

**ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРУ  
ВНУТРЕННЕОКИСЛЕННОЙ ЗОНЫ**

**Постановка проблемы.** Одним из перспективных направлений практического использования процесса внутреннего окисления является организация программированного процесса с целью получения заданной кинетики роста двухфазной зоны внутреннего окисления (ЗВО) и распределения в ней частиц окислов. Циклическое изменение парциального давления кислорода или температуры приводит к интересному и сложному виду ЗВО: формированию "полосчатой" структуры, то есть чередованию двухфазных зон с областями, практически свободными от окислов легирующего элемента. Однако, и в теоретическом, и в экспериментальном отношении этот процесс изучен недостаточно.

**Анализ публикаций по теме исследования.** Мейжеринг [1,2] и Рапп [3] показали, что температурное циклирование в процессе внутреннего окисления может вызвать образование закономерно чередующихся в диффузионной зоне окисных пленок. Структуры подобного типа наблюдались при внутреннем окислении сплава  $Ag-0,15\%Be$  при  $800^{\circ}C$  с колебаниями температуры  $\pm 6^{\circ}C$  и сплава  $Cu-0,35\%Be$  при  $1000^{\circ}\pm 9^{\circ}C$  [2]. Аналогичное влияние оказывает и изменение парциального давления кислорода в процессе внутреннего окисления. В работе [3] Рапп рассмотрел поведение сплава при скачкообразном изменении внешнего давления кислорода. Он показал, что в сплаве  $Ag-3,45 \text{ ат.}\%In$  направление движения фронта внутреннего окисления может быть изменено на обратное при резком уменьшении парциального давления кислорода, и вычислил температурно-временную программу,

необходимую для остановки фронта внутреннего окисления  $\frac{d\xi}{dt} = 0$  целью создания плотной,

подповерхностной защитной пленки  $In_2O_3$ . В отечественной литературе известно решение подобной задачи программированного окисления, проведенное Барьяхтаром и Яблонским [4], которые на основе модели Вагнера вычислили программу изменения парциального давления кислорода для остановки фронта внутреннего окисления. Аналогичная попытка для разбавленных сплавов  $Ag-Mg$  была предпринята Бошем и др. [5], которые программировали изменение парциального давления кислорода

для поддержания постоянной скорости внутреннего окисления  $\frac{d\xi}{dt} = const$  с целью получить

двухфазную зону с однородными по размеру и равномерно распределенными частицами, а тем самым и равную твердость и прочность по всему образцу.

В целом, как экспериментальные работы по изучению процесса внутреннего окисления при нестационарных внешних условиях, так и теоретические обоснования этого процесса не получили должного развития. Теоретический анализ влияния нестационарности внешних условий не пошел дальше задач об условиях остановки фронта внутреннего окисления. Полосчатая структура, наблюдавшаяся в работах Мейжеринга не стала объектом более глубоких теоретических и экспериментальных исследований. Мейжеринг объяснял свои эксперименты исходя из различия энергий активации диффузии кислорода и бериллия в серебре; Рапп исходил из несоответствия концентрационных профилей диффундирующих компонентов новым граничным условиям, изменившимся при скачкообразном изменении температуры (или давления). Между тем, нередко случаи, когда объяснение экспериментальных данных по внутреннему окислению с термоциклированием даже с помощью настолько общих качественных рассуждений встречает серьезные затруднения. Например, в работе [6] наблюдалось образование окисных пленок в системе  $Cu-Si$ , тогда как при тех же условиях эксперимента (изменения температуры и парциального давления кислорода) в системах  $Cu-Al$ ,  $Cu-Ti$ ,  $Cu-Sn$  пленок не обнаружено. При этом объем выделяющейся фазы во всех системах был примерно равен и невелик (не более 2-3%) и эффект встречной диффузии, по оценкам авторов, также одного порядка для всех систем.

**Цель статьи.** Целью статьи является численное моделирование и экспериментальное исследование процесса внутреннего окисления с термоциклированием в слаболегируемых сплавах на основе никеля.

**Основная часть.** Разработанный в работах [7-11] подход, основанный на компьютерной реализации достаточно полной математической модели процесса, позволяет выявить основные закономерности эволюции формирования зоны внутреннего окисления и прогнозировать её структуру.

