УДК 539.219.1:548.4:539.219.3

© 2005 р. Р.Д. Венгренович, С.В. Ярема, А.В. Москалюк

Чернівецький національний університет ім.Ю.Федьковича, Чернівці

КОАЛЕСЦЕНЦІЯ ДИСПЕРНИХ ФАЗ У МЕТАЛЕВИХ СПЛАВАХ

Розрахована функція розподілу частинок за розмірами $f(r,t)$ для випадку, коли масоперенос здійснюється шляхом дислокаційно-матричної дифузії, причому кількість дислокацій $Z\neq$const. Розрахунок виконаний у рамках теорії ЛСВ за умови, що сумарний потік до частинки (від частинки) j складається з двох потоків j_v та j_d, зумовлених, відповідно, об'ємною або матричною дифузією та дифузією вздовж дислокаційних трубок. Показано, що характер поведінки $f(r,t)$ залежить від співвідношення між потоками j_v та j_d.

The function of particles distribution on sizes $f(r,t)$ for a case when the masshift is carried out by means of dislocation-matrix diffusion ($Z\neq$const) have been worked out. The calculation was made within the frameworks of LSV theory under condition that the summary flow to a particle (from a particle) j consists of two flows j_v and j_d, stipulated respectively by volume or matrix diffusion and diffusion along dislocation tubes. It is shown, that the nature of behaviour of $f(r,t)$ depends on the correlation between the flows j_v and j_d.

Високозміцнений стан, який досягається під час старіння, може бути частково або повністю усунений у процесі коалесценції за Оствальдом (дозрівання за Оствальдом). Дрібнодисперсні частинки зміцнюючої фази відіграють роль стопорів руху дислокацій. Із часом відстань між частинками зростає, що приводить до зменшення напруги, необхідної для проштовхування дислокацій між виділеннями, а відповідно до зменшення межі плинності. Відбувається знеміцнення сплавів. Особливо помітним воно стає при підвищених температурах.

Можливість усунення небажаного знеміцнення сплавів вимагає наявності інформації про характер поведінки з часом як кожної окремої частинки, так і всього ансамблю розмірів частинок зміцнюючої фази. Найбільш повну інформацію про це містить у собі функція розподілу частинок за розмірами $f(r,t)$. Її аналітичний вигляд залежить від механізму масопереносу. Оскільки сучасна теорія міцності та пластичності базується на уявленнях про зародження, розмноження та рух дислокацій, цікаво було б дослідити, як впливають дислокації на характер розподілу за розмірами $f(r,t)$. Це особливо цікаво для випадку, коли розміри частинок $r \geq \sqrt[3]{\frac{D_d Z_0 q^{3/2}}{4\pi^2 D_v}}$, тобто коли додатково, крім дифузії вздовж дислокацій, необхідно враховувати матричну або об'ємну дифузію [1]. Виникає задача визначення аналітичного вигляду функції розподілу за розмірами $f(r,t)$ в умовах дислокаційно-матричної дифузії, коли кількість дислокацій, закріплених на поверхні частинки Z не залишається постійною, а зменшується зі збільшенням радіуса частинки.

Зазначимо, що окремо для матричної дифузії та дифузії вздовж дислокацій ($Z\neq$const) аналітичний вигляд $f(r,t)$ відомий [2-4]. Для визначення $f(r,t)$ використаємо метод, запропонований в [5-7]. Функцію розподілу подамо у вигляді

$$f(r,t) = \varphi(r_g)\cdot g(u), \tag{1}$$

де u – відносний розмір, $u = r/r_g$, $r_g=\psi(t)$. Функцію $\varphi(r_g)$ визначимо з виразу для об'ємної долі фази виділення [2]

$$\Phi = \frac{4}{3}\pi\int_0^{r_g} r^3 f(r,t)dr, \tag{2}$$

де r_g – верхня межа розмірів частинок. Після підстановки (2) в (1), одержимо

$$\varphi(r_g) = \frac{Q}{r_g^4}, \tag{3}$$

де $Q = \Phi \Big/ \frac{4}{3}\pi\int_0^1 u^3 g(u)du$.

Функцію розподілу частинок за відносними розмірами $g(u)$ можна визначити з рівняння неперервності

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(f\left(r,t\right)\right)+\frac{\partial}{\partial r}\left(f\left(r,t\right)\dot{r}\right)=0\,, \qquad (4)$$

де $\dot{r}=dr/dyt$ – швидкість росту (розчинення) окремої частинки радіуса r, яка невідома та вигляд якої ще треба встановити.

