

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФІЗИЧНИХ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І ТЕХНІЧНИХ СИСТЕМ

УДК 539.219.3

Г.С. АБРАМОВ

Херсонская государственная морская академия

М.Г. АБРАМОВ

Херсонский филиал национального университета кораблестроения

Ю.Н. БАРДАЧЁВ

Херсонский национальный технический университет

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ОКИСЛОВ В ЗОНЕ ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ

Моделированием и экспериментально исследовано распределение числа частиц второй фазы по глубине зоны внутреннего окисления. Показано, что зависимость числа частиц $N(x)$ имеет сложный характер и не может быть однозначно описана степенной функцией, т.к. её показатель n зависит и от координаты x и от продолжительности процесса t ; следовательно, теории, предсказывающие $n=-3$ и $n=-1$ имеют ограниченный характер и не описывают реальное распределение $N(x)$, особенно на ранних стадиях процесса и вблизи поверхности.

Ключевые слова: внутреннее окисление, параметры зоны внутреннего окисления, распределение числа частиц по глубине зоны внутреннего окисления.

Г.С. АБРАМОВ

Херсонська державна морська академія

М.Г. АБРАМОВ

Херсонська філія національного університету кораблебудування

Ю.М. БАРДАЧОВ

Херсонський національний технічний університет

РОЗПОДІЛ ЧИСЛА ДИСПЕРСНИХ ЧАСТИНОК ОКИСЛІВ В ЗОНІ ВНУТРІШНЬОГО ОКИСЛЕННЯ

Моделюванням і експериментально досліджено розподіл числа частинок другої фази по глибині зони внутрішнього окислення. Показано, що залежність числа частинок $N(x)$ має складний характер і не може бути однозначно описана степенною функцією, тому що її показник n залежить і від координати x і від тривалості процесу t ; отже, теорії, що передбачають $n = -3$ і $n = -1$ мають обмежений характер і не описують реальний розподіл $N(x)$, особливо на ранніх стадіях процесу і поблизу поверхні.

Ключові слова: внутрішнє окислення, параметри зони внутрішнього окислення, розподіл числа частинок по глибині зони внутрішнього окислення.

H.S. ABRAMOV

Kherson State Maritime Academy

M.G. ABRAMOV

Kherson Branch of the National University of Shipbuilding

Yu.M. BARDACHOV

Kherson National Technical University

DISTRIBUTION OF DISPERSE OXIDE PARTICLE NUMBERS IN THE INTERNAL OXIDATION ZONE

Modeling of the process of internal oxidation in binary alloy plates has shown that the supersaturation of the solid solution during internal oxidation of the binary alloy plastium has a maximum near the surface, which, with the passage of time, shifts to the center of the plate. Over a long period of time, a slowly relaxing region forms in the center of the plate with maximum supersaturation of the solid solution. The relaxation rate of supersaturation in each deeper section of the plate decreases. The kinetics of the change in supersaturation in each section of the alloy in the process of internal oxidation have the following stages: an increase in supersaturation to a certain maximum value, a stage of rapid reduction of the supersaturation, and a prolonged stage of asymptotic approach to the equilibrium state. Accordingly, we can distinguish the stages of formation of the two-phase region: rapid nucleation and growth of particles; intensive growth of particles with the attenuation of the nucleation of new

particles; at the asymptotic stage, nucleation is absent (supersaturation tends to zero), and the growth of particles of the new phase due to the solid solution material gradually gives way to growth by the mechanism of coalescence. The comparison of modelling results and the experiment shows that the results obtained from the suggested mathematical models qualitatively match the experimental data for the internal oxidation of Ni-Ti and Ni-Cr alloys and explain the heterogeneous distribution of disperse particle size by depth of the internal oxidation zone.

By the way of modelling and distribution of the number of second phase particles along the depth of the internal oxidation zone was experimentally simulated and experimentally investigated. It is shown that the dependence of the number of particles $N(x)$ is complex and can not be unambiguously described by a step function, since its index n depends on the coordinate x and the duration of the process t . Consequently, theories predicting $n = -3$ and $n = -1$ are of limited character and do not describe the real distribution of $N(x)$, especially in the early stages of the process and near the surface.