Опираясь на результаты моделирования процесса внутреннего окисления в пластине, рассмотрим кинетику изменения функции пересыщения  $L(t)$  для различных сечений пластины при стационарных внешних условиях (рис.1). Проведем мысленный эксперимент по циклическому изменению температуры,

полагая, что диффузионные параметры меняются несущественно, а уровень равновесия ( $L=I$ ) может быть изменен в пределах максимального значения пересыщения на рис.1.

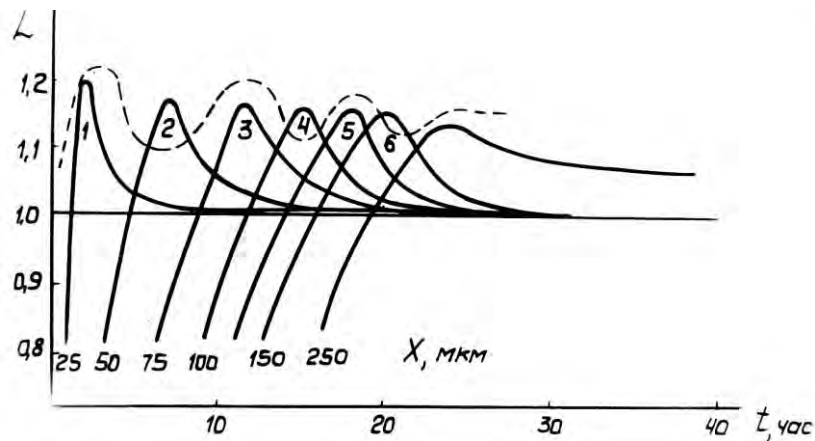


Рис.1. Кинетика изменения функции пересыщения в различных сечениях пластины  $C_1^0 = 0,0$ ;

$$C_1^1 = 0,01; \quad C_2^0 = 0,12; \quad C_2^1 = 0,10; \quad D_{11} = 0,1 \cdot 10^{-7} \frac{см^2}{с}; \quad D_{12} = -0,5 \cdot 10^{-9} \frac{см^2}{с};$$

$$D_{22} = 0,1 \cdot 10^{-11} \frac{см^2}{с}; \quad l = 600 мкм; \quad \alpha = 0,1 \cdot 10^{-17} \frac{см^3}{с}; \quad \mu_0 = 0,1 \cdot 10^{16} с^{-1}; \quad \chi = 0,35 \cdot 10^{14} см^{-2}; \quad \omega_1 = 3; \quad \omega_2 = 2;$$

Видно, что в то время, как максимум пересыщения достигает 2-го сечения, в 1-м, приповерхностном сечении пересыщение уже успело релаксировать и достаточно мало; поэтому, если к данному моменту времени текущее значение уровня равновесия (вследствие изменения температуры) окажется лежащим между значениями функции пересыщения для 1-го и 2-го сечений, отсчитываемыми от "старого" (до начала циклирования) уровня равновесия, то в 2-м сечении произойдет выделение частиц второй фазы, а в 1-м оно исключено. Итак, если изменение во времени уровня равновесия посредством термоциклирования будет организовано таким образом, что уровень пересыщения для 1-го сечения (отсчитываемый от начального, "старого" уровня равновесия  $L=I$ ) никогда не превысит текущего значения уровня равновесия (пунктирная линия на рис.1), то в 1-м сечении будет исключено образование частиц второй фазы, это сечение пластины останется свободным от выделений второй фазы.

Аналогичное рассмотрение можно провести и для сечений 3 и 4. Поскольку сечения образуют непрерывное множество, то обобщая проведенное рассмотрение, можно видеть, что в итоге запрограммированного таким образом окисления в зоне внутреннего окисления будут соседствовать полосы, в сечениях которых реализовались условия образования второй фазы, с полосами, в сечениях которых эти условия не были реализованы. Сказанное поясняет приближенная схема, приведенная на рис.2, на которой показана кривая, огибающая максимумы функции пересыщения различных сечений пластины,  $L(x,t)$  и кривая текущих значений уровня равновесия  $L_p(T(t))$ , как осциллирующая функция переменной во времени температуры.

