

УДК 621.762:669.71

МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ С ДИСПЕРСНЫМИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ УПРОЧНЯЮЩИМИ ОКСИДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ПРИ ОТЖИГЕ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ Ni–Mo–Al–O

Г. Ф. ЛОВШЕНКО

*Государственное учреждение высшего профессионального образования
«Белорусско-Российский университет»,
г. Могилев*

Б. Б. ХИНА

Физико-технический институт Национальной академии наук Республики Беларусь, г. Минск

Введение

Методы внутреннего окисления (ВО) широко используются для получения дисперсно-упрочненных сплавов на основе меди, серебра, никеля и многих тугоплавких металлов [1], [2]. В результате диффузии кислорода в многокомпонентный сплав на внешней поверхности формируется сплошной слой оксидов, под которым располагается зона внутреннего окисления – дисперсные частицы оксидов легирующих элементов (Al, Ni, Ti, Cr и др.) в матрице сплава. Поскольку оксиды обладают высокой твердостью, метод ВО позволяет существенно повысить механические свойства сплавов.

В последние годы возрос интерес к синтезу высоколегированных сталей сплавов, дисперсно-упрочненных оксидными частицами, с использованием механического легирования (МЛ) с последующим компактированием и спеканием или горячим изостатическим прессованием. В частности, исследование подобных процессов проводится в связи с необходимостью разработки новых дисперсно-упрочненных ферритных сталей для ядерной энергетики с высоким сопротивлением радиационному повреждению и высокотемпературной ползучести [3]–[5]. При этом частицы оксидов необходимого состава вводят в исходную шихту для МЛ.

В работах [6], [7] предложен и обоснован метод реакционного механического легирования (РМЛ), при котором частицы упрочняющих фаз (в частности, оксидов) образуются в результате гетерогенных окислительно-восстановительных реакций в порошковой шихте во время МЛ. Он использован для синтеза механически легированных дисперсно-упрочненных порошковых сплавов на основе алюминия и меди. При этом частицы новых соединений, образующихся в процессе РМЛ, обладают ювенильной поверхностью и, как следствие, более сильной адгезией к другим частицам по сравнению с «обычным» МЛ, что может привести к повышению механических свойств конечного продукта.

Кроме того, экспериментально известно [8] и теоретически обосновано [9], [10], что при МЛ и РМЛ из-за ускоренной диффузии при периодической пластической деформации (ППД) могут формироваться пересыщенные твердые растворы. При вы-

сокотемпературном отжиге компактированных порошковых сплавов, полученных методом МЛ/РМЛ, может протекать гетерогенное взаимодействие дисперсных оксидных частиц с легирующим элементом (или несколькими элементами), находящимися в твердом растворе, сопровождающееся растворением одних фаз и выделением других. Лимитирующей стадией таких процессов является твердофазная диффузия в матрице твердого раствора. Поскольку после МЛ/РМЛ композиция содержит равномерно распределенные частицы включений, диффузионный отжиг дает возможность получить комплексно легированный твердый раствор однородного по сечению состава с новыми частицами упрочняющих фаз нанометрического размера. Это открывает перспективу получения дисперсно-упрочненных сплавов с уникальными свойствами. Подобные процессы были исследованы экспериментально в системах на основе меди [11]–[13] и проанализированы теоретически для сплавов на основе меди и алюминия [14], [15].

Проведение подобных исследований особенно важно для сплавов на никелевой основе, поскольку наличие комплексно-легированной матрицы необходимо для повышения прочностных свойств, а равномерно распределенные наночастицы оксидной фазы способствуют стабилизации размера зерен при повышенных температурах. Разработка новых сплавов на основе Ni и технологии их получения с использованием методов РМЛ с последующим высокотемпературным отжигом невозможна без создания математической модели диффузионно-контролируемого взаимодействия в данных многокомпонентных системах. В связи с этим *целью данной работы* является формулировка математической модели и численный расчет растворения исходных частиц и роста новой дисперсной оксидной фазы при отжиге компактированных порошковых сплавов, полученных путем РМЛ.

Формулировка модели

Физическая ситуация. Согласно экспериментальным данным, при РМЛ в порошковой смеси исходного состава 96,3 % Ni + 1 % Al + 2,7 % MoO₃ (здесь и ниже % масс., если не указано иначе) в результате размола и протекания окислительно-восстановительных реакций осталось 1,35 % MoO₃ в виде дисперсных частиц со средним диаметром 20 нм, а остальная часть оксида прореагировала с чистым алюминием с образованием дисперсных частиц Al₂O₃. Вследствие деформационно-ускоренной диффузии оставшиеся 0,5 % алюминия, а также восстановленный молибден перешли в твердый раствор на основе никеля. При последующем отжиге компактированного порошкового материала при $T = 900\text{--}1150$ °C происходит растворение частиц MoO₃, которые при температуре отжига находятся в жидком состоянии (температура плавления $T_m(\text{MoO}_3) = 795$ °C), и рост дисперсных частиц оксида алюминия; указанные процессы сопровождаются диффузией атомов O, Al и Mo в никеле.

Для моделирования растворения сферических частиц MoO₃ и роста включений Al₂O₃ разделим весь объем материала на сферические макроячейки, в центре которых находится частица MoO₃; их радиус R_0 равен половине расстояния между центрами частиц (рис. 1). На границах между макроячейками диффузионные потоки отсутствуют.

Поскольку в рассматриваемой системе присутствуют дисперсные включения оксида алюминия, а размер исходных частиц MoO₃ весьма мал, то при растворении последних наиболее вероятен рост частиц Al₂O₃ вокруг них, а не зародышеобразование новых на месте частицы MoO₃. Лимитирующей стадией процесса является диффузионный массоперенос в твердом растворе на основе никеля в радиальном направле-

нии (рис. 1). Тогда растворение частицы MoO_3 следует описать, используя диффузионную задачу Стефана [16].