Key words: internal oxidation, parameters of the internal oxidation zone, distribution of the number of particles along the depth of the internal oxidation zone.

Постановка проблеми

Теоретическое описание процесса внутреннего окисления существенно затруднено, так как кинетика внутреннего окисления и структура образующейся двухфазной области определяются не только условиями проведения процесса, но и величиной многих кинетических и термодинамических параметров [1, 2]. Многовариантность сочетаний этих параметров приводит к большому разнообразию возможных распределений параметров структуры и закономерностей их эволюции. Поэтому, в общем случае, практически невозможно проводить прогнозирование процесса внутреннего окисления и параметров получающейся структуры двухфазной зоны на основании каких-либо априорных соображений или простых математических моделей. Проведенное в работе сопоставление результатов численного моделирования с экспериментом показывает, что полученные из предложенной математической модели результаты качественно соответствуют экспериментальным данным по внутреннему окислению сплавов $Ni-Ti$ и $Ni-Cr$ и объясняют наблюдавшееся во многих работах [1, 2, 8–12] неоднородное распределение размера дисперсных частиц по глубине зоны внутреннего окисления.

Анализ последних исследований и публикаций

В литературе имеется несколько работ, в которых сделаны попытки теоретического исследования зависимости среднего числа частиц N в единице объема зоны внутреннего окисления от расстояния x до поверхности плоского образца. Бём и Кальвейт [3], предполагая, что выделение второй фазы происходит в момент достижения максимального пересыщения в данном сечении, и, заменяя рассмотрение ансамбля частиц в данном сечении рассмотрением некоторой эффективной растущей окисной пленки, получили кубический закон убывания числа частиц с расстоянием от поверхности $N \sim x^{-3}$. ДANELIA и Розенберг [2] провели формальный учет объемного распределения выделений второй фазы и получили обратно пропорциональную зависимость $N \sim x^{-1}$. В этой работе проведен также анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных по зависимости $N(x)$. Отмечено, что во многих случаях наклон прямой в координатах $\lg N - \lg x$ соответствует показателю степени для величины x^n , большему, чем (-3) , и приближается к (-1) . Кроме того, и в тех экспериментах, в которых наблюдалась зависимость $N(x)$, предсказываемая теорией Бёма и Кальвейта, это имело место при больших значениях x ; при меньших же значениях x число частиц N отклоняется от теоретической зависимости в сторону меньших значений.

Разработанный в работах [4–7] подход, основанный на компьютерной реализации достаточно полной математической модели процесса, рассматривающей полную систему трёхкомпонентных диффузионных уравнений и эволюцию функции распределения частиц по размерам, позволяет выявить основные закономерности кинетики процесса и прогнозировать структуру зоны внутреннего окисления, в том числе, распределение дисперсных частиц окислов по глубине зоны внутреннего окисления.

Цель исследования

Представляется целесообразным провести качественное сравнение результатов моделирования процесса внутреннего окисления и некоторых экспериментальных результатов по внутреннему окислению сплавов $Ni-Cr$ и $Ni-Ti$, в том числе, выявить закономерности распределения частиц по глубине зоны внутреннего окисления.

Изложение основного материала исследования

Моделирование процесса внутреннего окисления в пластинах бинарных сплавов показало, что пересыщение твердого раствора при внутреннем окислении пластины бинарного сплава имеет максимум вблизи поверхности, который с течением времени смещается в центр пластины. При больших временах в центре пластины формируется медленно релаксирующая область с максимальным пересыщением твердого раствора. Скорость релаксации пересыщения в каждом более глубоком сечении пластины уменьшается. Кинетика изменения пересыщения в каждом сечении сплава в процессе внутреннего окисления имеет следующие стадии: рост пересыщения до некоторого максимального значения, стадия быстрого снижения

пересыщения и продолжительная стадия асимптотического приближения к состоянию равновесия. 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 счет вещества твердого раствора постепенно уступает место росту по механизму коалесценции.

