МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФІЗИЧНИХ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І ТЕХНІЧНИХ СИСТЕМ

УДК 539.219.3

Г.С. АБРАМОВ, М.Г. АБРАМОВ, Ю.Н. БАРДАЧЁВ Херсонский национальный технический университет

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР ДВУХФАЗНЫХ ЗОН В ПРОЦЕССЕ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ ПЛАСТИН БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

Проведено моделирование формирования двухфазных зон в процессе внутреннего окисления пластин бинарных сплавов и изучена зависимость параметров структуры (число частиц, их средний размер и объём фазы) от толщины пластины и концентрации легирующего элемента. Проведено сравнение результатов моделирования с экспериментальными результатами внутреннего окисления пластин сплавов Ni-Cr, Ni-Ti и показано их качественное соответствие.

Ключевые слова: бинарные сплавы, внутреннее окисление, двухфазная зона, параметры структуры.

Г.С. АБРАМОВ, М.Г. АБРАМОВ, Ю.М. БАРДАЧОВ Херсонський національний технічний університет

МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУР ДВОФАЗНИХ ЗОН В ПРОЦЕСІ ВНУТРІШНЬОГО ОКИСЛЕННЯ ПЛАСТИН БІНАРНИХ СПЛАВІВ

Проведено моделювання формування двофазних зон в процесі внутрішнього окислення пластин бінарних сплавів і вивчена залежність параметрів структури (число частинок, їх середній розмір і об'єм фази) від товщини пластини і концентрації легуючого елемента. Проведено порівняння результатів моделювання з експериментальними результатами внутрішнього окислення пластин сплавів Ni-Cr, Ni-Ti і показана їх якісна відповідність.

Ключові слова: бінарні сплави, внутрішнє окислення, двофазна зона, параметри структури.

G.S. ABRAMOV, M.G. ABRAMOV, Yu.N. BARDACHOV Kherson National Technical University

MODELING OF STRUCTURES OF TWO-PHASE ZONES IN THE PROCESS OF INTERNAL OXIDATION OF BINARY ALLOYS PLATES

Modeling of the formation of two-phase zones in the process of internal oxidation of binary alloy plates was carried out and the dependence of the structure parameters (number of particles, their average size and phase volume) on the plate thickness and concentration of the alloying element was studied. The simulation results are compared with the experimental results of internal oxidation of Ni-Cr, Ni-Ti alloy plates and their qualitative agreement is shown.

Keywords: binary alloys, internal oxidation, two-phase zone, structure parameters.

Постановка проблемы

В современном материаловедении значительно расширился круг материалов, необходимые служебные свойства которых обеспечиваются за счёт дисперсного упрочнения твёрдого раствора частицами второй фазы.

При этом при получении жаростойких и жаропрочных материалов нередки случаи, когда необходимые свойства достигаются за счёт образования дисперсных частиц второй фазы в приповерхностных слоях материалов. Кроме того, часто возникает и необходимость иметь различные свойства в поверхностных слоях изделия и в его объёме. Наиболее перспективным методом создания дисперсноупрочнённых приповерхностных слоёв является процесс внутреннего окисления (азотирования, цементации, борирования и т.п.) [1,2].

Однако, и в теоретическом, и в экспериментальном отношении кинетика формирования двухфазной зоны и её эволюция в процессе внутреннего окисления изучены недостаточно, что в определённой мере сдерживает широкое практическое использование процесса внутреннего окисления.

Анализ публикаций и достижений

Настоящая работа является продолжением цикла статей авторов [3–9], посвящённых проблеме моделирования процесса внутреннего окисления. В имеющихся работах [1,2], в лучшем случае, моделируется кинетика движения фронта внутреннего окисления и не рассматриваются параметры структуры двухфазной зоны (среднее число частиц, их средний размер и объём фазы) и их эволюция в процессе внутреннего окисления.

Цель работы

Целью настоящей работы является моделирование структур двухфазных зон в процессе внутреннего окисления пластин бинарных сплавов в условиях термодинамического равновесия на поверхности насыщения.