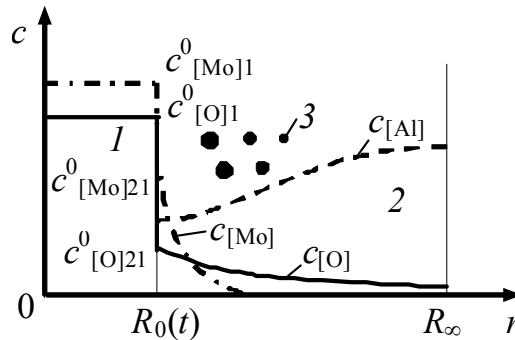


Рис. 1. Схема зоны внутреннего окисления и профиля концентрации атомов кислорода, молибдена и алюминия при диффузионно-контролируемом растворении сферического включения MoO_3 (фаза 1) в никелевой матрице (фаза 2) с ростом дисперсных включений Al_2O_3 (фаза 3). Размеры не соответствуют реальному масштабу системы

При диффузии атомов O и Al в твердом растворе на основе никеля происходит рост дисперсных включений оксида алюминия. Для описания их роста разобьем весь объем макроячейки вокруг включения фазы 1 (т. е. твердого раствора на основе никеля) на сферические микроячейки, в центре каждой из которых находится частица Al_2O_3 (рис. 2).

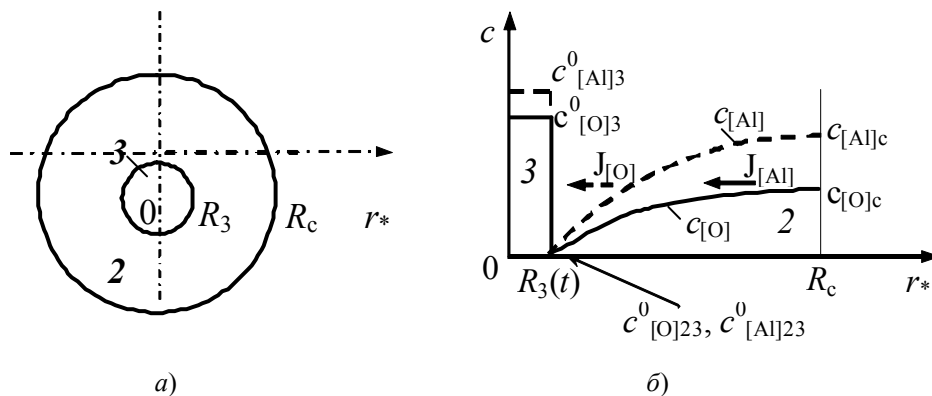


Рис. 2. Схема микроячейки (а) и диффузии атомов кислорода и алюминия (б) в никелевой матрице (фаза 2) при росте включения Al_2O_3 (фаза 3)

Коэффициент диффузии атомов в твердом растворе (в данном случае речь идет о коэффициенте самодиффузии) определяется по формуле Аррениуса

$$D = D_0 \exp[-E/(RT)], \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная; E – энергия активации; D_0 – предэкспонент.

Значения E и D_0 для диффузии алюминия, молибдена и кислорода в никеле приведены в таблице [17], и рассчитанные по формуле (1) коэффициенты самодиффузии в интервале температур отжига показаны на рис. 3. Видно, что наиболее быстро в никеле диффундируют атомы кислорода.

Однако диффузионный поток атомов (при самодиффузии одного элемента A в твердом растворе) определяется по первому закону Фика в виде произведения коэффициента диффузии на градиент концентрации $J_A = -D_A \partial c_A / \partial t$. Согласно бинарным равновесным диаграммам состояния (рис. 4) [18], растворимость молибдена и алюминия в никеле

ле достаточно велика, а кислорода мала: 0,1 % ат. (0,027 % масс.) при $T = 800\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ [19]. Поэтому растворение исходной частицы MoO_3 в твердом растворе на основе никеля может определяться диффузией либо кислорода либо молибдена от границы фаз 1/2 (координата $R_0(t)$ на рис. 1) вглубь никеля. В связи с этим, а также из-за конфигурации диффузионной зоны (рис. 1) задача является более сложной по сравнению с ранее известными в литературе подходами ([1], [2], [20]–[25] и др.).

**Параметры самодиффузии атомов алюминия, молибдена и кислорода
в твердом растворе на основе никеля [17]**

Атомы	$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$E, \text{кДж/моль}$	$\Delta T, \text{К}$	Примечание	Ссылка
Al	1,0	260,0	914–1212	диффузия малой примеси	[17, с. 13–23]
Mo	1,31	229,9	1000–1400	8 ат. % Mo в Ni	[17, с. 13–61]
O	$7,9 \times 10^4$	309,4	1073–1473	–	[17, с. 13–92]