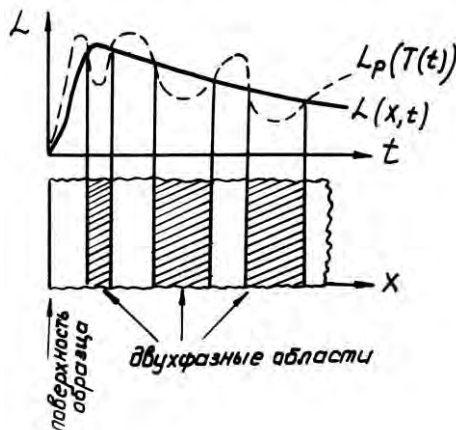


Рис.2. Приближённая схема образования полосчатых зон при термоциклировании в процессе внутреннего окисления

В полосе значений  $x$ , для которых выполняется условие  $L(x) > L_f(t)$  реализуются условия образования частиц второй фазы, для тех же значений  $x$ , где имеет место  $L(x) \leq L_f(t)$ , образование второй фазы невозможно и эта полоса значений  $x$  свободна от окислов.

Из схемы на рис.2 ясно, что само существование и характеристики двухфазной полосчатой структуры существенно определяются видом и взаимным расположением кривых  $L(x)$  и  $L_f(t)$ .

Таким образом, термоциклирование, приводящее к осциллирующей временной зависимости уровня равновесия твердого раствора, если оно организовано надлежащим образом, может привести к созданию "полосчатой" структуры двухфазной области: зона внутреннего окисления в этом случае представляет собой чередование полос двухфазной области с полосами, свободными от выделений второй фазы, причем ширина двухфазных полос, их количество и интервалы между ними могут регулироваться параметрами термоциклирования.

Более детальные сведения о механизме и кинетике процесса формирования "полосчатой" структуры можно получить с помощью численного моделирования. Для построения теоретических распределений параметров структуры двухфазной области (числа дисперсных частиц, их среднего размера и суммарного объема) использовались численные решения замкнутой системы уравнений:

- уравнений диффузии в твердом растворе двухфазной области ( $0 \leq x \leq y(t)$ )

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

с граничными условиями на свободной поверхности

$$C_i(0) = C_i \quad (i = 1, 2) \quad (2)$$

- уравнений диффузии в твердом растворе сплава ( $x \geq y(t)$ )

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ii} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + D_{ij} \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2}; \quad (D_{21} = 0); \quad (i, j = 1, 2) \quad (3)$$

- уравнения непрерывности для функции распределения частиц второй фазы по размерам (для каждого сечения двухфазной области)

$$\frac{\partial f}{\partial t'} + \frac{\partial v_R f}{\partial R} = \mu(R, t') \quad (4)$$

-уравнений массового баланса на границе двухфазная область-сплав

$$J_i|_{x=y-0} = J_i|_{x=y+0}; \quad C_i(x = y - 0, t) = C_i(x = y + 0, t); \quad (i = 1, 2) \quad (5)$$

- уравнения линий растворимости

$$(a_{1p})^{\omega_1} (a_{2p})^{\omega_2} = \exp \frac{\Delta G}{RT} \quad (6)$$

Результаты моделирования показали, что число частиц и объем фазы при внутреннем окислении с термоциклированием являются осциллирующими функциями. При этом общее время циклирования не должно быть большим, так как со временем происходит размытие максимума кривой  $L(x)$  и, соответственно, размытие полос в зоне внутреннего окисления. Не должна быть велика и продолжительность стадий, на которых  $L < 1$ , чтобы не допускать значительного растворения уже образовавшихся частиц. По этой же причине амплитуда циклирования должна быть такой, чтобы на этапе растворения частиц не реализовывался случай  $L \ll 1$ .

В работе были проведены эксперименты по программированному внутреннему окислению пластинчатых образцов сплавов  $Ni-2,5\%Al-1,5\%Hf$ . Внутреннее окисление проводили по методике двух печей: часть ампулы с окислительной смесью находилась в одной печи, в которой поддерживалась постоянная температура; часть ампулы с образцами находилась в другой печи, на которой осуществлялось термоциклирование по заданной программе. Температурный интервал термоциклирования подбирали таким образом, чтобы на нижнем уровне температуры диффузионный виртуальный путь попадал в двухфазную область, т.е. лежал выше предполагаемой линии растворимости, а на верхнем температурном уровне вся система находилась бы в однофазной области – в области твердого раствора. Так как точное определение зависимости линии равновесия от температуры для реального тройного сплава является достаточно трудной самостоятельной задачей, то в эксперименте подбор температурного интервала циклирования осуществлялся предположительно. При этом практически чаще реализуются случаи, когда не удается добиться наличия полос полностью свободных от частиц второй фазы (рис.4-7).