Швидкість росту визначається з рівняння

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{4}{3}\cdot\pi r^3\right)=j\nu_m\,. \qquad (5)$$

В умовах дислокаційно–матричної дифузії сумарний потік речовини до частинки (від частинки)

$$j=j_d+j_v, \qquad (6)$$

де j_v – потік, зумовлений матричною дифузією, j_d – потік до частинки за рахунок дифузії вздовж дислокацій

$$j_v=4\pi r^2 D_v\left(\frac{dc}{dR'}\right)_{R'=r},$$

$$j_d=\frac{Z_0 q^{3/2}}{\pi r}D_d\left(\frac{dc}{dR'}\right)_{R'=r}, \qquad (7)$$

де D_v – коефіцієнт об'ємної дифузії, D_d – коефіцієнт дифузії вздовж дислокацій, тобто дислокаційних трубок перерізом q, ($b^2\le q\le 60b^2$, b – вектор Бюргерса), ν_m – молярний об'єм, z – кількість дислокацій, що перерізають частинку [1].

У рамках теорії ЛСВ [2,7] градієнт речовини на поверхні частинки

$$\left(\frac{dc}{dR}\right)_{R=r}=\frac{<c>-c_r}{r}, \qquad (8)$$

де $<c>$ – середня концентрація речовини в розчині, c_r – концентрація на межі з частинкою радіусом r задається формулою Томсона

$$c_r=c_\infty\left(1+\frac{2\sigma\nu_m}{RT}\frac{1}{r}\right). \qquad (9)$$

Враховуючи, що середній радіус $<r>$ та критичний r_k рівні між собою $<r>\equiv r_k$, (8) набуває вигляду

$$\left(\frac{dc}{dR'}\right)_{R'=r}=\frac{2\sigma\nu_m}{RT}c_\infty\frac{1}{r^2}\left(\frac{r}{r_k}-1\right). \qquad (10)$$

З (5) знаходимо швидкість росту

$$\frac{dr}{dt}=\frac{2\sigma\nu_m^2 c_\infty D_v}{RT}\frac{1}{r^2}\left(1+\frac{D_d Z_0 q^{3/2}}{D_v 4\pi^2 r^3}\right)\left(\frac{r}{r_k}-1\right). \qquad (11)$$

Позначимо через x та $(1–x)$ відповідно частку j_v та j_d в сумарному потоці j

$$\frac{j_v}{j}=x\,,\quad \frac{j_d}{j}=1-x\,,\quad \frac{j_d}{j_v}=\frac{1-x}{x}, \qquad (12)$$

де $0\le x\le 1$. Крім того, необхідно врахувати, що вираз для потоків (7) справедливий для довільної частинки, включаючи r_g. Тому (11) можна переписати

$$\frac{dr}{dt}=\frac{2\sigma\nu_m^2 c_\infty D_v}{RT}\frac{1}{r^2}\left(1+\frac{1-x}{x}\frac{r_g^3}{r^3}\right)\left(\frac{r}{r_k}-1\right). \qquad (13)$$

При x=1, j_d=0 і $j=j_v$, тобто ріст лімітується тільки матричною дифузією [2]

$$\frac{dr}{dt}=\frac{2\sigma\nu_m^2 c_\infty D_v}{RT}\frac{1}{r^2}\left(\frac{r}{r_k}-1\right). \qquad (14)$$

При x=0, j_v=0 і $j=j_d$. Коалесценція частинок здійснюється шляхом дислокаційної дифузії [1,3]:

$$\frac{dr}{dt}=\frac{Z_0 q\sigma\nu_m^2 c_\infty D}{\pi RT}\frac{1}{r^5}\left(\frac{r}{r_k}-1\right). \qquad (15)$$

Рівняння (13) та (16) дозволяє визначити відношення r_g/r_k. Згідно з [5],

$$\left.\frac{d}{dr}\left(\frac{\dot{r}}{r}\right)\right|_{r=r_g}=0\,, \qquad (16)$$

де $\dot{r}\equiv dr/dt$.

Застосувавши цю методику до випадку дислокаційно-матричної дифузії та розділивши (13) на r, рівняння для питомої швидкості росту набуває вигляду

$$\frac{\dot{r}}{r}=\frac{2\sigma\nu_m^2 c_\infty D_v}{RT}\frac{1}{r^3}\left(1+\frac{1-x}{x}\frac{r_g^3}{r^3}\right)\left(\frac{r}{r_k}-1\right). \qquad (17)$$

З нього, виконавши диференціювання (16), одержимо:

$$\frac{r_g}{r_k}=\frac{6-3x}{5-3x}. \qquad (18)$$

Якщо x=0, процес росту лімітується дислокаційною дифузією ($Z\ne$const) ($j=j_d$), r_g/r_k=6/5.