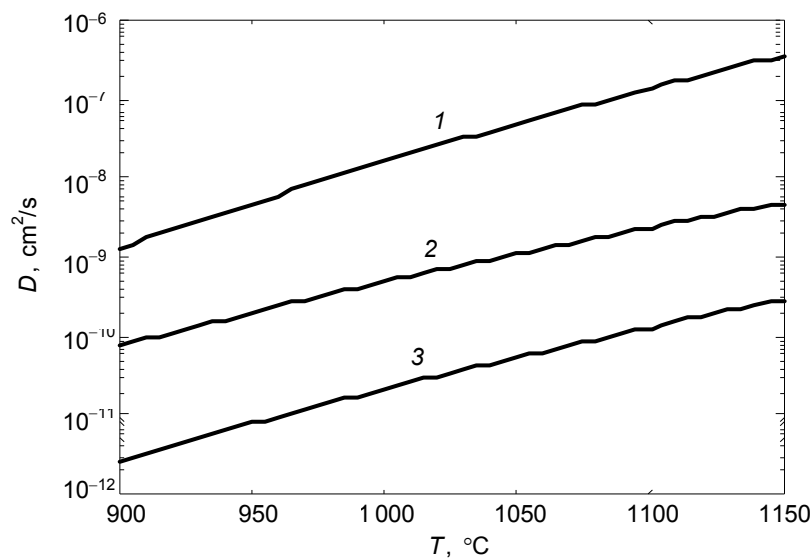


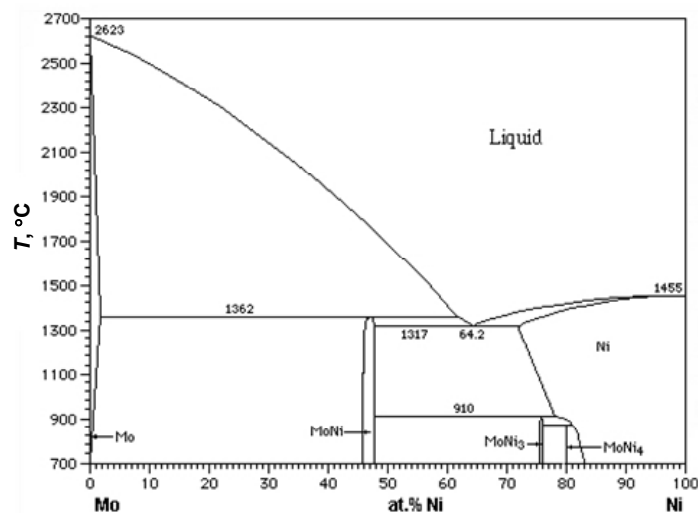
Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии элементов в твердом растворе на основе никеля по данным [17, табл. 1]:
1 – кислород; 2 – молибден; 3 – алюминий

Растворение частицы MoO_3 в макроячейке

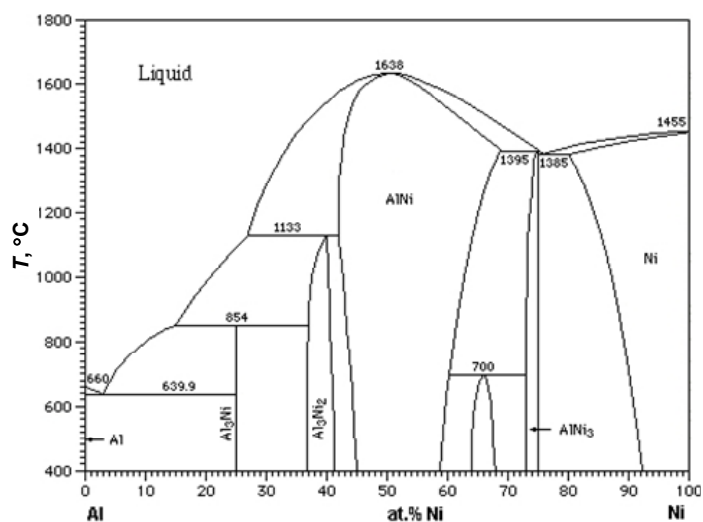
На основании вышеизложенного запишем граничные условия на поверхности MoO_3 (фаза 1)/Ni (фаза 2), т. е. условия для растворения частицы MoO_3 в матрице на основе никеля (задача Стефана диффузионного типа). Как отмечено выше, здесь имеются два варианта.

В случае, когда растворение лимитируется диффузией атомов кислорода, т. е. при $|J_{\text{O}}| < |J_{\text{Mo}}|$, это условие имеет вид:

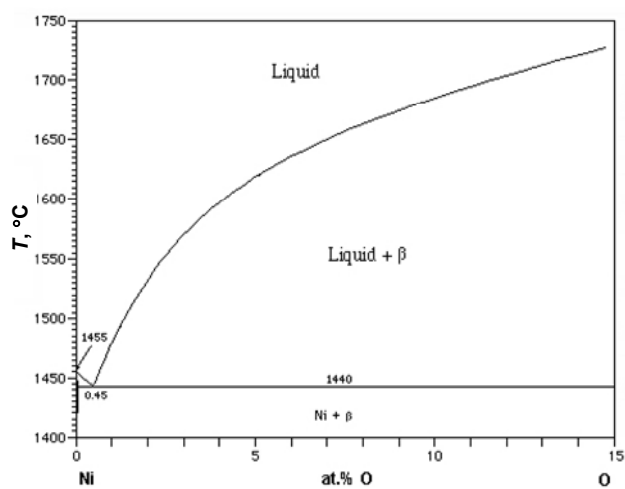
$$[(\rho_1 / \rho_2) c_{[\text{O}]}^0 - c_{[\text{O}]}^0] \frac{dR_0}{dt} = -J_{\text{O}}|_{R_0(t)}, \quad J_{\text{O}} = -\sum_j D_{\text{O}k} \frac{\partial c_k}{\partial r}, \quad k \equiv \text{O, Mo, Al}. \quad (2a)$$



a)



б)



в)

Рис. 4. Равновесные диаграммы состояния бинарных систем: Mo-Ni (a), Al-Ni (б) и Ni-O (в) [18]

В противоположном случае, когда $|J_O| > |J_{Mo}|$, имеем

$$[(\rho_1 / \rho_2) c_{[Mo]1}^0 - c_{[Mo]21}^0] \frac{dR_0}{dt} = -J_{Mo}|_{R_0(t)}, \quad J_{Mo} = -\sum_j D_{Mok} \frac{\partial c_k}{\partial r}, \quad k \equiv Mo, O, Al. \quad (2b)$$

Здесь $c_{[O]}$ и $c_{[Mo]}$ – массовая концентрация кислорода и молибдена в твердом растворе на основе Ni (фаза 2), r – радиальная координата; $R_0(t)$ – текущая координата границы фаз 1/2; $\rho_1 = 4,69$ г/см³ – плотность MoO₃ [26]; $\rho_2 = 8,90$ г/см³ – плотность никеля; $c_{[O]1}^0$, $c_{[Mo]1}^0$ и $c_{[O]21}^0$, $c_{[Mo]21}^0$ – соответственно равновесные массовые концентрации кислорода и молибдена в MoO₃ на границе с фазой 2 и в никеле на границе с MoO₃ (рис. 1); D_{ik} – коэффициенты диффузии в никеле с учетом перекрестного влияния диффузионных потоков атомов разного сорта.