Однако и в этом случае осциллирование уровня равновесия в твердом растворе вследствие термоциклирования, приводит к тому, что условия образования второй фазы в различных сечениях зоны

внутреннего окисления существенно отличаются. Металлографический анализ показывает, что по сечению внутреннеокисленной зоны в этом случае имеются осцилляции числа частиц и объема фазы, коррелированные с осцилляциями температуры.

На рис.3 представлена микрофотография поперечного шкафа пластинки сплава  $Ni-2,5\%Al-1,5\%Hf$ , внутреннеокисленного по программе термоциклирования.

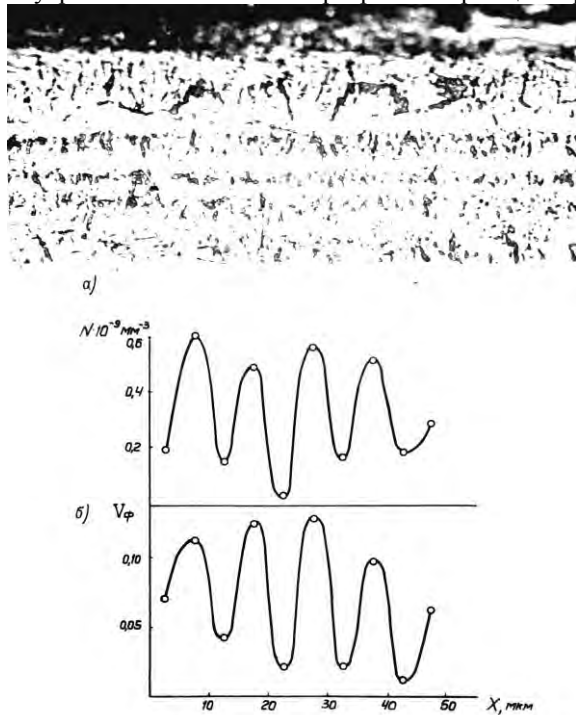


Рис.3. Распределение числа частиц  $N$  и объема фазы  $V_\phi$  по сечению образца  $Ni-2,5\%Al-1,5\%Hf$ , внутреннеокисленного с термоциклированием.

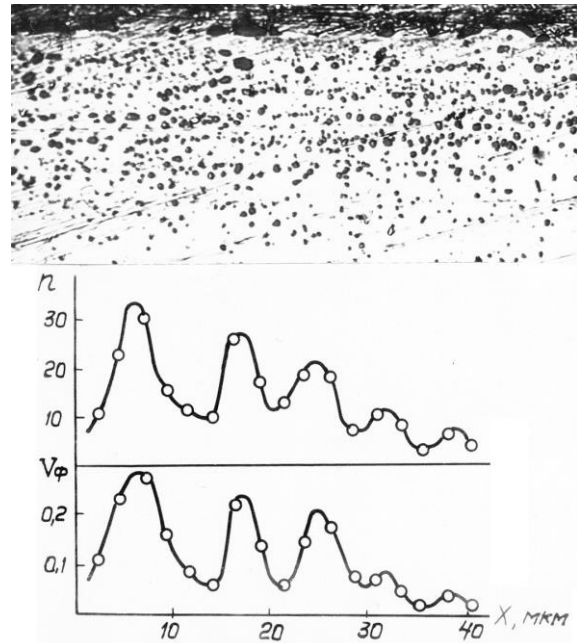


Рис.4. Распределение числа плоских сечений  $n$  на единице длины секущей и объема фазы  $V_\phi$  по глубине внутреннеокисленной зоны термоциклированных образцов  $Ni-1,78\%Ti$