Рассмотрим результаты моделирования и экспериментальные данные по зависимости $N(x)$ для пластины, полученные в настоящей работе.

На рис.1 приведена кривая $\lg N - \lg x$, полученная моделированием на ЭВМ процесса внутреннего окисления для "толстой" пластины с низкими значениями коэффициентов диффузии. Видно, что кривая состоит из двух ветвей: левая ветвь, соответствующая приповерхностным сечениям, хорошо аппроксимируется зависимостью $N \sim x^{-1}$, а правая ветвь может быть аппроксимирована зависимостью $N \sim x^{-3}$.

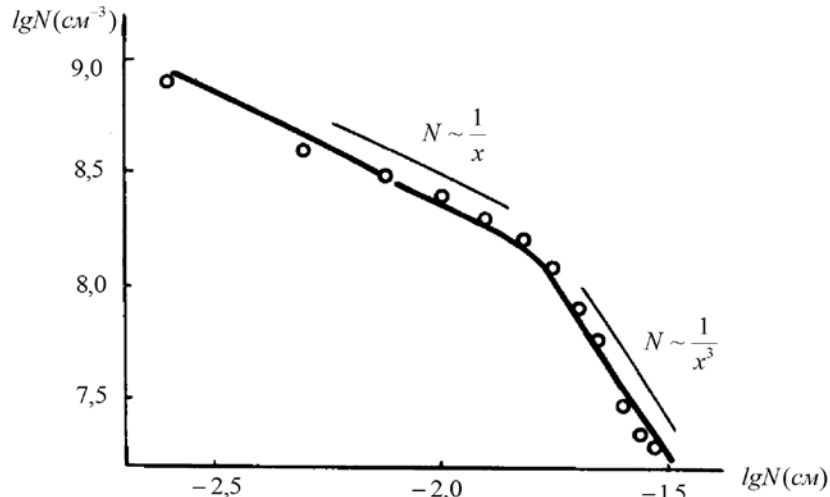


Рис. 1. Распределение числа частиц по сечению пластины $l=600\mu\text{м}$.

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

$$C_1^0 = 0; C_1^1 = 0,01; C_2^0 = 0,12; C_2^1 = 0,10; \alpha = 0,1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 / \text{с};$$

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

На рис. 2 приведена экспериментальная кривая распределения числа частиц N по сечению пластины сплава $Ni - 1\%Cr$ внутреннеокисленной при $T=1150^\circ\text{C}$ в течение 30 часов. Видно, что и приведенная экспериментальная кривая может быть разделена на две ветви, которые удовлетворительно описываются зависимостями $N \sim x^{-1}$ и $N \sim x^{-3}$.

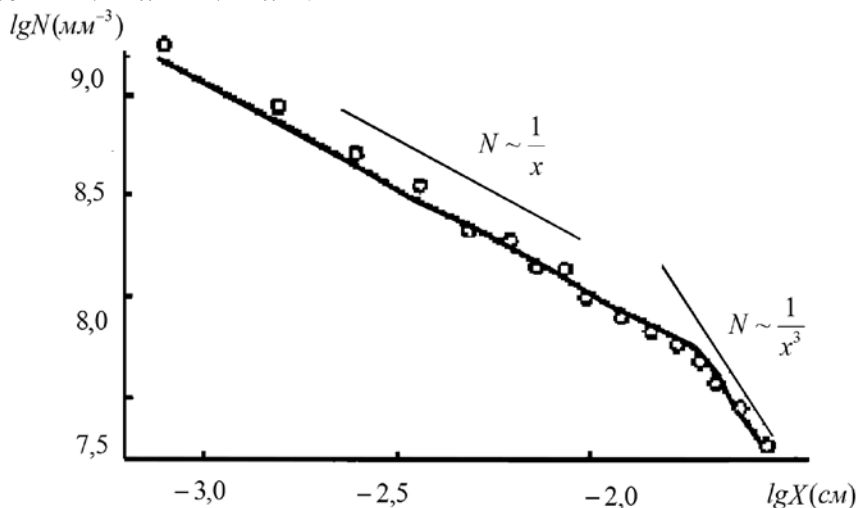


Рис. 2. Распределение числа частиц по сечению пластины сплава $Ni - 1\%Cr$. $l=500 \mu\text{м}$, $T=1150^\circ\text{C}$, $t=30 \text{ часов}$

Однако, для пластин с более высоким содержанием хрома распределение $N(x)$ изменяется (рис.3): исчезает участок кривой с кубической зависимостью $N \sim x^{-3}$, угол наклона кривых со временем уменьшается и показатель степени n становится больше, чем (-1) .