Поскольку алюминий нерастворим в оксиде молибдена, на границе фаз 1/2 для диффузии атомов алюминия необходимо поставить условие II рода (равенство нулю потока атомов Al):

$$J_{Al}|_{R_0(t)} = -\sum_k D_{Alk} \frac{\partial c_k}{\partial r} \Big|_{r=R_0(t)} = 0, \quad k \equiv O, Al, Mo. \quad (3)$$

На границе между сферическими макроячейками (при $r = R_\infty$) ставится условие отсутствия диффузионных потоков атомов алюминия, кислорода и молибдена:

$$\frac{\partial c_{[Al]}}{\partial r} \Big|_{r=R_\infty} = \frac{\partial c_{[O]}}{\partial r} \Big|_{r=R_\infty} = \frac{\partial c_{[Mo]}}{\partial r} \Big|_{r=R_\infty} = 0. \quad (4)$$

Начальные условия включают исходную координату границы фаз 1/2 (при $t = 0$) и исходный состав диффузионной зоны:

$$R_0(t=0) = R_0^0, \quad c_{[O]}(r > R_0^0, t=0) = c_{[Mo]}(r > R_0^0, t=0) = 0, \quad c_{[Al]}(r > R_0^0, t=0) = c_{[Al]}^0, \\ c_{[Al]}(r < R_0^0, t=0) = 0, \quad (5)$$

где $c_{[k]}^0$ – исходная массовая концентрация k -го компонента ($k \equiv Al, O, Mo$) в твердом растворе (фаза 1) (по экспериментальным данным $c_{[Al]}^0 = 0,005$); $R_0^0 = 0,01$ мкм – начальный радиус частицы MoO₃.

Уравнения (2)–(4) представляют собой граничные (на краях $r = R_0(t)$ и $r = R_\infty$), а уравнение (5) – начальные условия к уравнениям диффузии атомов O, Al и Mo в области $[R_0(t), R_\infty]$, которые приведены ниже.

Диффузионный массоперенос в макроячейке

В сферической области $[R_0(t), R_\infty]$ протекает диффузионный массоперенос атомов кислорода, алюминия и молибдена в твердом растворе и рост дисперсных включений Al₂O₃. Поскольку четверная диаграмма состояния Ni–Mo–Al–O в литературе отсутствует, а оксид алюминия является строго стехиометрической фазой, считаем, что в другие элементы в Al₂O₃ (фаза 3 на рис. 2) не растворяются. При рассматриваемых температурах и условиях процесса ВО диффузию атомов кислорода и алюминия в фазе 3 (стехиометрическое соединение Al₂O₃) можно не рассматривать.

С учетом того, что дисперсные частицы фазы 3 в каждой точке оси Or занимают некоторую объемную долю $v = v(r)$, которая будет уточнена ниже, массовая концентрация i -х атомов ($i = 0$ – атомы металла-основы (Ni), $i = 1$ – атомы O, $i = 2$ – атомы Al, $i = 3$ – атомы Mo) выразится как

$$c_i = \frac{[(1-v)\langle c_i \rangle + v\langle c_i^{(3)} \rangle]\mu_i}{\sum_{j=0}^3 [(1-v)\langle c_j \rangle + v\langle c_j^{(3)} \rangle]\mu_j}, \quad i = 1-3, \quad (6)$$

где $\langle c_i \rangle$ и $\langle c_i^{(3)} \rangle$ – соответственно средняя концентрация i -го элемента в твердом растворе и в фазе 3 (ясно, что для молибдена $\langle c^{(3)}_3 \rangle = 0$), μ_i – атомная масса.

Тогда диффузионный поток i -х атомов через единицу площади в некоторой точке оси $0r$ запишется в виде

$$J_i = -n_L(1-v) \left\langle \sum_{j=1}^3 D_{ij} \text{grad } c_j \right\rangle = -n_L(1-v) \sum_{j=1}^3 D_{ij} \text{grad} \langle c_j \rangle, \quad i = 1-3, \quad (7)$$

где n_L – плотность узлов кристаллической решетки; D_{ij} – парциальные коэффициенты диффузии в твердом растворе на основе никеля. При записи уравнение (7) принято допущение о том, что коэффициенты диффузии D_{ij} не зависят от концентрации, $D_{ij} \neq D_{ij}(\langle c_k \rangle)$.