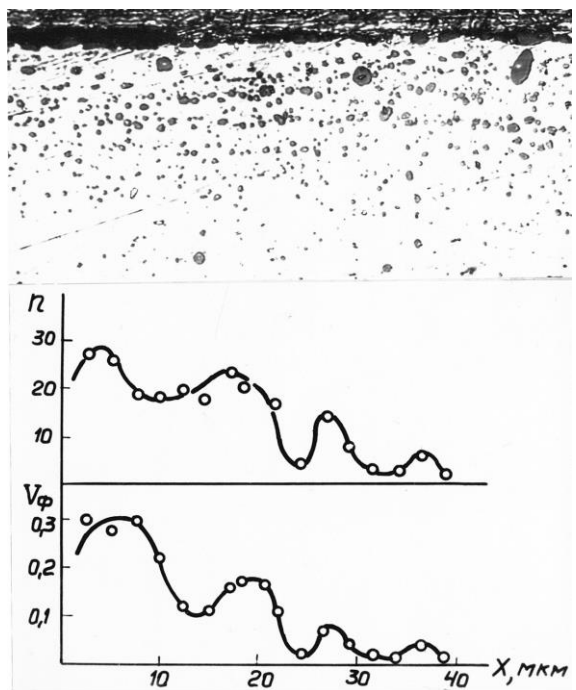


Рис.5. Распределение числа плоских сечений  $n$  на единице длины секущей и объема фазы  $V_\phi$  по глубине образца  $Ni-2,62\%Ti$  внутреннеокисленного с термоциклированием

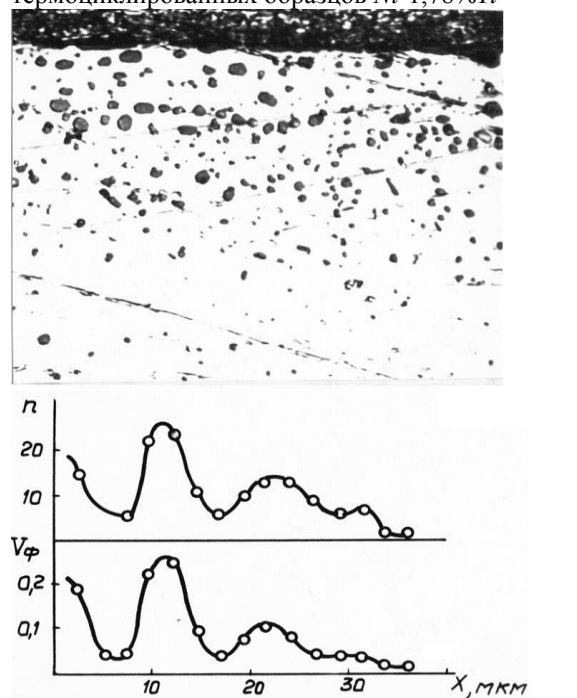


Рис.6. Распределение частиц (числа плоских сечений  $n$ ) и объема фазы  $V_\phi$  по глубине зоны внутреннего окисления с термоциклированием образца  $Ni-2,62\%Ti$

Видно, что зона внутреннего окисления имеет полосчатую структуру – полосы двухфазной области чередуются с полосами, свободными от частиц окислов, причем число двухфазных полос соответствует числу выдержек температуры при термоциклировании на нижнем уровне. На рис.3б приведены соответствующие этому эксперименту данные о распределении числа частиц  $x$  и объема фазы  $V_{\phi}$  по сечению зоны внутреннего окисления, полученные с помощью количественной металлографии.

На рис.4-6 приведены аналогичные данные по программированному внутреннему окислению пластин сплава  $Ni-Ti$ . Из микрофотографий рис.4-6 видно, что сплавы  $Ni-Ti$  имеют меньшую склонность к эффекту термоциклирования, чем  $Ni-Al-Hf$ ; полосчатая структура в данном случае выражена не так ясно, как на рис.3 – она более "размыта", сглажена, хотя и здесь на микрофотографиях четко выделяются сечения, на которых частицы окисла  $TiO_2$  расположены цепочкой. Сечения, где наиболее полно реализовывались условия образования частиц второй фазы, как бы декорированы строчечными выделениями окислов. Между такими "строчками" лежат области менее богатые окислами и расположение частиц здесь неупорядочено. Обработка экспериментальных данных по термоциклированному внутреннему окислению сплавов  $Ni-Ti$  методами количественной металлографии показывает (рис.4–6), что и в этом случае распределение числа частиц и объема фазы по сечению внутреннеокисленной зоны являются осциллирующими функциями.

Один из экспериментов был проведен по несколько измененной методике. Температура образцов поддерживалась постоянной  $T_0=1100^{\circ}C$ , а температура окислительной смеси варьировалась снятием печи по циклу: 10-минутная выдержка при  $1000^{\circ}C$ , снятие печи с окислительной части ампулы и 15-минутное охлаждение при комнатной температуре; затем печь одевалась и цикл повторялся. Таким образом, в этом эксперименте температура образцов поддерживалась постоянной, а парциальное давление кислорода над окислительной смесью циклически изменялось. Данные о распределении среднего числа плоских сечений и объема фазы по глубине зоны внутреннего окисления свидетельствуют (рис.7), что и в этом случае параметры структуры двухфазной зоны по глубине образца являются осциллирующими функциями.