Якщо x=1, ріст відбувається в умовах матричної дифузії ($j=j_v$), r_g/r_k=3/2.

У випадку дислокаційно-матричної дифузії r_g/r_k змінюється в інтервалі між значеннями $\frac{6}{5}\le\frac{r_g}{r_k}\le\frac{3}{2}$ в залежності від значень x.

Знаючи $\dot{r}$, можна визначити $g(u)$. Однак перед тим як підставити в рівняння (4), (1) і (13), подамо швидкість росту в іншому вигляді

$$\dot{r}=\frac{\upsilon A}{r^2}, \qquad (19)$$

де $$\upsilon=\left(1+\frac{1-x}{x}\frac{1}{u^3}\right)\left(u\frac{6-3x}{5-3x}-1\right),$$

$$A = \frac{RT}{2\sigma\nu_m^2 c_\infty D_v}. \qquad (20)$$

Якщо тепер в (4) підставити (1) і (19) та перейти від диференціювання за r і t до диференціювання за u, то в (4) розділяються змінні й отримуємо

$$\frac{dg(u)}{g(u)} = -\frac{4\upsilon_g + 2\frac{\upsilon}{u^3} - \frac{1}{u^2}\frac{d\upsilon}{du}}{u\upsilon_g - \frac{\upsilon}{u^2}} du, \quad (21)$$

де враховано, що $\frac{dr_g}{dt} = \upsilon_g \frac{A}{r_g^2}$, $\frac{du}{dr} = \frac{1}{r_g}$,

$$\frac{du}{dr_g} = -\frac{u}{r_g}.$$

$$\upsilon_g = \upsilon\big|_{u=1} = \frac{1}{x(4-2x)}. \qquad (22)$$

Підставивши в (21), (20) та (22), одержуємо

$$\frac{dg(u)}{g(u)} = -du[4u^6 + (6x-3x^2)u^4 - 2(5x-3x^2)u^3 + 4(3x^2-9x+6)u - 5(3x^2-8x+5)] / [u(u^6 - (6x-3x^2)u^4 + (5x-3x^2)u^3 - (3x^2-9x+6)u + (3x^2-8x+5))]. \qquad (23)$$

Для того, щоб проінтегрувати (23), необхідно многочлен шостого степеня в знаменнику розкласти на прості множники. З фізичних міркувань зрозуміло, що шукана функція $g(u)$ є унімодальною і двічі при u=0 та u=1 перетворюється в нуль. Тому многочлен в знаменнику повинен мати два дійсних корені при u=1, тобто

$$u[u^6 - (6x-3x^2)u^4 + (5x-3x^2)u^3 - (3x^2-9x+6)u + (3x^2-8x+5)] = (1-u)^2[u^4 + 2u^3 - (6x-3x^2-3)u^2 - (7x-3x^2-4)u - (8x-3x^2-5)].$$

У свою чергу поліном четвертого степеня можна подати як

$$u^4 + 2u^3 - (6x-3x^2-3)u^2 - (7x-3x^2-4)u - (8x-3x^2-5) = (u^2+au+d)(u^2+bu+g),$$

де a, d, b, g – визначаються з рівняння четвертого ступеня

$$u^4 + (a+b)u^3 + (ab+d+g)u^2 + (ag+bd)u + dg = 0$$

Враховуючи це, (23) перепишеться

$$\frac{dg(u)}{g(u)} = [-4u^6 + (6x-3x^2)u^4 - 2(5x-3x^2)u^3 + 4(3x^2-9x+6)u - 5(3x^2-8x+5)]du / [u(1-u)^2(u^2+au+d)(u^2+bu+g)]. \qquad (24)$$

При x=0, j_v=0 і $j=j_d$, тобто ріст частинок лімітується дислокаційною дифузією

$$\frac{dg(u)}{g(u)} = -\frac{4u^6 + 24u - 25}{u(u^6 - 6u + 5)} du. \qquad (25)$$

Після інтегрування одержуємо [3-4].

$$g(u) = u^5 \exp\left(-\frac{0,2}{(1-u)}\right) \times \exp\left(-0,0287\,\mathrm{arctg}\frac{2u+a}{\sqrt{4b-a^2}}\right) \times \exp\left(-0,1127\,\mathrm{arctg}\frac{2u+c}{\sqrt{4d-c^2}}\right)(1-u)^{-\alpha} \times (u^2+au+b)^{-\beta}(u^2+cu+d)^{-\gamma}, \quad (26)$$

де $a\cong 2,576$, $b\cong 2,394$, $c\cong -0,576$, $d\cong 2,088$, $\alpha\cong 41/15$, $\beta\cong 1,562$, $\gamma\cong 1,572$.

