

УДК 539.219.3

Г.С. Абрамов

МОДЕЛИРОВАНИЕ АСИМПТОТИЧЕСКОЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ

Постановка проблемы и анализ публикаций. Рассмотрим кинетику изменения \bar{R} при больших временах процесса внутреннего окисления пластины. Литературные данные по этому вопросу крайне противоречивы. Так имеется ряд экспериментальных работ, в которых подтверждается предсказываемый теорией Лифшица-Слезова кубический закон роста среднего радиуса со временем [3]. Вместе с тем, есть многочисленные работы [4-9], указывающие на существование кинетических законов $\bar{R}^n = kt$, где показатель степени n имеет значения от 1,7 до 9. В исследованиях, где определена кинетика роста \bar{R} более быстрая, чем кубическая, по-видимому, изучалась ранняя стадия процесса, связанная с образованием и диффузионным ростом частиц за счет вещества перенасыщенного твердого раствора. Гораздо большие трудности встречает объяснение результатов, где получена кинетика роста \bar{R} более медленная, чем кубическая. Предложенные для объяснения кинетических законов роста частиц с $n > 3$ механизмы коалесценции, контролируемой не объемной диффузией, а диффузией по границам зерен, блоков и дислокационным трубкам [10,11] часто не спасают положения, т.к. получаемая в этих работах кинетика с $n = 4-5$ не в состоянии объяснить экспериментально наблюдаемые кинетики с $n > 5$.

Основная часть. Теоретическое исследование кинетики изменения функции $L(x,t)$ (меры пересыщения твёрдого раствора) в различных сечениях диффузионной зоны показало, что характер изменения $L(x,t)$ аналогичен (со смещением во времени) для всех сечений: после достижения границей зоны $y(t)$ данного сечения пересыщение твердого раствора быстро возрастает, проходит через максимум, уменьшается с достаточно большой скоростью и, наконец, асимптотически приближается к нулю. В соответствии с таким характером изменения L во времени происходит и формирование структуры двухфазной зоны [1].

На рис.1 показана рассчитанная кинетика изменения функции распределения частиц по размерам для центрального сечения пластины. После образования в данном сечении первых зародышей, амплитуда функции распределения быстро растет, она сужается и смещается в сторону больших размеров. С течением времени функция распределения продолжает сдвигаться в этом направлении, но с некоторого момента её амплитуда начинает уменьшаться, и идет "размытие" кривой. Таким образом, при больших временах процесса увеличение среднего размера частиц в данном сечении сопровождается и ростом неоднородности в их размерах. На рис.2 показана экспериментальная кинетика изменения функции распределения частиц по размерам в центральном сечении пластины сплава Ni-1%Cr. Действительно, с увеличением времени окисления функция распределения сдвигается сторону больших размеров, при этом наблюдается и процесс её размытия. Интервал времени, при котором происходит увеличение максимума функции распределения, очевидно соответствует стадии зарождения частиц. Процесс, сменяющий (во времени) зарождение и приводящий с одной стороны, к увеличению среднего размера частиц, а с другой – к уменьшению величины максимума функции распределения и её размытию, является преимущественно процессом роста частиц, однако при этом происходит и частичное растворение мелких зародышей, радиус которых меньше критического.

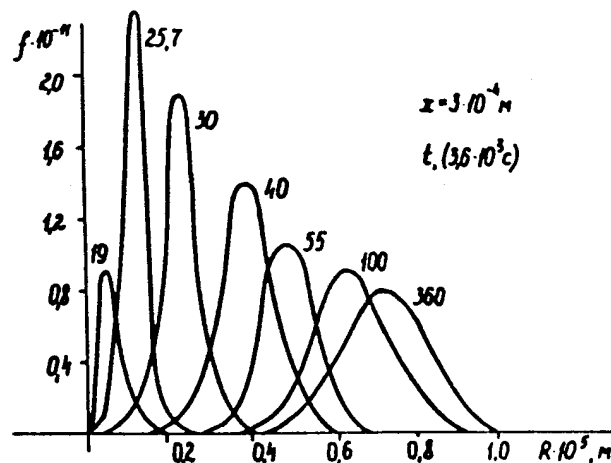


Рис.1. Кинетика изменения функции распределения частиц по размерам f в центральном сечении пластины.