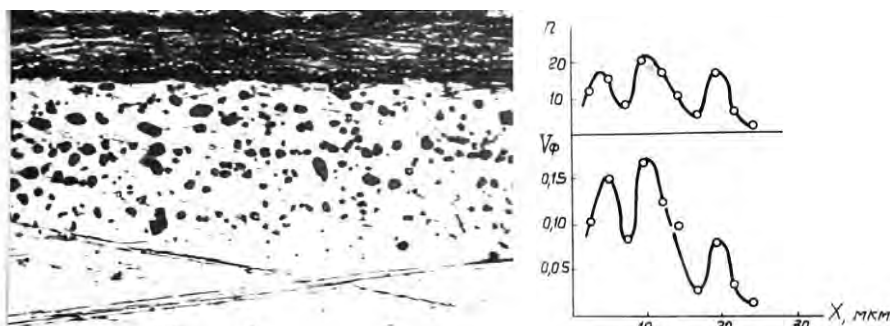


Рис.7. Распределение числа плоских сечений  $n$  на секущей и объема фазы  $V_{\phi}$  по сечению образца  $Ni-2,62\%Ti$  внутреннеокисленного по методике циклического снятия печи с окислительной смеси

Следует заметить, что материал с такой полосчатой зоной внутреннего окисления по сути можно рассматривать как композиционный, т.к. физические и механические свойства материала в двухфазной полосе и полосе, свободной от окислов, различны, и кроме того, такой материал по-видимому, будет обладать анизотропией свойств в продольном (вдоль полос) и поперечном направлениях. Все это позволяет надеяться, что программированное внутреннее окисление разбавленных бинарных сплавов может стать перспективным способом получения такого рода композиционных материалов.

Сопоставление результатов моделирования и экспериментальных результатов показывает качественное соответствие в распределении числа частиц и суммарного объема фазы. Важным выводом численного моделирования, подтвержденным экспериментом, является то, что формирование полосчатой структуры в очень сильной степени зависит от размытия меры пересыщения. Действительно, наименьшее размытие  $L(x)$  со временем имеет место в сплавах, при окислении которых реализуется механизм Вагнера (в данном случае  $Ni-2,5\%Al-1,5\%Hf$ ). В случае циклического внутреннего окисления сплавов, содержащих легирующие элементы, образующие менее стабильные окислы, когда имеется относительно большая растворимость легирующего элемента в твердом растворе, происходит сильное размытие распределения меры пересыщения и, соответственно, полосчатой структуры. Это хорошо видно на примере циклического окисления сплавов  $Ni-Ti$ .

Другим возможным способом использования численного моделирования для проведения программированного окисления является определение закона изменения граничной концентрации кислорода с целью обеспечения заданной скорости движения границы зоны внутреннего окисления.

Одной из проблем, возникающих при упрочнении сплавов с помощью процесса внутреннего окисления, является большая неоднородность в распределении дисперсных частиц. Даже когда при окислении реализуется случай Вагнера и суммарный объем фазы практически постоянен в каждом

сечении зоны, число частиц и их средний размер сильно меняются: с удалением от насыщаемой поверхности число частиц уменьшается, а средний размер, наоборот, увеличивается. Это связано с тем, что закон движения координаты максимума меры пересыщения и, соответственно, координаты границы ЗВО близок к параболическому, то есть скорость движения этих координат уменьшается во времени, асимптотически приближаясь к нулю. Величина максимума меры пересыщения также уменьшается во времени. Таким образом, чем дальше некоторое произвольно выбранное сечение диффузионной зоны, тем в нем меньше вероятность зарождения частиц (соответственно, меньше их число), но более благоприятные условия для их роста.

Естественно предположить, что однородность в распределении частиц может быть достигнута при постоянных скорости роста и величины максимума меры пересыщения.

С другой стороны, при заданной скорости роста система уравнений (1-6) становится переопределенной. Это означает (при постоянной температуре образца), что одно из граничных условий (2) уравнений диффузии не может быть задано независимым образом, а должно определяться из совместного решения всей системы уравнений. В практическом отношении безусловно удобнее выбрать в качестве такой неизвестной функции времени граничную концентрацию кислорода.

В такой постановке задача была численно решена и результаты представлены на рис.8.