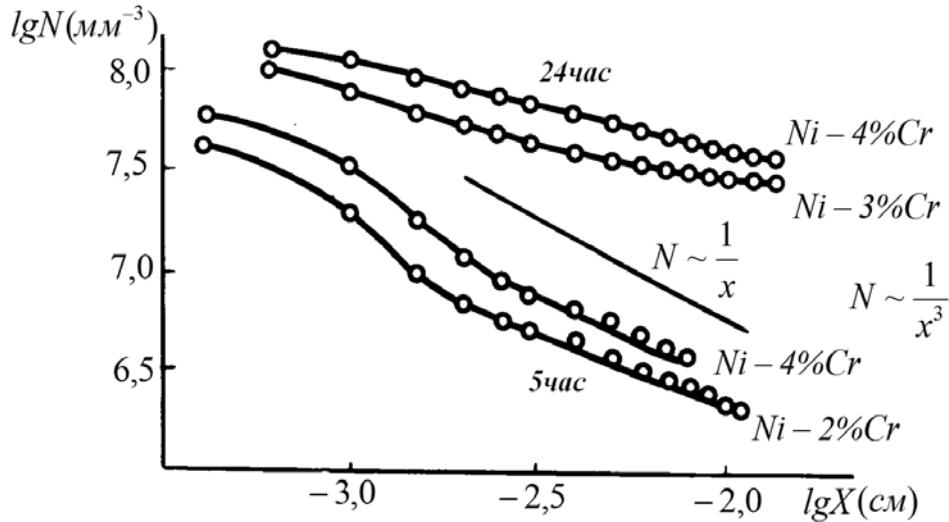


Рис. 3. Распределение числа частиц по сечению пластин сплавов Ni - Cr: $l=500 \text{ мкм}$, $T=1150 \text{ }^\circ\text{C}$

На рис. 4 приведены результаты моделирования распределения числа частиц по сечению более "тонкой" пластины и при более высоких значениях коэффициентов диффузии.