Основная часть

Для построения теоретических распределений параметров структуры двухфазной области (числа дисперсных частиц, их среднего размера и суммарного объёма) использовались численные решения замкнутой системы уравнений [6]:

- уравнений диффузии в твёрдом растворе двухфазной области ($0 \le x \le y(t)$)

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{ii} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + D_{ij} \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} + D_{ii} \frac{\partial Q}{\partial x} \frac{\partial c_i}{\partial x} + D_{ij} \frac{\partial Q}{\partial x} \frac{\partial c_j}{\partial x} + c_i^{n.\phi.} \frac{\partial Q}{\partial t}$$

(*i*, *j* = 1,2; *i* ≠ *j*)

с граничными условиями на свободной поверхности

- 2

$$c_i(0) = c_i$$
 (*i* = 1,2)

- уравнений диффузии в твёрдом растворе сплава ($x \ge y(t)$)

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{ii} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + D_{ij} \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} \qquad (D_{21} = 0) \quad (i = 1, 2)$$

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

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

- уравнений массового баланса на границе двухфазная область-сплав

$$I_{i}|_{x=y=0} = I_{i}|_{x=y+0}$$

$$c_{i}(x = y - 0, t) = c_{i}(x = y + 0, t)$$
(i=1,2)

-уравнения линии растворимости

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

Рассмотрим кинетику изменения и пространственное распределение меры пересыщения L(x) в пластине (рис.1), которые в значительной мере проясняют физику процесса формирования структуры двухфазной области.



Рис. 1. Распределение функции пересыщения по глубине пластины.

В начальные моменты процесса внутреннего окисления вблизи поверхности формируется область пересыщения твёрдого раствора, причём мера пересыщения имеет острый максимум, который со временем смещается вглубь пластины. При этом пересыщение в приповерхностных слоях пластины значительно уменьшается; здесь успевает пройти заметная релаксация пересыщения твёрдого раствора как за счёт ухода вещества в образующиеся и растущие зародыши новой фазы, так и за счёт диффузионного ухода за свободную поверхность.

Следует отметить, что величина максимума меры пересыщения в более глубоких слоях пластины уменьшается, что свидетельствует об уходе вещества в новую фазу; то есть на величине $L(x_{\max})$ в последующих сечениях сказывается уход вещества в стоки, которыми являются растущие частицы новой фазы в предыдущих сечениях пластины.

Правая ветвь меры пересыщения с приближением к центру пластины начинает двигаться ускоренно за счёт наложения диффузионных полей от противоположных поверхностей пластины. Таким образом, с приближением к центру пластины максимум размывается и при больших временах в центре пластины формируется медленно релаксирующая область с максимальным пересыщением твёрдого раствора.

Из рис. 2 видно, что кривые L(t) для различных сечений пластины имеют качественно аналогичный характер, однако в каждом последующем сечении пересыщение твёрдого раствора (L > I)образуется в более позднее время, причём интервал запаздывания сначала увеличивается, а затем, по мере приближения к центру пластины, уменьшается, что является следствием ускорения движения фронта двухфазной зоны с приближением к центру пластины.



Рис. 2. Кинетика изменения функции пересыщения в различных сечениях пластины.

Процесс релаксации пересыщения в каждом сечении пластины имеет весьма продолжительную асимптотическую стадию медленного приближения к состоянию равновесия. Этой асимптотической стадии предшествует короткая стадия резкого снижения пересыщения твёрдого раствора в данном сечении, следующая непосредственно за стадией роста пересыщения и достижения им максимума. Такая стадийность процесса внутреннего окисления, различимая уже при рассмотрении кинетики изменения функции пересыщения, позволяет выделить и стадии процесса формирования структуры двухфазной области. Быстрому росту пересыщения твёрдого раствора в данном сечении пластины будет соответствовать стадия бурного зарождения и роста зародившихся частиц с преобладанием процесса зарождения; на этапе быстрого уменьшения пересыщения идёт интенсивный рост частиц, а процесс зарождения новых частиц отсутствует, т. к. пересыщение твёрдого раствора стремится к нулю, и рост частиц новой фазы за счёт вещества твёрдого раствора постепенно уступает место их росту по механизму коалесценции.