С учетом второго закона Фика

$$\partial c_i / \partial t = -(1/n_L) \text{div } J_i, \quad (8)$$

уравнения диффузии для атомов O ($i = 1$) и Al ($i = 2$) в сферической симметрии запишутся в следующей форме:

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1-v)\langle c_i \rangle + v\langle c_i^{(3)} \rangle] = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 (1-v) \sum_{j=1}^3 D_{ij} \frac{\partial \langle c_j \rangle}{\partial r} \right], \quad i = 1, 2. \quad (9)$$

Поскольку Al_2O_3 (фаза 3) – стехиометрическое соединение, то в уравнении (9) $\langle c^{(3)}_1 \rangle = c^0_{[\text{O}]3} = \text{const} = 0,4706$ и $\langle c^{(3)}_2 \rangle = c^0_{[\text{Al}]3} = \text{const} = 0,5294$ – массовые концентрации кислорода и алюминия в фазе 3 (Al_2O_3). Тогда уравнение (9) для диффузии кислорода и алюминия в твердом растворе примет вид

$$(1-v) \frac{\partial \langle c_i \rangle}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 (1-v) \sum_{j=1}^3 D_{ij} \frac{\partial \langle c_j \rangle}{\partial r} \right] - (c_{i3}^0 - \langle c_i \rangle) \frac{\partial v}{\partial t}, \quad i = 1, 2 \quad (1 \equiv \text{O}, 2 \equiv \text{Al}). \quad (10)$$

Поскольку молибден не взаимодействует с частицами фазы 3, уравнение для его диффузии запишется в более простом виде по сравнению с уравнением (10), а именно:

$$\frac{\partial \langle c_i \rangle}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \sum_{j=1}^3 D_{ij} \frac{\partial \langle c_j \rangle}{\partial r} \right), \quad i = 3 \equiv \text{Mo}. \quad (11)$$

Для сферической макроячейки (рис. 1) в любой точке оси $0r$ объемная доля сферических частиц фазы 3 с радиусом R_3 и ее производная по времени $\partial v / \partial t$, входящая в уравнение (10), выражается как

$$v = \frac{4}{3} \pi R_3^3 n, \quad \frac{\partial v}{\partial t} = 4\pi R_3^2 n \frac{dR_3}{dt}, \quad (12)$$

где n – плотность зародышей фазы 3 (количество в единице объема).

Для полной формулировки модели необходимо вывести уравнение для роста дисперсных частиц фазы 3 (оксида алюминия) в матрице фазы 2 вокруг растворяю-

щейся частицы фазы 1 (MoO_3), т. е. выражение для их радиуса $R_3(t)$, входящего в уравнение (12).

Рост частицы оксида алюминия в микроячейке

Рассмотрим рост частицы Al_2O_3 в сферической микроячейке (рис. 2). Ее радиус R_c равен половине расстояния между центрами дисперсных частиц оксида алюминия. Величина R_c определяется из условия, что вся сферическая область фазы 2 ($r \in [R_0^0, R_c]$) занята микроячейками. Тогда

$$R_c = [3/(4\pi n)]^{1/3}. \quad (13)$$

Рост или растворение сферической частицы Al_2O_3 в микроячейке определяется из условия баланса массы на поверхности частицы $r^* = R_3(t)$ (рис. 2):

$$4\pi R_3^2 (\rho_3 c_{i3}^0 - \rho_2 c_{i23}^0) \frac{dR_3}{dt} = -\rho_2 J_i \Big|_{r=R_3(t)}, \quad i = 1, 2, \quad (14)$$

где c_{i23}^0 – равновесная концентрация i -го элемента (Al или O) в фазе 2 на границе с фазой 3 (Al_2O_3). Диффузионный поток J_i через сферическую поверхность радиуса r^* определяется в виде

$$J_i = -4\pi r_*^2 \sum_{j=1}^2 D_{ij} \frac{\partial c_j}{\partial r_*}, \quad i = 1, 2. \quad (15)$$

Здесь мы пренебрегаем перекрестным влиянием градиента концентрации молибдена на диффузионные потоки атомов O и Al, поскольку атомы Mo ($i = 3$), находящиеся в твердом растворе на основе никеля, не взаимодействуют с частицами оксида алюминия, и рассматриваем только диффузию атомов O и Al ($i = 1, 2$).

Для описания диффузии в сферической микроячейке можно принять квазистационарное приближение

$$\partial J_i / \partial r_* = 0 \text{ или } J_i = \text{const}, \quad r_3(t) < r_* < r_c, \quad i = 1, 2. \quad (16)$$

Вводя обозначение

$$A_i = 4\pi r_*^2 \frac{\partial c_i}{\partial r_*}, \quad i = 1, 2, \quad (17)$$

перепишем уравнение (15) в виде

$$J_i = -\sum_{j=1}^2 D_{ij} A_j = \text{const}, \quad i = 1, 2. \quad (18)$$

Тогда из уравнение (18) следует, что $A_i = \text{const}$, $i = 1-3$, и уравнение (15) можно проинтегрировать от $r_3(t)$ до r_c . В результате получим:

$$A_i = 4\pi (c_{ic} - c_{i23}^0) / (1/R_3(t) - 1/R_c), \quad i = 1, 2, \quad (19)$$

где $c_{ic} = c_i(r_c)$ – массовая концентрация i -го элемента ($i = 1$ и 2) на границе ячейки $r_* = R_c$ (рис. 2).

Интегрируя выражение (17) от $R_3(t)$ до текущей координаты r с учетом формулы (19) получим формулу для профиля концентрации i -го элемента в ячейке:

$$c_i(r) = c_{i23}^0 + A_i (1/R_3(t) - 1/r) / (4\pi), \quad i = 1, 2. \quad (20)$$

Вместо того чтобы ставить условие отсутствия диффузионного взаимодействия между отдельными микрочайками

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial r_*} \right|_{r_*=R_3(t)} = 0, \quad i = 1-2, \quad (21)$$

которое применимо только для однородного сплава с редко расположенными включениями [16], будем использовать так называемое приближение самосогласованного поля (mean-field approximation) [25] для концентрации. Средняя концентрация i -го элемента в микрочайке, $i=1, 2$, определяется интегрированием от $r_3(t)$ до r_c . Для того, чтобы связать макроскопические параметры с микроскопическими (и тем самым избавиться от концентрации на границе микрочайки c_{ic}), приравняем среднюю концентрацию диффундирующего элемента $\langle c_i \rangle$, входящую в уравнение диффузионно-го массопереноса в микрочайке (10), к среднему составу микрочайки:

$$\frac{4}{3} \pi (R_c^3 - R_3^3(t)) \langle c_i \rangle = \int_{R_3(t)}^{R_c} 4\pi r^2 c_i(r_*) dr_*, \quad i = 1, 2. \quad (22)$$

