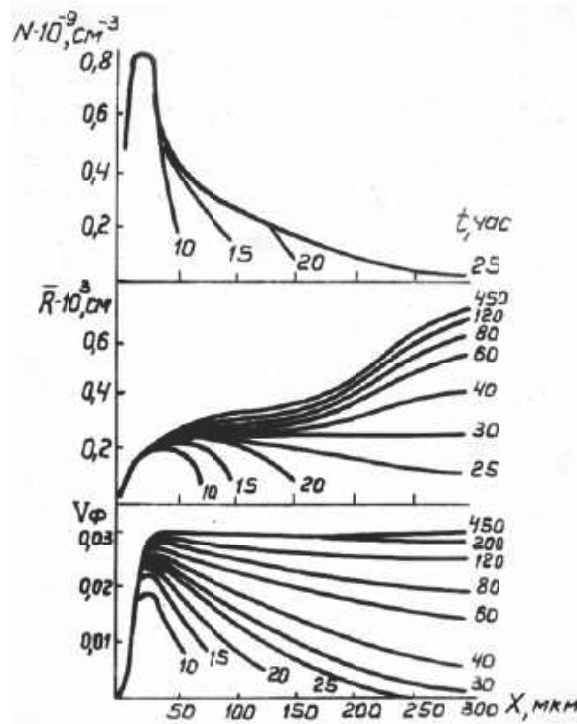


Рисунок 8 – Распределения N , \bar{R} и v_ϕ по глубине пластины для различных времён процесса внутреннего окисления.

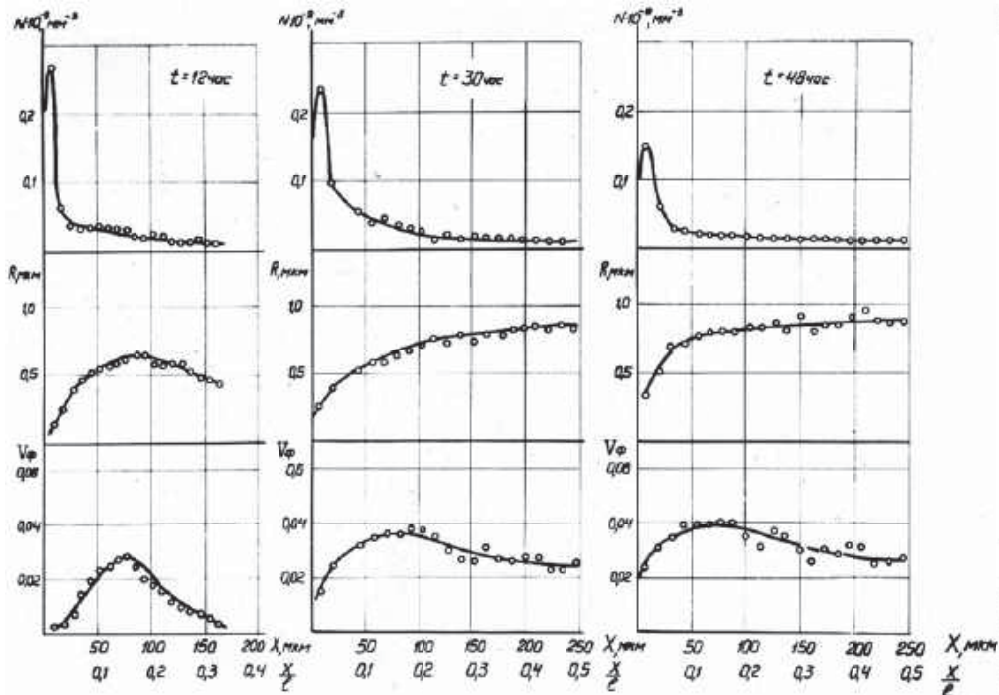


Рисунок 9 – Распределения N , \bar{R} и v_ϕ по сечению пластины сплава $Ni-1\%Cr$ в зависимости от времени внутреннего окисления $l = 500 \text{ мкм}$, $T = 1150^\circ\text{C}$.