Все эти стадии (зарождение, рост, коалесценция) со сдвигом по времени последовательно реализуются в каждом сечении пластины. И если в центральном сечении пластины только начинается стадия образования частиц, то приповерхностные слои в это время могут уже находиться на поздней асимптотической стадии процесса коалесценции.

Как следует из вышеизложенного, эволюция меры пересыщения L(x,t) в пластине во многом

определяет кинетику роста двухфазной зоны. На рис. З в координатах $\frac{x}{l} - \frac{t}{l^2}$ и $\frac{x}{l} - \frac{\sqrt{t}}{l}$ представлены результаты моделирования продвижения фронта двухфазной зоны в пластине (толщиной *l*). Видно, что при малых временах процесса зона растёт по закону \sqrt{t} и кривая существенно отклоняется от параболической по мере приближения фронта двухфазной зоны к центру пластины. На рис. 4 представлены аналогичные

экспериментальные результаты по кинетике продвижения фронта внутреннего окисления в образцах Ni - Cr, внутреннеокисленных при $T = 1150^{\circ}C$. Видно, что при приближении к центру пластины скорость продвижения фронта внутреннего окисления быстро возрастает.





Рис. 3. Кинетика движения границы зоны внутреннего окисления.

Рис. 4. Кинетика движения границы зоны внутреннего окисления в сплавах *Ni* – 1% *Cr* , *Ni* – 2% *Cr* (*l* = 500 мкм; *T*=1150°С)

Экспериментальные зависимости x - t и $x - \sqrt{t}$ находятся в хорошем качественном соответствии с результатами численного моделирования процесса внутреннего окисления пластин бинарного сплава, приведёнными на рис. 3. Хорошее соответствие наблюдается и при сравнении значений скорости роста зоны внутреннего окисления для разных сечений пластины (рис. 5). Скорость роста зоны внутреннего окисления с удалением от поверхности убывает, проходит через минимум и быстро возрастает по мере приближения фронта внутреннего окисления к центральному сечению пластины. При этом положение точки минимума зависит от кинетических и термодинамических параметров системы (от коэффициентов диффузии D_{11} ,

 D_{22} и D_{12} , от исходной концентрации легирующего элемента C_2^0 и т. д.) [6].



Рис. 5. График зависимости скорости роста зоны внутреннего окисления от координаты $\frac{x}{1}$.

Значительное влияние на кинетику продвижения фронта внутреннего окисления оказывают и дисперсные частицы окислов, являющиеся стоками для кислорода и легирующего элемента. На рис. 6 представлены экспериментальные данные по кинетике роста двухфазной зоны при внутреннем окислении сплавов Ni - 2% Cr и Ni - 3% Cr. Видно, что при внутреннем окислении пластины сплава Ni - 2% Cr по мере приближения фронта к центру образца наметившееся было ускорение движения границы зоны сменяется (вследствие интенсивного поглощения легирующего элемента стоками-частицами Cr_2O_3) замедлением по сравнению с \sqrt{t} . В сплаве с 3% Cr объём фазы растёт ещё быстрее и его влияние на кинетику роста внутреннеокисленной зоны сказывается ещё раньше. В результате движение фронта

внутреннего окисления приостанавливается, внутреннее окисление всей пластины не реализуется и в центре пластины образуется обеднённая по легирующему элементу зона. Теоретические расчёты вариантов внутреннего окисления, приводящих к этому эффекту, в настоящей работе не делались. Это связано с тем, что данный эффект «неполного» внутреннего окисления пластины, безусловно важный на асимптотической стадии процесса для сплавов с большим содержанием легирующего элемента, практически не имел места при экспериментальном исследовании пластин сплавов Ni - Cr и Ni - Ti.