Из уравнения (22) с учетом формул (20) и (19) получим:

$$\langle c_i \rangle - c_{i23}^0 = \frac{c_{ic} - c_{i23}^0}{1 - R_3(t)/R_c} W, \quad i = 1, 2, \quad (23)$$

$$W = 1 - \frac{3(1 + R_3(t)/R_c)R_3(t)/R_c}{2[1 + R_3(t)/R_c + (R_3(t)/R_c)^2]} = \frac{2 - R_3(t)/R_c - (R_3(t)/R_c)^2}{2[1 + R_3(t)/R_c + (R_3(t)/R_c)^2]}. \quad (24)$$

Величина W характеризует диффузионное взаимодействие дисперсных частиц Al_2O_3 ; при их малых размерах ($R_3 \ll R_c$) $W \rightarrow 1$.

Тогда из уравнения (14), (17), (19), (23) и (24) следует уравнение для кинетики роста оксидного включения в микрочайке

$$(\rho_3 c_{i3}^0 - \rho_2 c_{i23}^0) W R_3 \frac{dR_3}{dt} = \rho_2 \sum_{j=1}^2 D_{ij} (\langle c_j \rangle - c_{j23}^0), \quad i = 1, 2 \quad (1 \equiv O, 2 \equiv Al), \quad (25)$$

которое можно решить численно относительно r_3 .

В случае, когда в исходном сплаве в начале отжига присутствуют дисперсные частицы Al_2O_3 , образовавшиеся на стадии РМЛ, то к уравнению (25) ставится начальное условие

$$R_3(r^*, t=0) = R_3^0 = \text{const}, \quad (26)$$

а в качестве n (плотности зародышей фазы 3) надо принять число имеющихся частиц Al_2O_3 в единице объема.

Численное исследование

Сформулированная задача (10)–(12), (24), (25) с граничными и начальными условиями (2)–(5) представляет собой математическое описание растворения сферических включений фазы 1 (MoO_3) в никелевой матрице (фаза 2), сопровождающегося ростом дисперсных частиц фазы 3 (Al_2O_3) вокруг бывшего включения оксида молибдена. Поскольку задача является существенно нелинейной, ее можно решить только с использованием численных методов [27], [28]. При моделировании исполь-

зован конечно-разностный метод, аналогичный описанному в работе [29]. Нелинейные нестационарные уравнения диффузии (10), (11) со степенными граничными условиями (3), (4) решаются по чисто неявной консервативной конечно-разностной схеме [29], построенной интегро-интерполяционным методом [27], на неравномерной дискретной сетке. Полученная система разностных уравнений решается методом векторной прогонки [27], [28]. Обыкновенное дифференциальное уравнение (25) совместно с выражением (24) решается численно методом Рунге-Кутты 4-го порядка относительно R_3 в каждой точке оси $0r$. Получаемое решение уточняется с использованием метода простой итерации до достижения заданной точности, после чего выполняется переход на следующий слой по времени.

Расчеты проводили в безразмерных параметрах, приняв D_x как характерное значение коэффициента диффузии при температуре отжига и $L = R_\infty$ как масштаб расстояния, тогда $t_0 = R_\infty^2/D_x$ – характерное время диффузии и $r_c = R_c/L$ – безразмерный радиус микроячейки. Безразмерные параметры имеют вид: $\tau = t/t_0$ – безразмерное время; $x = r/L$ – безразмерное расстояние; $r_0(\tau) = R_0(t)/L$ – безразмерный радиус включения MoO_3 в данный момент времени; $r_3(\tau) = R_3(t)/L$ – текущий безразмерный радиус частицы Al_2O_3 .

Результаты численного моделирования растворения сферического включения MoO_3 различного исходного радиуса R_0^0 ($R_0^0 = 0,3L$ и $0,2L$) при температуре отжига 900°C (1273 K) приведены на рис. 5 и 6.

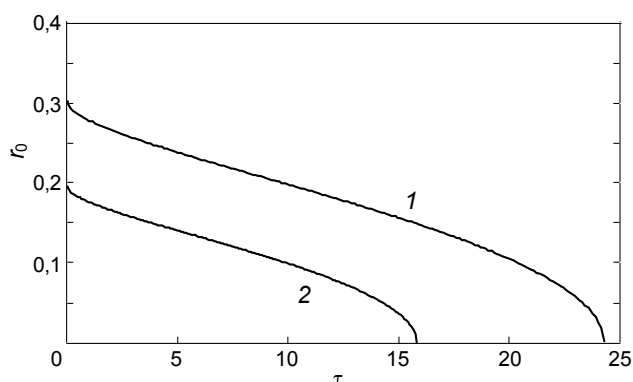


Рис. 5. Кинетика растворения сферического включения MoO_3 с исходным радиусом $R_0^0 = 0,3L$ (1) и $R_0^0 = 0,2L$ (2) в твердом растворе на основе никеля при $T = 1173\text{ K}$ в безразмерных координатах