Моделирование показывает, что при больших временах, на фоне увеличения среднего размера частиц второй фазы, в данном сечении увеличивается и неоднородность размеров частиц – функция распределения частиц по размерам размывается. В каждом сечении зоны внутреннего окисления с течением времени имеется асимптотическое

приближение критического радиуса частицы R_k к \bar{R} . При этом правый конец функции распределения стремится к точке с абсциссой $R/R_k = 3/2$, однако небольшой «хвост» функции распределения все же остаётся за координатой $R/R_k = 3/2$.

Моделированием и экспериментально исследована кинетика роста среднего радиуса частиц $\bar{R}^n \sim t$. Установлено (рис. 10), что после стадии бурного роста частиц с кинетическим законом, характеризующимся $n \leq 2$, следует стадия медленного роста с $n \gg 3$, которая определяется наличием диффузионного потока вещества на свободные поверхности пластины (в связи с незамкнутостью системы): вещество растворяющихся мелких частиц не полностью поступает на рост крупных.

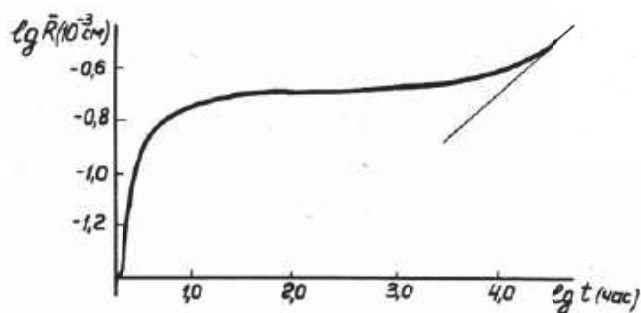


Рисунок 10 – Кинетика роста \bar{R} на асимптотической стадии процесса внутреннего окисления пластины

$$l = 600 \text{ мкм}; x = 25 \text{ мкм}; C_1^0 = 0,0; C_1^1 = 0,01; C_2^0 = 0,12; C_2^1 = 0,10;$$

$$D_{11} = 0,1 \cdot 10^{-7} \frac{\text{см}^2}{\text{с}}; D_{12} = -0,5 \cdot 10^{-9} \frac{\text{см}^2}{\text{с}}; D_{22} = 0,1 \cdot 10^{-11} \frac{\text{см}^2}{\text{с}};$$

$$\alpha = 0,1 \cdot 10^{-17} \frac{\text{см}^3}{\text{с}}; \mu_0 = 0,1 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}; \chi = 0,35 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}; \omega_1 = 3; \omega_2 = 2;$$

По мере уменьшения градиента пересыщения твёрдого раствора в пластине роль диффузионного потока на свободные поверхности уменьшается, система становится все более замкнутой и реализуется установившаяся асимптотическая стадия процесса – коалесценция Лифшица-Слезова с кинетическим законом $\bar{R}^3 \sim t$, Полученные результаты объясняют наблюдавшиеся экспериментально многими авторами отклонения от кубической кинетики роста \bar{R} в сторону $n > 3$ на поздних стадиях эволюции дисперсных двухфазных систем.

Процесс коалесценции во внутреннеокисленной пластине индивидуален для каждого сечения пластины; в одно и то же время различные сечения зоны внутреннего окисления могут находиться на различных стадиях эволюции двухфазной области – зарождения, роста, неустановившейся и стационарной коалесценции. Вместе с тем, сечения пластины, в зависимости от градиента пересыщения между ними, диффузионно взаимодействуют между собой. Максимум пересыщения на асимптотической стадии снова оказывается вблизи поверхности пластины, однако величина его мала и определяется (в соответствии с законом Гиббса-Томсона) различием \bar{R} в разных сечениях пластины. Диффузионные процессы, связанные с образующимся на этой стадии градиентом пересыщения по толщине пластины, определяют процесс выравнивания \bar{R} по сечению пластины.