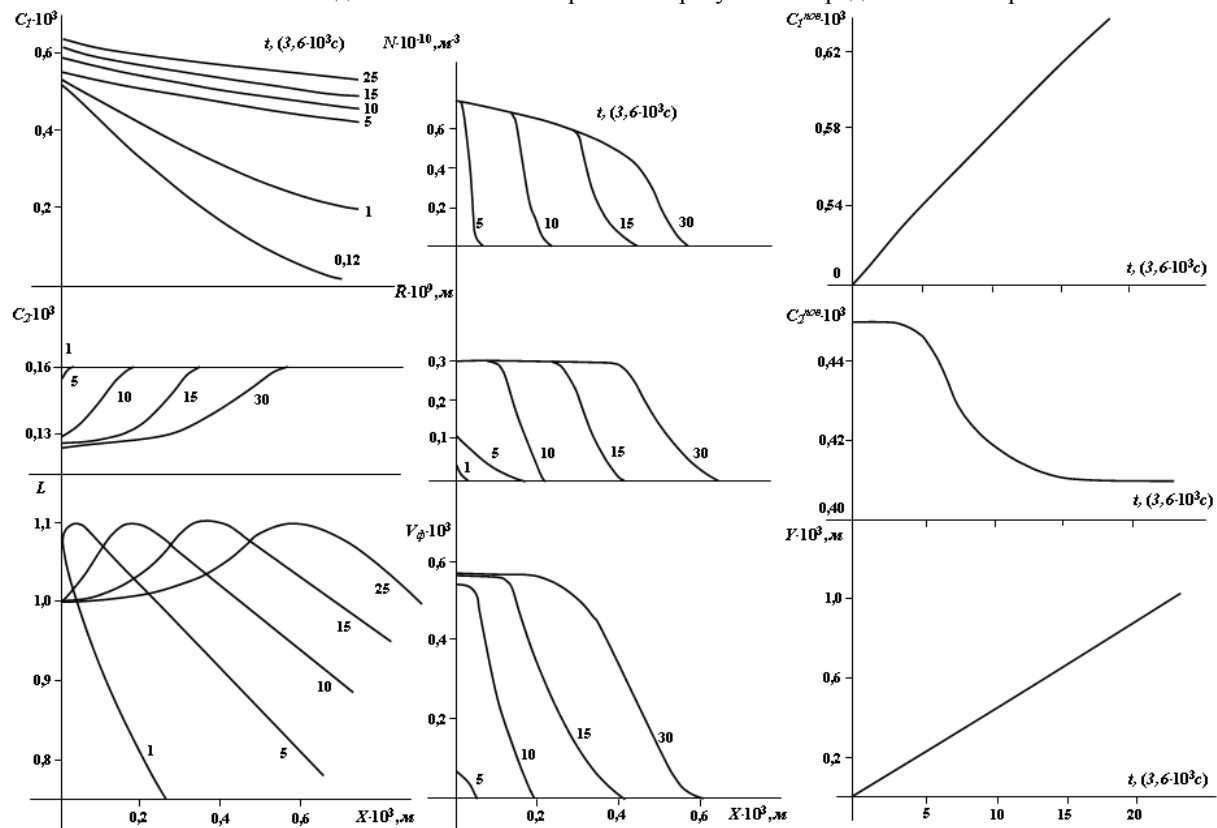


Рис.8. Распределение концентрации кислорода ( $C_1$ ), легирующего элемента ( $C_2$ ), меры пересыщения  $L$  в твёрдом растворе; числа частиц  $N$ , среднего радиуса  $\bar{R}$ , суммарного объёма в зоне внутреннего окисления  $V_\phi$ ; временные зависимости поверхностных концентраций кислорода ( $C_1^{nob}$ ), легирующего элемента ( $C_2^{nob}$ ) и координаты границы зоны внутреннего окисления  $Y$ .

Видно, что постоянная скорость роста зоны внутреннего окисления обеспечивается при линейном законе изменения граничной концентрации кислорода. При этом величина максимума меры пересыщения не меняется и, начиная с времен, при которых концентрация легирующего элемента слабо зависит от времени, в зоне внутреннего окисления устанавливается практически однородное распределение числа частиц, среднего размера и суммарного объёма фазы.