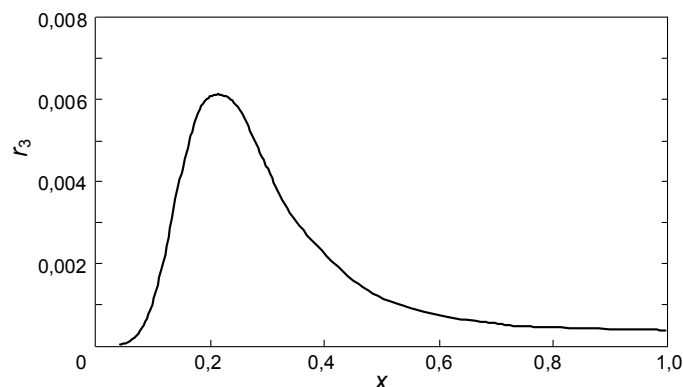


Рис. 6. Распределение безразмерного радиуса включений фазы 3 (Al_2O_3) вдоль безразмерной сферической координаты в твердом растворе на основе никеля при $T = 1173$; масштаб $L = 10\text{ мкм}$; исходный радиус фазы 1 (MoO_3) $R_0^0 = 0,01\text{ мкм}$

Согласно рис. 5, форма зависимости безразмерного радиуса r_0 частицы MoO_3 от безразмерного времени τ близка к полученной по приближенному аналитическому решению для ситуации диффузионного растворения частицы в бесконечной матрице [14], [16]. Это связано с тем, что лимитирующей стадией растворения является один и тот же физический процесс – диффузионный массоперенос в сферической симметрии. Однако, растворение исходной сферической частицы MoO_3 в матрице твердого раствора на основе никеля для случая, когда в твердом растворе присутствует алюминий, сокращается почти на порядок величины по сравнению со случаем, когда алюминия нет. Это связано с тем, что атомы кислорода, диффундирующие вглубь никеля от границы MoO_3/Ni , поглощаются растущими дисперсными частицами Al_2O_3 , которые в данной ситуации играют роль геттера – они «высасывают» атомы алюминия и кислорода из окружающего их твердого раствора. В отсутствие растворенного алюминия дисперсные частицы оксида алюминия расти не могут, так как Al_2O_3 – стехиометрическое соединение. Следовательно, наличие алюминия, растворенного в никелевой матрице, приводит к существенному ускорению растворения частиц MoO_3 за счет упомянутого эффекта. Несмотря на то, что коэффициент самодиффузии молибдена в никеле ниже, чем кислорода (рис. 3), растворение частицы MoO_3 лимитируется диффузионным массопереносом атомов Mo лишь в течение короткого начального промежутка времени, а затем лимитирующей стадией становится диффузия атомов O. Это обусловлено малой растворимостью кислорода в никеле, т.е. низким значением градиента концентрации кислорода, который устанавливается вблизи движущейся границы MoO_3/Ni , что приводит к меньшему значению диффузионного потока атомов O: $J_{\text{O}}|_{R_0(t)} < J_{\text{Mo}}|_{R_0(t)}$.

Как показано на рис. 6, максимальный размер дисперсных частиц оксида алюминия, выросших в результате диффузии кислорода от растворяющейся частицы MoO_3 , приходится на радиальную координату, близкую к исходному положению границы MoO_3 с никелевой матрицей (R_0^0). На месте исчезнувшей частицы MoO_3 включений Al_2O_3 нет, так как в модель заложен тот факт, что расти могут лишь имевшиеся ранее дисперсные частицы оксида алюминия. В области левее максимума на рис. 6 рост частиц Al_2O_3 лимитируется диффузией атомов алюминия в твердом растворе, которая происходит медленнее, чем диффузия кислорода (см. рис. 3) от движущейся границы MoO_3/Ni . Правее указанного максимума лимитирующей стадией роста частиц Al_2O_3 является диффузионный массоперенос атомов кислорода, которые поглощаются частицами оксида, более близко расположенными к исходной границе MoO_3/Ni (координате R_0^0). Вдали от растворяющейся частицы MoO_3 (при $r \rightarrow R_\infty$, т. е. $x \rightarrow 1$) рост исходных включений почти не происходит, так как атомы кислорода от растворяющейся частицы MoO_3 до них не доходят.

Заключение

Таким образом, разработана математическая модель задачи о внутреннем окислении в четырехкомпонентной системе – диффузионно-контролируемое растворение сферической частицы оксида молибдена MoO_3 в твердом растворе на основе никеля, содержащем алюминий, которое сопровождается ростом дисперсных включений упрочняющей фазы (оксида Al_2O_3) в процессе отжига компактированных порошковых сплавов после РМЛ. Модель включает диффузионный массоперенос в сферической симметрии в многокомпонентном твердом растворе (O, Al и Mo в никелевой матрице), сопровождающийся стоком диффундирующих атомов O и Al в растущие дисперсные включения Al_2O_3 , рост указанных включений, и граничные условия (задачу Стефана) для растворения исходной частицы MoO_3 .

Разработанная математическая модель позволяет оценить время полного растворения частиц MoO_3 , которые являются источником кислорода при внутреннем окислении, а также размер и пространственное распределение дисперсных включений Al_2O_3 в матрице. Численными расчетами установлены основные закономерности процесса – кинетика растворения MoO_3 и распределение размера частиц упрочняющей фазы Al_2O_3 по радиальной координате.

Полученные результаты могут быть использованы при создании новых композиционных материалов (а именно комплексно-легированных дисперсно-упрочненных порошковых сплавов на основе никеля) путем контролируемого сочетания РМЛ и диффузионного отжига, для выбора оптимального режима отжига, при котором протекает внутреннее окисление, для предсказания структуры (максимального размера и пространственного распределения дисперсных включений по размерам) и, следовательно, для прогнозирования свойств конечного продукта.