Асимптотическое приближение к постоянному объёму фазы происходит сверху, со стороны больших значений, что свидетельствует о некотором преобладающем «подрастворении» частиц второй фазы в процессе перехода к установившейся коалесценции. Этот процесс также связан с диффузионным потоком вещества во внешнюю среду.

Результаты теоретического рассмотрения и моделирования асимптотической стадии

процесса внутреннего окисления находятся в хорошем качественном соответствии с экспериментальными данными по внутреннему окислению сплава $Ni-1\%Cr$.

Выводы и перспективы дальнейших исследований. Сформулирована физическая модель процесса внутреннего окисления, математически описываемая системой уравнений диффузии в твёрдом растворе трёхкомпонентных систем, содержащих частицы второй фазы, и уравнения непрерывности для функции распределения частиц по размерам. Проведено численное моделирование процесса внутреннего окисления в пластине бинарного сплава для различных значений кинетических и термодинамических параметров.

Показано, что максимум пересыщения с течением времени смещается к центру пластины, где формируется медленно релаксирующая область с максимальным пересыщением. Кинетика изменения пересыщения в каждом сечении имеет такие стадии: рост до некоторого максимального значения; быстрое уменьшение пересыщения и длительная стадия асимптотического приближения к состоянию равновесия. Соответственно можно выделить и стадии формирования двухфазной области: зарождение; рост частиц; на асимптотической стадии рост частиц за счёт пересыщения твёрдого раствора постепенно уступает место росту по механизму коалесценции.

Модель процесса внутреннего окисления, развитая в работе, позволяет выяснить закономерности формирования двухфазной области и расширить наши представления о физике протекания процесса, что даёт возможность эффективного управления процессом внутреннего окисления путём изменения температурно-временных условий и состава внешней среды. Результаты работы могут быть использованы для разработки новых промышленных технологий дисперсного упрочнения материалов методом внутреннего окисления, для создания новых жаропрочных сплавов, дисперсноупрочнённых магнитных материалов и электротехнических сплавов. В частности, представляет интерес разработка технологии на основе программированного внутреннего окисления, с целью получения дисперсноупрочнённых материалов со слоистой композиционной структурой.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Внутреннее окисление и азотирование сплавов. – М.: Металлургия, 1979. – 200с.
2. Данелия Е.П., Розенберг В.М. Внутреннеокисленные сплавы. – М.: Металлург, 1978. – 232с.
3. Wagner C. Reactionstypen bei der Oxydation von Zegierungen. Z.Electrochem., 1959, Bd.63, s.772–790.
4. Kirkaldy J.S. On the theory of internal oxidation and sulphation of alloys. Canad. Metal. Quarterly, 1969, v.8, p.35–38.
5. Абрамов Г.С., Абрамов М.Г., Бардачёв Ю.Н. Распределение числа частиц в зоне внутреннего окисления.– Физико–технические и технологические приложения математического моделирования.: Сб. научных трудов НАН Украины. Институт математики., Киев, 1998, с.9–12.
6. Абрамов Г.С., Абрамов М.Г. Моделирование перехода от внутреннего окисления к внешнему. – Труды XV Международного симпозиума «Методы дискретных особенностей в задачах математической физики» МДОЗМФ – 2011, с. 15–20.
7. Абрамов Г.С., Абрамов М.Г. Формирование зоны внутреннего окисления при малой свободной энергии формирования окислов. – Вестник ХНТУ, 2011, №3 (42), с. 14–20.
8. Абрамов Г.С., Абрамов М.Г. Математическое моделирование процесса внутреннего окисления в бинарных сплавах; Труды научно–технической конференции «Компьютерное моделирование в наукоёмких технологиях» КМНТ–2012, с.13–16.

9. Абрамов Г.С., Абрамов М.Г. Моделирование процесса формирования структуры диффузионной зоны при одновременном поверхностном и внутреннем окислении сплавов; Вестник ХНТУ, 2012, №1 (44), с. 268–273.