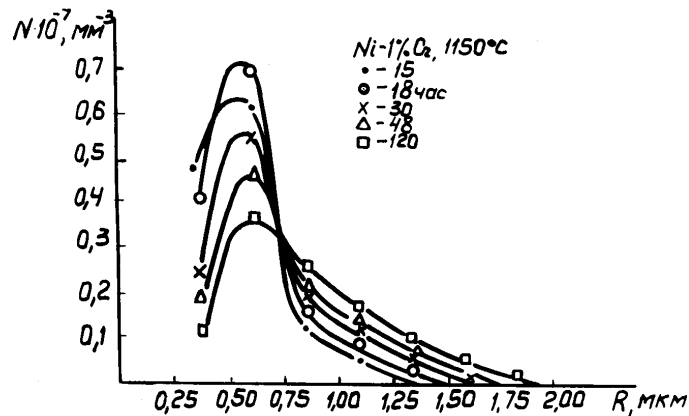


Рис.2. Кинетика изменения f в центральном сечении пластины сплава $Ni-1\%Cr$ ($l = 500$ мкм, $T = 1150^\circ C$) после внутреннего окисления.

На рис.3 приведены графики зависимости среднего размера $\bar{R}(t)$ и критического радиуса частиц $\bar{R}_k(t) \sim L^{-1}$ для времён, соответствующих стадии роста частиц. При небольших временах процесса R_k значительно меньше значений \bar{R} , то есть в данном сечении еще имеется значительное пересыщение твердого раствора, за счет которого идет рост частиц. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению пересыщения твердого раствора и увеличению R_k . Критический размер частиц растет и кривая R_k приближается к кривой \bar{R} .

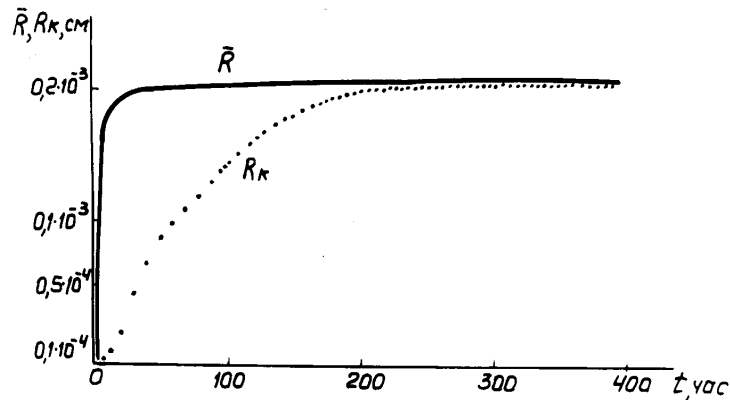


Рис.3. Изменение \bar{R} и R_k во времени для одного сечения пластины.

Если бы при этом кривые пересеклись и значения R_k превысили бы значения \bar{R} – это означало бы начало процесса растворения в данном сечении и конечной стадией процесса было бы исчезновение частиц второй фазы. Однако, моделирование показывает, что имеется асимптотическое приближение R_k и \bar{R} , и конечной стадией процесса является состояние системы с $R_k = \bar{R}$. В теории Лифшица-Слезова [2] это является основным условием реализации процесса коалесценции.

О том, что на асимптотической стадии имеет место процесс коалесценции, свидетельствует и вид кривых распределения на рис.4.

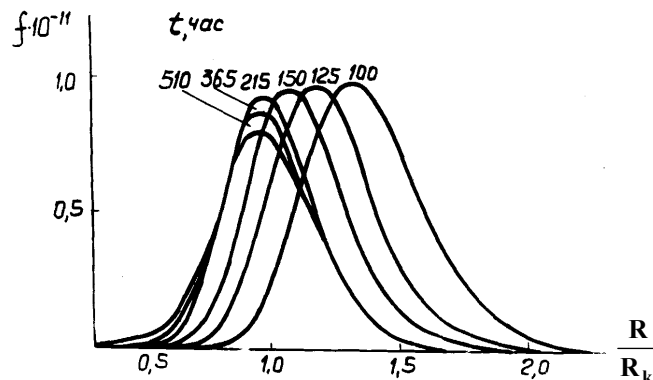


Рис.4. Кинетика изменения функции распределения на асимптотической стадии процесса внутреннего окисления.

Видно, что с увеличением продолжительности процесса правый конец функции распределения стремится к точке с абсциссой $R/R_k = 1,5$ как это и следует из теории Лифшица-Слезова. У смоделированной функции распределения все же имеется небольшой "хвост", выходящий за координату $R/R_k = 1,5$. Это обстоятельство отмечалось в работе [2] и связано с определенным приближением аналитической теории коалесценции.

На рис.5 представлена расчетная кинетика изменения числа частиц, среднего радиуса и объема фазы для одного из сечений пластины. На рис.6 представлены экспериментальные данные о кинетике изменения N , \bar{R} , и V_ϕ в центре пластины сплава $Ni-1\%Cr$ после внутреннего окисления. Среднее число частиц в единице объема уменьшается со временем, средний размер частиц возрастает, а суммарный объем фазы, начиная с некоторого времени, медленно уменьшается, асимптотически приближаясь к некоторой постоянной величине.