Таким образом, при повышении концентрации легирующего элемента в пластине бинарного сплава может иметь место конкуренция между ускорением продвижения фронта двухфазной области, связанным с взаимодействием двух потоков кислорода от противоположных поверхностей пластины, и замедлением, обусловленным влиянием ухода компонентов из твёрдого раствора в растущую фазу. Эти два эффекта, накладываясь, могут быть причиной ошибок экспериментального определения кинетики процесса. Измеряют некоторую эффективную "параболическую" кинетику, но такая аппроксимация не учитывает сложной кинетики процесса: замедляющего влияния ухода вещества в фазу и ускорения при приближении внутреннеокисленной зоны к центру пластины.

На рис. 7 представлены теоретические данные по распределению числа частиц N, их среднего радиуса \overline{R} и объёма фазы V_{ϕ} по толщине пластины. По оси абсцисс отложено относительное расстояние от поверхности пластины. В силу симметрии представлены распределения структуры N, \overline{R} и V_{ϕ} лишь до центра пластины. Из приведенных данных следует, что распределения числа частиц N, их среднего размера \overline{R} и относительного суммарного объёма фазы V_{ϕ} по толщине пластины носят немонотонный характер. Распределения N(x), $\overline{R}(x)$ и $V_{\phi}(x)$ имеют максимум, который с течением времени смещается вглубь пластины.

На рис. 8 приведены данные по распределению N(x), $\overline{R}(x)$ и $V_{\phi}(x)$, полученные моделированием для более толстой пластины и для более низких значений коэффициентов диффузии D_{11} , D_{12} и D_{22} .





Рис. 7. Распределения N , \overline{R} и V_{ϕ} в пластине

Рис. 8. Распределения N , \overline{R} и V_{ϕ} в пластине

Вид кривых на рис. 7 качественно аналогичен вышеприведенным; однако, одна из отличительных особенностей состоит в том, что для данных значений параметров максимум на кривой N(x) расположен вблизи поверхности и со временем не смещается к центру пластины. Причины такого различия, повидимому, заключается в следующем. При понижении значений коэффициентов диффузии D_{11} , D_{12} и

 D_{22} скорость продвижения фронта внутреннего окисления существенно замедляются. При этом частицы второй фазы, образовавшиеся в приповерхностных сечениях пластины, успевают вырасти, и уход вещества в растущую фазу, объём которой значительно больше, чем в вышеприведенном случае, способствует релаксации пересыщения твёрдого раствора, оказывая существенное влияние на состояние твёрдого раствора в последующих, более глубоких сечениях: максимальное пересыщение твёрдого раствора здесь падает (рис. 1) и количество зарождающихся частиц уменьшается. В приведенном на рис. 7 случае объём фазы невелик и не оказывает существенного влияния на диффузию в твёрдом растворе, поэтому пересыщение достигает примерно равного максимального значения во всех сечениях. В связи с тем, что его диффузионная релаксация происходит в центральных сечениях значительно медленнее, здесь успевает зародиться и вырасти большое число частиц. По этой же причине в обоих случаях максимальные значения среднего размера частиц \overline{R} и объёма фазы V_{ϕ} с течением времени оказываются в центре пластины: максимум пересыщения твёрдого раствора с течением времени смещается в центр пластины и релаксирует значительно дольше, чем в любом другом сечении пластины.

На рис. 9 приведены экспериментальные данные о распределении частиц окислов TiO_2 в тонких (l = 100 мкм) пластинах сплава Ni - 1,78Ti, подвергнутых внутреннему окислению при $T = 1150^{\circ}C$ различное время. Видно, что кривые N(x), $\overline{R}(x)$ и $V_{\phi}(x)$ имеют экстремальный характер, их вид качественно соответствует результатам моделирования, приведенным на рис. 7. На рис. 10 представлены экспериментальные данные о распределении N, \overline{R} и V_{ϕ} по толщине пластины (l = 500 мкм) в образцах сплава Ni - 1% Cr, внутреннеокисленных при $T = 1150^{\circ}C$ различное время. Видно, что если максимумы среднего размера частиц \overline{R} и объёма фазы V_{ϕ} смещаются со временем к центру пластины, то максимум числа частиц остаётся вблизи поверхности. Эти экспериментальные наблюдения соответствуют результатам моделирования, приведенным на рис. 8.