При x=1, j_d=0 і $j=j_v$, ріст частинок лімітується об'ємною або матричною дифузією

$$\frac{dg(u)}{g(u)} = -\frac{4u^3 + 3u - 2}{u(1-u)^2(u+2)} du. \qquad (27)$$

Після інтегрування одержуємо розподіл Ліфшица-Сльозова в змінній $u=r/r_g$:

$$g(u) = u^2(1-u)^{-11/3}(u+2)^{-7/3}\exp\left(-\frac{1}{1-u}\right). \quad (28)$$

У випадку дислокаційно-матричної дифузії, коли $j=j_v+j_d$, а $0\le x\le 1$, необхідно проінтегрувати (24), що дає

$$g(u) = \frac{u^5(u^2+au+d)^{\frac{D}{2}}(u^2+bu+g)^{\frac{F}{2}}}{(1-u)^B}\exp\left(\frac{C}{1-u}\right) \times \exp\left(\frac{E - \frac{Da}{2}}{\sqrt{d-\frac{a^2}{4}}}\mathrm{arctg}\frac{u+\frac{a}{2}}{\sqrt{d-\frac{a^2}{4}}}\right) \times \exp\left(\frac{G - \frac{Fb}{2}}{\sqrt{g-\frac{b^2}{4}}}\mathrm{arctg}\frac{u+\frac{b}{2}}{\sqrt{g-\frac{b^2}{4}}}\right), \quad (29)$$

де конкретні значення коефіцієнтів в залежності від вкладу дислокаційної та матричної дифузії наведені в таблиці 1.

Точку u', в якій (29) досягає максимуму, можна визначити з рівняння:

$$4u^6 + \left(6x - 3x^2\right)u^4 - 2\left(5x - 3x^2\right)u^3 + \\ + 4\left(3x^2 - 9x + 6\right)u - 5\left(3x^2 - 8x + 5\right)\Big|_{u=u'} = 0. \quad (30)$$

Таблиця 1. Числові значення впливу дислокаційної та матричної дифузії

	x=0	x=0,25	x=0,5	x=0,75	x=1
A	2,576	2,715	2,744	2,639	2
B	–0,576	–0,715	–0,744	–0,639	–
D	2,394	2,17	1,837	1,376	–
G	2,088	1,469	0,954	0,499	–
A	5	5	5	5	2
B	2,731	3,005	3,387	3,529	–3,667
C	–0,2	–0,291	–0,443	–1,102	1
D	–3,117	–3,217	–3,268	–3,36	–2,333
E	–4,036	–3,967	–3,788	–3,692	–
F	–3,143	–2,777	–2,345	–2,118	–
G	0,748	0,514	0,394	0,809	–

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Kreye H.* Einflus von Versetzungen auf die Umlosung von Teilchen. – Zs. Metallkunde. – 1970. – **61**, Nb. 2. – S. 108-113.
2. *Wagner C.* Theorie der Alterung von Niderschlagen dürch Umlösen (Ostwald Reifung) // Zs. Electrochem. – 1961. – **65**, Nb. 7/8. – S. 581–591.
3. *Лифшиц И.М.*, *Слёзов В.В.* О кинетике диффузного распада пересыщенных твердых растворов // ЖЭТФ. – 1958. – **35**, № 2. – С. 479–492. [*Lifshits I.M.*, *Slezov V.V.* The kinetics of precipitation from supersaturated solid solution // J. Phys. Chem. Solids. – 1961. – **19**, No. 1/2. – P.35–50.].
4. *Vengrenovich R.D.*, *Gudyma Yu.V.* and *Yarema S.V.* Ostwald Ripening under dislocation diffusion // Scripta Materialia. – 2002. – **46**, No. **5**. – P.363-367.
5. *Vengrenovitch R.D.* On the Ostwald ripening theory // Acta metall. – 1982. – **30**. – P.1079–1086.
6. *Венгренович Р.Д.* К решению задачи о кинетике коалесценции по Оствальду // Докл. АН УССР. Сер. А. – 1983. – №7. – С.28-33.
7. *Венгренович Р.Д.* О кинетике коалесценции дисперсных выделений на дислокационной сетке. // ФММ. – 1975. – **39**. – С.435-439.