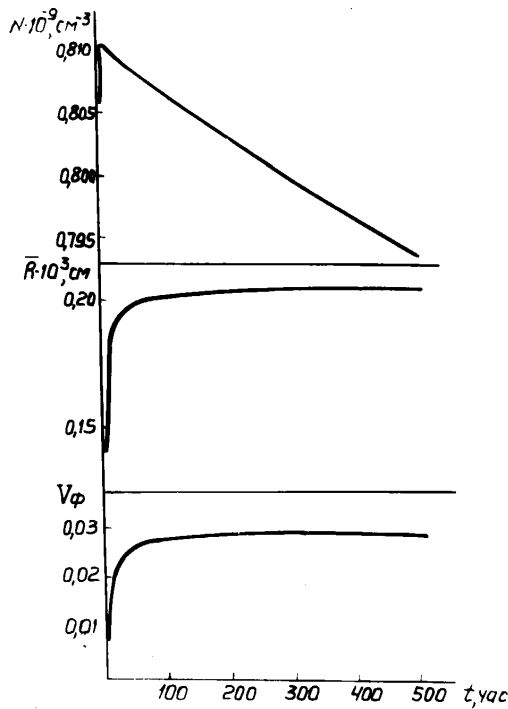


Рис. 5. Кинетика изменения N , \bar{R} , и V_ϕ в одном из сечений пластины.

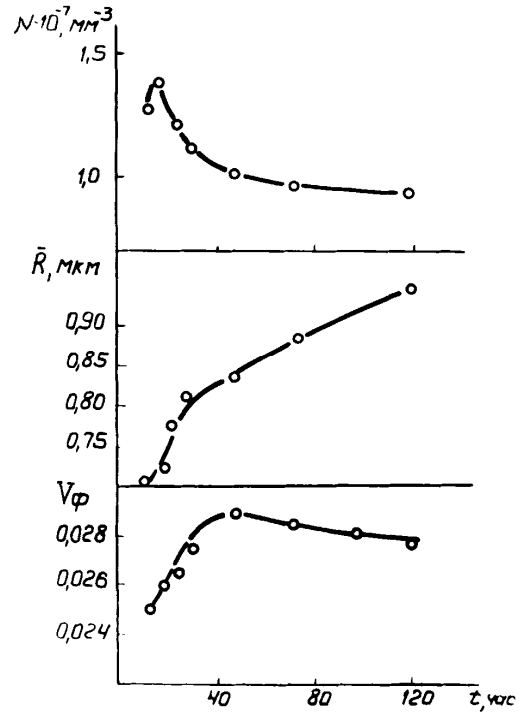


Рис. 6. Кинетика изменения N , \bar{R} , и V_ϕ в центре пластины сплава $Ni-1\%Cr$.

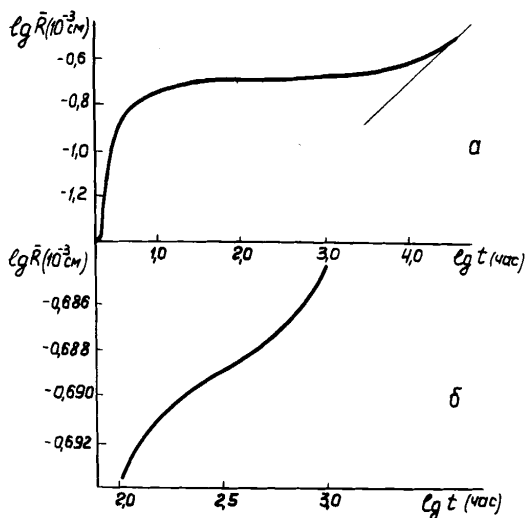


Рис.7. Кинетика изменения $R(t)$ на асимптотической стадии процесса внутреннего окисления пластины.

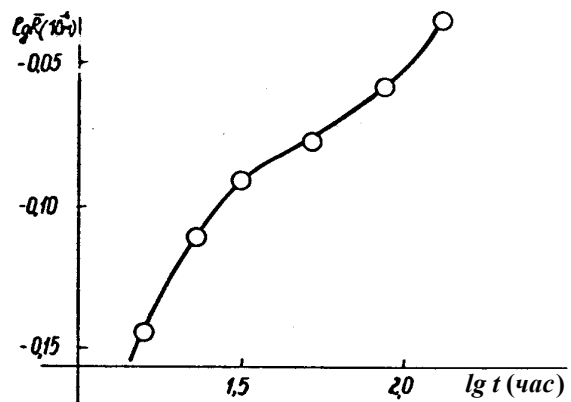


Рис.8. Кинетика изменения \bar{R} в центре пластины сплава $Ni-1\%Cr$ при внутреннем окислении.