10. Абрамов Г.С., Абрамов М.Г. Формирование двухфазной области при большой свободной энергии формирования окисла легирующих элементов. – Вестник ХНТУ, 2012, №2 (45), с. 12–16.

11. Абрамов Г.С., Абрамов М.Г. Моделирование процесса внутреннего окисления в бинарных сплавах на основе никеля; Труды XVI Международного симпозиума «Методы дискретных особенностей в задачах математической физики» МДОЗМФ –2013.

12. Абрамов Г.С., Абрамов М.Г., Бардачѳв Ю.Н. Влияние циклического изменения температуры на структуру внутреннеокисленной зоны. – Вестник ХНТУ, 2013, №2 (47), с. 6–12.

REFERENCES

1. Kiparisov S.S., Levinskiy Yu.V. Vnutrennee okislenie i azotirovanie splavov. – М.: Metallurgiya, 1979. – 200s.

2. Daneliya E.P., Rozenberg V.M. Vnutrenneokislenyie. splavyi. – М.: Metallurg., 1978. – 232s.

3. Wagner C. Reactionstypen bei der Oxydation von Zegierungen. Z.Electrochem., 1959, Bd.63, s.772–790.

4. Kirkaldy J.S. On the theory of internal oxidation and sulphation of alloys. Canad. Metal. Quarterly, 1969, v.8, p.35–38.

5. Abramov G.S., Abramov M.G., BardachYov Yu.N. Raspredelenie chisla chastits v zone vnutrennego okisleniya.– Fiziko–tehnicheskie i tehnologicheskie prilozheniya matematicheskogo modelirovaniya.: Sb. nauchnyih trudov NAN Ukrainyi. Institut matematiki., Kiev, 1998, s.9–12.

6. Abramov G.S., Abramov M.G. Modelirovanie perehoda ot vnutrennego okisleniya k vneshnemu. – Trudyi XV Mezhdunarodnogo simpoziuma «Metodyi diskretnyih osobenostey v zadachah matematicheskoy fiziki» MDOZMF – 2011, s. 15–20.

7. Abramov G.S., Abramov M.G. Formirovanie zonyi vnutrennego okisleniya pri maloy svobodnoy energii formirovaniya okislov. – Vestnik HNTU, 2011, #3 (42), s. 14–20.

8. Abramov G.S., Abramov M.G. Matematicheskoe modelirovanie protsessa vnutrennego okisleniya v binarnyih splavah; Trudyi nauchno–tehnicheskoy konferentsii «Kompyuternoe modelirovanie v naukoYomkih tehnologiyah» KMNT–2012, s.13–16.

9. Abramov G.S., Abramov M.G. Modelirovanie protsessa formirovaniya strukturyi diffuzionnoy zonyi pri odnovremennom poverhnostnom i vnutrennem okislenii splavov; Vestnik HNTU, 2012, #1 (44), s. 268–273.

10. Abramov G.S., Abramov M.G. Formirovanie dvuhfaznoy oblasti pri bolshoy svobodnoy energii formirovaniya okisla legiruyuschih elementov. – Vestnik HNTU, 2012, #2 (45), s. 12–16.

11. Abramov G.S., Abramov M.G. Modelirovanie protsessa vnutrennego okisleniya v binarnyih splavah na osnove nikelya; Trudyi XVI Mezhdunarodnogo simpoziuma «Metodyi diskretnyih osobenostey v zadachah matematicheskoy fiziki» MDOZMF –2013.

12. Abramov G.S., Abramov M.G., BardachYov Yu.N. Vliyanie tsiklicheskogo izmeneniya temperaturyi na strukturu vnutrenneokislennoy zonyi. Vestnik HNTU, 2013, #2 (47), s. 6–12.