Сравнивая распределения N(x), $\overline{R}(x)$ и $V_{\phi}(x)$ для пластин разной толщины, можно видеть тенденцию к возрастанию числа частиц N, их среднего размера \overline{R} и объёма фазы V_{ϕ} с ростом толщины пластин. Так, в среднем, ко времени полного внутреннего окисления в пластине толщиной 150 мкм число частиц N и средний размер \overline{R} на порядок, а объём фазы на несколько порядков больше, чем в пластине толщиной 10 мкм. Эти результаты могут служить теоретический обоснованием эмпирического правила, которым пользуются технологи, применяющие метод внутреннего окисления для получения дисперсных частиц окислов: для того, чтобы получить как можно более дисперсные окисные частицы, дисперсность исходного, окисляемого порошка бинарного сплава должна быть также как можно выше, т. к. в крупных порошках бинарного сплава в процессе внутреннего окисления вырастают крупные частицы окислов, а в мелких – мелкие [10, 11].

Физическая причина влияния толщины пластины на параметры двухфазной структуры внутреннеокисленной зон достаточно ясна. При одних и тех же значениях коэффициентов диффузии время релаксации пересыщения в твёрдом растворе за счёт диффузии к свободным поверхностям в тонкой пластине значительно меньше. В толстой пластине этот процесс длительнее (диффузионные пути к свободным поверхностям гораздо протяжённее) и поэтому здесь значительно сильнее вклад в процесс релаксации пересыщения ухода вещества в фазу. Поэтому к моменту начала процесса коалесценции в центре «толстой» пластины значительно большее число частиц N, средний размер \overline{R} и объём фазы V_{ϕ} .

В работе проведено моделирование влияния исходного содержания легирующего элемента на параметры структуры двухфазной области, образующейся в пластине бинарного сплава в процессе внутреннего окисления. В численном эксперименте исходная концентрация легирующего элемента C_2^0 изменялась от 0,11 до 0,14, а равновесная концентрация $C_2^1 = 0,10$ оставалась неизменной. Моделирование показало, что с ростом содержания легирующего элемента в пластине увеличивается и число частиц N, и их средний размер \overline{R} и, следовательно, объём фазы V_{ϕ} . Это связано с тем, что при неизменном уровне равновесной концентрации C_2^1 в пластине с более высоким содержанием легирующего элемента пересыщение твёрдого раствора выше.

Результаты численного моделирования процесса внутреннего окисления в пластинах с различным исходным содержанием легирующего компонента хорошо согласуются с экспериментальными данными по внутреннему окислению пластины сплава Ni - Cr с различным исходным содержанием хрома. Экспериментальные результаты показывают, что при равных временах процесса внутреннего окисления пластинам с большим исходным содержанием хрома соответствуют внутреннеокисленные зоны с более высокими значениями параметров структуры двухфазной области N, \overline{R} и V_{ϕ} .

Выводы и перспективы дальнейших исследований

Анализ кинетики роста зоны внутреннего окисления в условиях термодинамического равновесия компонентов на границе с насыщающей средой показал, что распределения числа частиц, их среднего размера и суммарного объёма фазы в целом повторяют зависимость степени пересыщения от координаты. В общем случае характерным для данных распределений является наличие максимума, который с течением времени смещается вглубь пластины. В каждом сечении диффузионной зоны, с момента прохождения через него границы двухфазной области, образуется пересыщенный твёрдый раствор, степень пересыщения которого вначале резко увеличивается, проходит через максимум, быстро уменьшается и затем асимптотически приближается к нулю. В соответствии с этим в каждом сечении зоны внутреннего окисления последовательно реализуются стадии зарождения, роста и коалесценции частиц.

Процесс внутреннего окисления в пластинах разной толщины следует сравнивать при равных значениях относительного времени t/l^2 . При незначительном влиянии стоков (объём фазы мал) времена полного внутреннего окисления пластин различной толщины соотносятся как квадрат отношения их толщин. Скорость движения фронта внутреннего окисления с приближением к центру пластины резко возрастает, что связано с взаимодействием диффузионных потоков от противоположных поверхностей пластины. С ростом объёма второй фазы скорость продвижения границы внутреннеокисленной зоны замедляется. При этом имеет место конкурирующее влияние двух эффектов: ускорения, связанного со взаимодействием диффузионных поверхностей пластины и замедления, обусловленного уходом диффундирующего вещества в объём растущей фазы.