Эти экспериментальные данные согласуются с результатами теоретического моделирования процесса на асимптотической стадии и указывают на протекание в данном сечении пластины коалесценции частиц второй фазы.

Моделирование процесса внутреннего окисления на примере пластины бинарного сплава позволило объяснить кинетику изменения $\bar{R}(t)$. Из рис.7 видно, что после стадии бурного образования и роста частиц с кинетикой $n \leq 2$ следует стадия медленного роста, которая затем сменяется коалесценцией частиц ($n = 3$).

Медленная стадия процесса, на которой происходит практически полная стабилизация среднего радиуса частиц, не имеет места при распаде пересыщенных твердых растворов в изолированной системе. Экспериментально эта стадия наблюдается при внутреннем окислении сплава $Ni-1\%Cr$ (рис.8).

Выводы. Присутствие в системе с пересыщенным твердым раствором и растущими частицами второй фазы свободных поверхностей, на которых пересыщение равно нулю, обуславливает наличие диффузионного потока вещества из пластины во внешнюю среду. Этот поток отнимает у растущих частиц часть вещества из твердого раствора, вследствие чего и замедляется кинетика их роста. Эффект нивелируется по мере уменьшения градиента пересыщения по сечению пластины. При этом система становится всё более замкнутой: вещество растворяющихся мелких частиц поступает через твердый раствор на рост крупных (отсутствуют "потери" за счет диффузии вещества из твердого раствора во внешнюю среду), то есть всё полнее реализуется процесс коалесценции, описываемый теорией Лифшица-Слезова. Кубический закон роста $\bar{R}(t)$, полученный из теории Лифшица-Слезова достигается при внутреннем окислении пластины снизу, со стороны значений $n < 3$, в то время как при распаде пересыщенного твердого раствора этот закон достигается сверху, со стороны значений $n > 3$. В этом состоит главная особенность асимптотической стадии процесса внутреннего окисления тонких пластин по сравнению с распадом пересыщенного твердого раствора в изолированной системе.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Абрамов Г.С., Абрамов М.Г. Условия образования пересыщения твёрдого раствора в процессе внутреннего окисления., Вестник ХГТУ, Херсон: 1999.,с.8-11.
2. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твёрдых растворов, ЖЭТФ, 1958., т.35, в. 2(8), с.479-492.
3. Нечипоренко Е.П., Слёзов В.В. и др. Коалесценция в двухфазных сплавах. ФТТ, 1972., т.14., с.1469-1474.
4. Сергеенкова В.М., Березуцкий В.В. О скорости роста дисперсных частиц в никеле. Порошк. металлургия., 1967., №7, с.84-88.; №8, с.54-59; №9, с.28-30.
5. Сергеенкова В.М., Березуцкий В.В. Влияние природы окислов на скорость роста дисперсных частиц в никеле. Порошк. металлургия., 1967., №8, с.54-59.
6. Сергеенкова В.М., Березуцкий В.В. Влияние добавки титана на процесс роста дисперсных частиц окиси алюминия в никелевой матрице. Порошк. металлургия., 1967., №9, с.28-30.
7. Иванов В.Е., Нечипоренко Е.П., Криворучко В.М. и др. Коалесценция частиц Al_2O_3 в молибдене при высоких температурах. Известия АН СССР., Неорганические материалы, 1970., №6, вып. 8, с.1427-1431.
8. Komatsu N., Grant N.J. Particle coarsening in a copper - silica alloy. Trans. AIME, 1964, v.230, p.1090-1096.
9. Perry B., Smollman R.E. Comments on coarsening of alumina particles in nickel - alumina - magnesium alloys. Scripta metallurg., 1972, v.6, №2, p. 149-154.
10. Слёзов В.В. Коалесценция пересыщенного твёрдого раствора в случае диффузии по границам блоков и дислокационным линиям. ФТТ, 1967, т.9, в.4, с.1187-1191.
11. Ardell A.J. On the coarsening of grain boundary precipitates. Acta metallurg., 1972, v.20, №4, p.601-609.

АБРАМОВ Геннадий Серафимович – канд. физ.-матем. наук, доцент кафедры прикладной математики и математического моделирования Херсонского национального технического университета,

Научные интересы: математическое моделирование диффузионных процессов в многокомпонентных системах; моделирование сложных технических систем и технологических процессов.