Литература

1. Данелия, В. П. Внутренне-окисленные сплавы / В. П. Данелия, В. М. Розенберг. – Москва : Металлургия, 1978. – 232 с.
2. Коротаев, А. Д. Дисперсное упрочнение тугоплавких материалов / А. Д. Коротаев, А. Н. Тюменцев, В. Ф. Суховаров. – Новосибирск : Наука, 1989. – 209 с.
3. V. V. Sagaradze, V. I. Shalaev, V. L. Arbusov, B. N. Goshchitskii, Yun Tian, Wan Qun, Sun Jiguang. Radiation resistance and thermal creep of ODS ferritic steels // *Journal of Nuclear Materials*. – 2000. – V. 295, № 2–3. – P. 265–272.
4. C. Cayron, E. Rath, I. Chu, S. Launois. Microstructural evolution of Y_2O_3 and MgAl_2O_4 ODS EUROFER steels during their elaboration by mechanical milling and hot isostatic pressing // *Journal of Nuclear Materials*. – 2004. – V. 335, № 1. – P. 83–102.
5. G. R. Romanoski, L. L. Snead, R. L. Klueh, D. T. Hoelzer. Development of an oxide dispersion strengthened, reduced-activation steel for fusion energy // *Journal of Nuclear Materials*, 2000. – V. 283–287, Pt. 1. – P. 642–646.
6. Витязь, П. А. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. – Минск : Беларус. навука, 1998. – 352 с.
7. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. – Москва–Гомель : Энергоатомиздат, 2004. – 350 с.
8. C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling // *Progress in Materials Science*. – 2001. – V. 46, № 1–2. – P. 1–184.
9. Математическая модель твердофазной диффузии при периодической пластической деформации / Б. Б. Хина [и др.] // *Металлофизика и Новейшие Технологии*. – 2005. – Т. 27, № 5. – С. 609–623.
10. B. B. Khina, B. Formanek. Mathematical modeling of solid-state diffusion during mechanical alloying // *Defect and Diffusion Forum*. – 2006. – V. 249. – P. 105–110.
11. Li Guobin, Sun Jibing, Guo Quanmei, Wang Ru. Fabrication of the nanometer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ composite by internal oxidation // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2005. – V. 170, № 1–2. – P. 336–340.
12. Shuhua Liang, Liang Fang, Zhikang Fan. Internal oxidation of Cr in Cu-Cr/ Cu_2O composite powder prepared by mechanical activation // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – V. 374, № 1–2. – P. 27–33.

13. Shuhua Liang, Zhikang Fan, Lei Xu, Liang Fang. Kinetic analysis on Al₂O₃/Cu composite prepared by mechanical activation and internal oxidation // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2004. – V. 35, № 12. – P. 1441–1446.
14. Ловшенко, Г. Ф. Моделирование растворения металлических включений при отжиге механически легированных сплавов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко, Б. Б. Хина // *Вестн. Белорус.-Рос. ун-та (г. Могилев)*. – 2006. – № 1. – С. 112–124.
15. Ловшенко, Г. Ф. Макрокинетическая математическая модель внутреннего окисления сплавов на основе меди при отжиге механически легированных композиций системы Cu-Al-CuO / Г. Ф. Ловшенко, Б. Б. Хина // *Вестн. Белорус.-Рос. ун-та (г. Могилев)*. – 2006. – № 4. – С. 119–128.
16. Любов, Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах / Б. Я. Любов. – Москва : Наука, 1981. – 296 с.
17. E. A. Brandes and G. V. Brook, editors. *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition. – Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992. – 1794 pp.
18. T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, editors. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. – ASM International: Materials Park, OH, 1990. – 1824 pp.
19. Фромм, Е. Газы и углерод в металлах / Е. Фромм, Е. Гебхардт. – Москва : Металлургия, 1980. – 712 с. (Оригинал: E.Fromm und E.Gebhardt. *Gase und Kohlenstoff in Metallen*. – Berlin: Springer-Verlag, 1976).
20. S. W. Guan, H. C. Yi, W. W. Smeltzer. Internal oxidation of ternary alloys. Part I: Kinetics in the absence of an external scale // *Oxidation of Metals*. – 1994. – V. 41, № 5–6. – P. 377–387.
21. Y. Li, J. E. Morral. A local equilibrium model for internal oxidation // *Acta Materialia*. – 2002. – V. 50. – № 14. – P. 3683–3691.
22. F. Gesmundo, P. Castello, F. Viani, C. Roos. The effect of supersaturation on the internal oxidation of binary alloys // *Oxidation of Metals*. – 1998. – V. 49, № 3–4. – P. 237–260.
23. Исаков, М. Г. Кинетика формирования двухфазных областей в диффузионной зоне. 1. Условия образования зоны типа внутреннего окисления и основные уравнения кинетической теории этого процесса / М. Г. Исаков, Г. В. Щербединский // *Металлофизика*. – 1984. – Т. 6, № 5. – С. 28–37, 112.
24. Абрамов, Г. С. Кинетика формирования двухфазных областей в диффузионной зоне. 2. Внутреннее окисление бинарных сплавов / Г. С. Абрамов, М. Г. Исаков, Г. В. Щербединский // *Металлофизика*. – 1985. – Т. 7, № 3. – С. 63–69.
25. Попов, В. В. Моделирование превращений карбонитридов при термической обработке стали / В. В. Попов. – Екатеринбург : УрО РАН, 2003. – 380 с.
26. *Химическая энциклопедия* : в 3 т. Т. 3. – Москва : Совет. энцикл., 1964.
27. Самарский, А. А. Введение в теорию разностных схем / А. А. Самарский. – Москва : Наука, 1971. – 552 с.
28. Калиткин, Н. Н. Численные методы / Н. Н. Калиткин. – Москва : Наука, 1978. – 512 с.
29. Ловшенко, Г. Ф. Математическое моделирование диффузионного растворения оксидных включений в медной матрице и роста дисперсных частиц упрочняющей фазы / Г. Ф. Ловшенко, Б. Б. Хина // *Вестн. Белорус.-Рос. ун-та (г. Могилев)*. – 2007. – № 1. – С. 108–118.