Структура зоны внутреннего окисления существенно зависит от величины коэффициентов диффузии компонентов, а при окислении пластин и от их толщины. Моделирование процесса внутреннего окисления в системах с низкими значениями коэффициентов диффузии компонентов показало, что максимум распределения числа частиц расположен вблизи поверхности насыщения и во времени не смещается вглубь зоны. В данном случае скорость движения границы зоны мала, в результате чего происходит интенсивный рост частиц и за относительно короткий промежуток времени их суммарный объем в приповерхностной области возрастает настолько, что заметно снижается степень пересыщения твёрдого раствора в более глубоких сечениях и соответственно частота зарождения частиц.

Формирование двухфазных областей в процессах типа внутреннего окисления (т.е. высокотемпературное насыщение малолегированных сплавов элементами внедрения – кислород, азот, углерод, бор) – во многом определяет такие важные эксплуатационные свойства материалов как износостойкость, жаропрочность, жаростойкость, радиационная стойкость, водородопроницаемость. Это обуславливает актуальность и перспективу дальнейших исследований закономерностей и особенностей формирования зоны внутреннего окисления.

Результаты работы могут быть использованы при разработке новых технологий термической и химико-термической обработок для дисперсного упрочнения материалов, как физическая основа для поиска путей обеспечения заданных распределений параметров структуры двухфазной области, необходимых для придания данному сплаву в процессе внутреннего окисления требуемого комплекса физических и механических свойств.

Список использованной литературы

- 1. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Внутреннее окисление и азотирование сплавов. М., Металлургия, 1978. 232с.
- 2. Данелия Е.П., Розенберг В.М. Внутреннеокисленные сплавы. М., Металлургия, 1978. 232с.
- 3. Абрамов Г.С., Абрамов М.Г. Моделирование процесса внутреннего окисления и экспериментальные результаты. Вестник Херсонского национального технического университета. Вып.3 (39). Херсон: ХНТУ, 2010, с.10–15.
- 4. Абрамов Г.С., Абрамов М.Г. Формирование зоны внутреннего окисления при малой свободной энергии формирования окислов. Вестник ХНТУ, 2011, №3 (42), с. 14-20.
- 5. 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.
- 6. Абрамов Г.С., Абрамов М.Г., Бардачёв Ю.Н. Моделирование формирования двухфазных областей в процессе внутреннего окисления бинарных сплавов. Вестник ХНТУ, 2014, №3 (50), с. 192-202.
- Абрамов Г.С., Абрамов М.Г., Бардачёв Ю.Н. Кинетика роста дисперсных частиц окислов и структура поверхностноокисленного слоя металлов и бинарных сплавов. Часть 1. Диффузионный и нормальный механизмы роста частиц окислов на поверхности. Вестник XHTV, 2015, №3 (54), с.62-67
- Абрамов Г.С., Абрамов М.Г., Бардачёв Ю.Н. Кинетика роста дисперсных частиц окислов и структура поверхностноокисленного слоя металлов и бинарных сплавов. Часть 2. Влияние степени пересыщения на кинетику роста окисных частиц и структуру поверхностноокисленного слоя. Вестник ХНТУ, 2015, №3 (54), с.68-76.
- 9. Абрамов Г.С., Абрамов М.Г., Бардачёв Ю.Н. Коалесценция частиц окислов на асимптотической стадии процесса внутреннего окисления. Вестник ХНТУ, 2016, №3 (58), с.297-303.
- 10. Портной К.И., Бабич Б.Н. Дисперсноупрочнённые материалы. М., Металлургия, 1974. 200с.
- 11. Денисенко Э.Т., Полушко А.П., Филатова Н.А. и др. Влияние различных факторов на свойства меди, упрочнённой дисперсными окислами. Порошковая металлургия, 1971, №10, с.49–53.