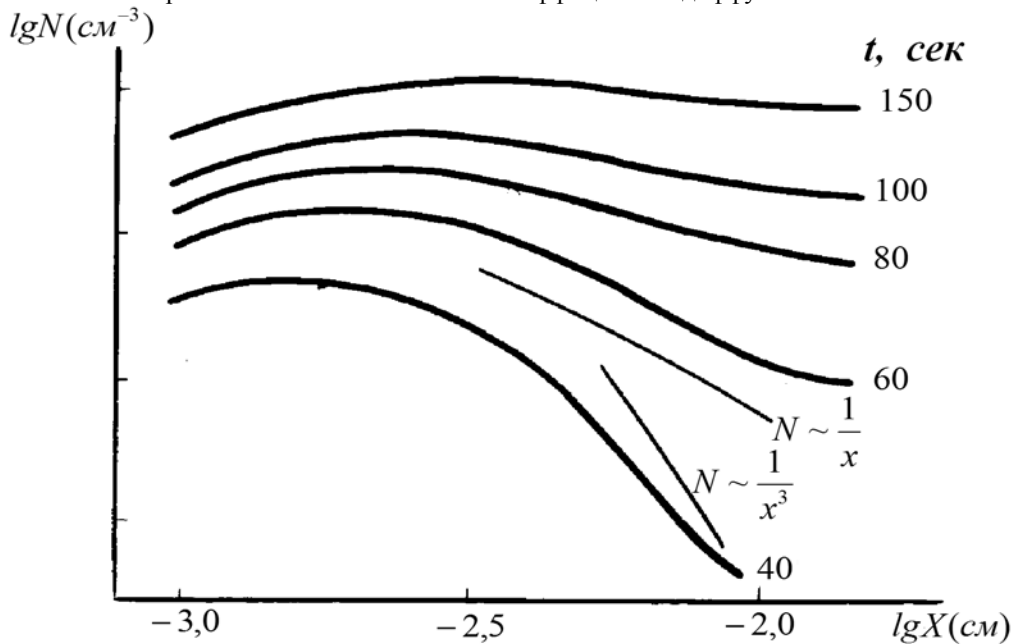


Рис. 4. Распределение числа частиц по сечению пластины $l=150 \text{ мкм}$
 $D_{11} = 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}$; $D_{12} = -0,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 / \text{с}$; $D_{22} = 0,4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2 / \text{с}$;
 $\omega_1 = 3$; $\omega_2 = 2$; $\mu_0 = 0,1 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$; $\aleph = 0,35 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$

Видно, что в этом случае зависимость $\lg N$ от $\lg x$ не описывается прямой линией и трудно говорить о какой-либо определенной зависимости $N \sim x^n$. Кривая $N(x)$ в логарифмических координатах имеет максимум, который со временем смещается к центру пластины, т.е. кривая $N(x)$ имеет возрастающую и ниспадающую ветви, причем угол наклона ниспадающей ветви кривой со временем становится все более пологим: показатель степени для этого участка кривой со временем увеличивается и стремится к нулю, т.е. в центре пластины формируется площадка с примерно равным значением числа частиц N .

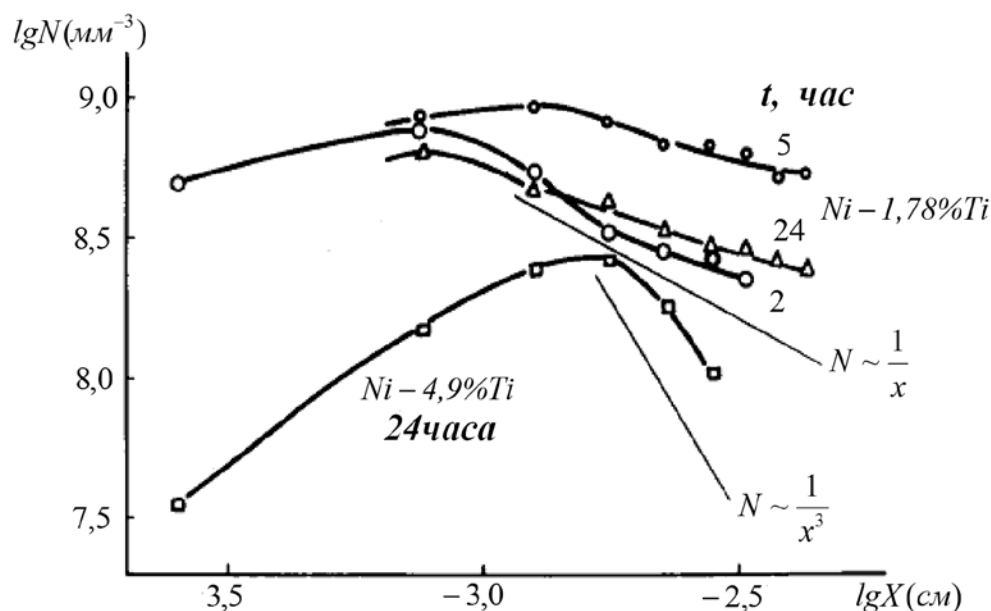


Рис. 5. Распределение числа частиц по сечению пластины сплава $Ni - 1,78\%Ti$. $l=100$ мкм, $T=1150$ °C

На рис. 5 приведены экспериментальные данные о распределении числа частиц по сечению внутреннеокисленной зоны сплава $Ni - 1,78\%Ti$.

Видно, что кривые $\lg N - \lg x$, как и на вышеприведенном рис. 4 имеют экстремальный характер. Наклон ниспадающей ветви кривой со временем уменьшается и показатель степени $n > -1$. Кривая, соответствующая 24 часам внутреннего окисления, лежит ниже, чем после 5 часов окисления. Это связано с протеканием на асимптотической стадии внутреннего окисления пластины процесса коалесценции.