Абрамов Г. С., Абрамов М. Г. ФОРМУВАННЯ ДВОФАЗНИХ ЗОН В ПРОЦЕСІ ВНУТРІШНЬОГО ОКИСЛЕННЯ БІНАРНИХ СПЛАВІВ

Розглянуто закономірності утворення двофазних зон в процесі внутрішнього окислення слабологованих бінарних сплавів. Створена математична модель процесу внутрішнього окислення, що описує кінетику формування та еволюції зони внутрішнього окислення; досліджені закономірності, що керують формуванням двофазної області в процесі внутрішнього окислення; вивчені просторово-часові зміни параметрів структури двофазної області - кількість частин окислів, їх середній радіус і об'єм фази - на різних стадіях еволюції зон внутрішнього окислення. Проведено теоретичний аналіз процесу дифузного насичення легкорухомими компонентами бінарних сплавів. Сформульовані умови виникнення дисперсних частин окислів. Запропонована математична модель формування двофазної області та проведено численне рішення систем рівнянь, що описують кінетику формування та еволюцію двофазної області для різних значущих чинників процесу.

Моделюванням та експериментально показано, що розподіл параметрів структури двофазної області, має складний немонотонний характер. Визначені основні параметри процесу, що впливають на кінетику утворення двофазної зони в пластині слабологованих бінарних сплавів на основі нікелю. Вивчені всі стадії процесу окислення пластини - від зародження до коалесценції частинок другої фази.

Результати роботи можуть бути використані для розробки нових технологій термічної та хіміко-термічної обробки для дисперсного зміцнення матеріалів методом внутрішнього окислення, як фізичної основи для пошуку шляхів забезпечення певних розподілів параметрів структури зон внутрішнього окислення, необхідних для надання даному сплаву конкретного комплексу фізико-механічних якостей.

Порівняння результатів моделювання та експериментальних результатів показали їх хорошу відповідність, що дозволяє рекомендувати їх для розробки нових технологій дисперсного зміцнення, нових жароміцних сплавів, дисперсно-зміцнених магнітних матеріалів та електротехнічних сплавів.

Ключові слова: внутрішнє окислення, бінарні сплави, двофазна область, зона внутрішнього окислення, параметри зони внутрішнього окислення, математичне моделювання, кінетика формування зони внутрішнього окислення.

Abramov G. S., Abramov M. G. FORMATION OF TWO-PHASE ZONE DURING INTERNAL OXIDATION OF BINARY ALLOYS

Studied regularities of two-phase regions in the process of internal oxidation lightly doped binary alloys. The aim of the study was to create a mathematical model of the process of internal oxidation kinetics of the formation and evolution of internal oxidation zone; investigation of the laws governing the formation of the two-phase region in the process of internal oxidation; study of spatiotemporal change the two-phase structure - the number of particles of oxides, their average radius and volume phase - at different stages of the evolution of the internal oxidation zone.

In this paper, a theoretical analysis of the process of diffusion saturation lightfast component binary alloys. The conditions of education dispersed oxide particles. A mathematical model of two-phase region and the numerical solution of systems of equations describing the kinetics of formation and evolution of the two-phase region for different values of the process parameters.

Simulation and experimentally shown that the distribution of the two-phase structure parameters are complex nonmonotonic. The influence of the main process parameters on the kinetics of formation of two-phase region in the plate lightly doped binary nickel-based alloys. Studied all stages of the oxidation of the plate - from the origin to the particle coalescence of second phase particles.

The results can be used to develop new technologies of thermal and chemical-thermal treatments for dispersion hardening materials by internal oxidation, as the physical basis for finding ways to ensure the specified parameter distributions of internal oxidation zone structure needed to make this alloy required complex physical and mechanical properties.

Comparison of simulation results and experimental results showed good agreement that allows us to recommend them to develop new technologies dispersion hardening, new heat-resistant steels-hardened magnetic materials and electrical alloys.

Keywords: internal oxidation, binary alloys, two-phase region, the area of the internal oxidation zone of internal oxidation parameters, mathematical modeling, the kinetics of formation of internal oxidation zone.