**Выводы и перспективы дальнейших исследований.** На основании результатов моделирования процесса внутреннего окисления при постоянной температуре проведен анализ условий образования двухфазной области при термоциклировании. Показана возможность получения "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 регулируемы параметрами термоциклирования. На сплаве  $Ni-2,5\%Al-1,5\%Hf$  экспериментально

получена полосчатая структура зоны внутреннего окисления. В эксперименте со сплавами *Ni-Ti* эффект термоциклирования проявляется не столь очевидно, однако, и в этом случае распределения числа частиц и объема фазы по сечению внутреннеокисленной зоны являются осциллирующими функциями, коррелированными с осцилляциями температуры. Материал с такой полосчатой структурой зоны внутреннего окисления по сути является композиционным и, следовательно, программированное внутреннее окисление разбавленных сплавов можно считать перспективным способом получения такого рода композиционных материалов.

Сопоставление результатов численного моделирования с экспериментальными результатами по внутреннему окислению сплавов *Ni-Cr* и *Ni-Ti* показывает их хорошее качественное соответствие. Полученные из данной модели результаты объясняют многочисленные экспериментальные наблюдения неоднородного распределения размера дисперсных частиц по глубине внутреннеокисленной зоны.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Meijering J.L. Hardening by internal oxidation as a function of velocity of the oxidation boundary / J.L. Meijering // Trans. AIME. – 1960. – V. 218. – P. 968-971.
2. Meijering J.L. Internal oxidation in alloys / J.L. Meijering // Advances in Material Research. – 1971. – V.5. – №1. – P. 1-81.
3. Rapp R.A. The transition from internal to external oxidation and the formation of interruption bands in silver-indium alloys / R.A. Rapp // Acta Metallurg.. – 1961 – №8. – P.730-741.
4. Барьяхтар В.Г. Теория программированного окисления сплавов под давлением / В.Г. Барьяхтар, Д.А. Яблонский // УФЖ. – 1975. – Т. 20 – №9 – с.1444.
5. Bosh R.A., Lenel F.V., Ansell G.S. The influence of the oxidation upon the properties of internally oxidized silver-magnesium alloys. – Trans. ASM, 1964, v.57, p.960-971.
6. Розенберг В.М. Кинетика внутреннего окисления некоторых сплавов на основе Cu / В.М. Розенберг, Е.П. Данелия, Т.И. Гришина // Фи ХОМ. – 1974 – в.3. – С. 98-101.
7. Абрамов Г.С. Условия образования двухфазной области в процессе внутреннего окисления / Г.С.Абрамов // Физико-технические и технологические приложения математического моделирования. Сб. научных трудов. - НАН Украины. Институт математики. – Киев, 1998. – С.6-8.
8. Абрамов Г.С. Математическое моделирование процессов типа внутреннего окисления / Г.С.Абрамов, М.Г.Абрамов, Ю.Н.Бардачев // Прикладная математика и математическое моделирование.: Сб. научных трудов VII Международного симпозиума «Методы дискретных особенностей в задачах математической физики».– Феодосия, 1997. – С.16-19.
9. Абрамов Г.С. Кинетика формирования двухфазной области в процессе внутреннего окисления / Г.С.Абрамов // Физико-технические и технологические приложения математического моделирования.: Сб. научных трудов НАН Украины. Институт математики. – Киев, 1998. – С.3-5.
10. Абрамов Г.С. Исследование асимптотической стадии процесса внутреннего окисления тонких пластин бинарных сплавов / Г.С. Абрамов // Вестник ХНТУ, 2002. – №2(15). – С. 9-12.
11. Абрамов Г.С. Основные закономерности формирования структуры диффузионной зоны при одновременном поверхностном и внутреннем окислении сплавов / Г.С. Абрамов, М.Г. Абрамов // Вестник ХНТУ. – 2007. – №2(24) – С. 11-16.

**АБРАМОВ** Геннадий Серафимович – доцент кафедры высшей математики и математического моделирования Херсонского национального технического университета, кандидат физико-математических наук.

Научные интересы:

– математическое моделирование диффузионных процессов в многокомпонентных системах.

**АБРАМОВ** Михаил Геннадиевич – преподаватель ХФ Национального университета кораблестроения.

Научные интересы:

– математическое моделирование диффузионных процессов типа внутреннего окисления; имитационное моделирование с использованием компьютерных комплексов.

**БАРДАЧЕВ** Юрий Николаевич – д.т.н., профессор, ректор Херсонского национального технического университета.

Научные интересы:

– математическое моделирование физических и технологических процессов.