Выводы

Моделированием и экспериментально показано, что зависимость распределения $N(x)$ по сечению пластины имеет экстремальный характер и не может быть однозначно описана выражением вида $N \sim x^n$, так как при этом показатель степени n оказывается зависимым и от координаты x и от времени t . Теории, предсказывающие зависимость типа $N \sim x^{-1}$ и $N \sim x^{-3}$ для распределения числа частиц по сечению пластины, имеют локальный характер и, в общем случае, далеки от реального распределения, особенно на ранних стадиях процесса и в приповерхностных слоях пластины. Моделирование показало, что вид распределения $N(x)$ имеет более сложный характер и зависит от конкретных кинетических и термодинамических параметров, определяющих процесс внутреннего окисления в пластине бинарного сплава данной толщины.

Проведенное в работе сопоставление результатов численного моделирования с экспериментом показывает, что полученные из предложенной математической модели результаты качественно соответствуют экспериментальным данным по внутреннему окислению сплавов $Ni-Ti$ и $Ni-Cr$ и объясняют наблюдавшееся во многих работах [1, 2, 8–12] неоднородное распределение размера дисперсных частиц по глубине зоны внутреннего окисления.

Таким образом, распределения числа частиц N , среднего радиуса \bar{R} и объема фазы V_ϕ по толщине пластины имеет немонотонный характер. Показано, что зависимость числа частиц от координаты x имеет сложный экстремальный характер и не может быть однозначно описана выражением вида $N \sim x^n$, так как показатель степени n при этом зависит и от координаты x и от продолжительности процесса t . Следовательно, теории, предсказывающие $n = -3$ и $n = -1$ имеют ограниченный характер и не описывают реальное распределение $N(x)$, особенно на ранних стадиях процесса и вблизи поверхности пластины.

Список использованной литературы

1. Кипарисов С.С. Внутреннее окисление и азотирование сплавов / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский. – М.: Металлургия, 1979. – 200 с.
2. Данелия Е.П. Внутреннеокисленные сплавы / Е.П. Данелия, В.М. Розенберг. – М.: Металлургия, 1978. – 232 с.
3. Böhm G., Kahlweit M. Über die innere Oxydation von Metallegierungen / G. Böhm, M. Kahlweit – Acta Metallurg. – 1964. – 12. – S. 641-648.
4. 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. Инст. математики. – Киев, 1998. – С. 6-8.
5. 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. Инст. математики. – Киев, 1998. С. 3-5.
6. Абрамов Г.С. Исследование асимптотической стадии процесса внутреннего окисления тонких пластин бинарных сплавов / Г.С. Абрамов // Вестник ХНТУ. – 2002. – № 2 (15). – С. 9-12.
7. 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.
8. Lacroix R. Texture et proprietes de produits composites a base d'argent obtenus par oxydation interne / R. Lacroix // Mem. Sci. Rev. Metall., 1967, 64. P. 583 – 594.
9. Goto S. Structures in the internally oxidized dilute nickel alloys containing chromium / S. Goto, S. Koda // J. Japan Inst. Metals. – 1967. – V.31. – № 11. – P. 1278-1284.
10. Goto S. Internal oxidation of dilute Ni-Al solid solution alloys / S. Goto, S. Koda // J. Japan Inst. Metals. – 1968. – V. 32. – № 4. – P. 334-340.
11. Аленькин В.И. Некоторые закономерности формирования микроструктуры при внутреннем окислении никелевых сплавов / В.И. Аленькин, В.А. Куликов, В.А. Подергин // В кн.: Теория и технология металлургических процессов. – Н.: Наука, 1973. – С. 67 – 72.
12. Аленькин В.И. Особенности термической стабильности структуры внутреннеокисленных никелевых сплавов. / В.И. Аленькин, В.А. Куликов, А.Н. Шурыгин // Известия вузов. Физика. – 1974. – № 1. – С. 85-92.