

УДК 621.762:669.71

Г.Ф. Ловшенко, канд. техн. наук, доц., Ф.Г. Ловшенко, д-р техн. наук, проф.,
Б.Б. Хина, д-р физ.-мат. наук

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ОТЖИГЕ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ

Создана математическая модель и выполнены численные расчеты диффузионно-контролируемого растворения дисперсных сферических частиц в металлической матрице с образованием твердого раствора применительно к отжигу дисперсно-упрочненных композиционных материалов, полученных методом реакционного механического легирования.

Введение

В настоящее время механическое легирование (МЛ) широко используется для синтеза новых порошковых материалов с неравновесной структурой и уникальными свойствами, включая пересыщенные твердые растворы, квазикристаллические и аморфные фазы, нанокристаллические материалы, а также дисперсно-упрочненные композиты [1...8]. К МЛ относят также процессы реакционного механолегирования (РМЛ), при котором исходные компоненты могут экзотермически реагировать друг с другом, образуя малоразмерные частицы соединений или чистых веществ (при протекании восстановительных реакций) [7]. С помощью МЛ и РМЛ можно получать дисперсные частицы упрочняющей фазы в объеме металла-основы. МЛ и РМЛ проводят в сильно энергонагруженных измельчающих устройствах, таких как планетарные и вибрационные мельницы различных конструкций, атриторы и др., а в ряде случаев (в основном, при РМЛ) используют контролируемые атмосферы.

Для получения конечного материала с требуемой структурой и свойствами синтезированные в результате МЛ/РМЛ композиционные порошки подвергаются компактированию и отжигу при температуре $T_{an} = (0,6...0,9)T_m$, где T_m – температура плавления металла-основы, горячему изостатическому прессованию и т.п. При этом протекают такие процессы, как диффузия, рекристаллизация, растворение включений, выделение новых фаз и др., приводящие к переходу системы от сильно неравновесной структуры и/или фазового состава к более равновесному состоянию (неполному или – при длительном отжиге – полному равновесию, соответствующему диаграмме фазового равновесия системы при T_{an}). Кроме того, при эксплуатации композиционных дисперсно-упрочненных материалов при повышенных температурах также могут протекать процессы растворения или выделения включений. В таких ситуациях важным параметром является время полного растворения (ВПР) включений. При разработке технологии получения конечного материала знание ВПР позволит оптимизировать процесс, а при эксплуатации изделия из дисперсно-упрочненного композита – оценить время службы до потери основных свойств.

Целью данной работы является оценка времени полного растворения включений в дисперсно-упрочненных композиционных материалах на основе меди и алюминия, полученных методами МЛ/РМЛ, при отжиге при температуре T_{an} .

При растворении включений в материалах, полученных при МЛ/РМЛ, возможны три типичные ситуации:

1) металлические включения в матрице другого металла, например Al-Cu, Mg-Al и др. (подчеркнут металл-основа сплава). Здесь происходит диффузионно-контролируемое растворение включения с образованием твердого раствора и/или интерметаллических соединений;

2) оксидные включения в металлической матрице, например CuO-Al. При этом

протекают реакции диссоциации оксидных включений и образования новых, термодинамически более стабильных оксидных частиц (в данном случае Al_2O_3). В такой физической ситуации лимитирующей стадией процесса, вероятнее всего, является зародышеобразование дисперсных частиц новой фазы и кинетика твердофазных реакций на границах. Диффузия может играть лишь второстепенную роль, так как зародыши новой фазы возникают на малом расстоянии от исходного включения (вероятнее всего, на границе включение/матрица по механизму гетерогенной нуклеации);

3) оксидные включения (например, CuO) в бинарном сплаве, например Cu-Al , где концентрация легирующего элемента (в данном случае алюминия) невелика. При этом происходит диссоциация оксидных частиц, диффузия атомов кислорода в матрице и атомов легирующего элемента (Al) навстречу кислороду и образование дисперсных частиц упрочняющих оксидов (в данной системе Al_2O_3). Здесь существенную роль играют три процесса: твердофазная диффузия, кинетика твердофазных реакций на границах и зародышеобразование новой фазы. Такая ситуация близка к процессам внутреннего окисления сплавов [8]. Однако в классической теории внутреннего окисления [8] не учитывается роль граничной кинетики и зародышеобразования и рассматривается только объемная диффузия в тройной системе типа $\text{M}_1\text{-M}_2\text{-O}$.

В данной работе рассматривается первая ситуация – *растворение металлических включений в матрице другого металла без образования промежуточных фаз* (интерметаллических соединений).

Физическая ситуация и основные допущения

Рассмотрим растворение сферического металлического включения в металле-основе в бинарной системе замещения A-B . Для исследования выбраны системы Al-Cu и Mg-Al , являющиеся основой многих механически легированных дисперсно-упрочненных материалов с особыми свойствами [1, 2]. При этом рассматривается процесс, контролируемый диффузионным массопереносом в матрице (твердом растворе на основе металла B) без образования прослоек промежуточных фаз. Поскольку в интерметаллических соединениях коэффициент взаимной диффузии существенно (на несколько порядков) ниже, чем в твердых растворах замещения, в случае образования в процессе МЛ/РМЛ первых полученных ниже результаты следует рассматривать как нижние оценки ВПР металлических включений. Характерный размер (диаметр) включений, по экспериментальным данным, составляет $d_0 = 0,1 \dots 1,0$ мкм, а среднее расстояние между ними – $1 \dots 10$ мкм, т.е. существенно больше.

Температура отжига $T_{\text{ан}}$ механически легированных композиций, согласно экспериментальным данным [1, 2], находится в интервале $(0,6 \dots 0,9)T_m(\text{B})$, где $T_m(\text{B})$ – температура плавления металла-основы. Для системы Al-Cu величина $T_{\text{ан}}$ должна находиться в пределах $T_{\text{ан}} = (0,6 \dots 0,9)T_m(\text{Cu}) = 813 \dots 1220$ К. На диаграмме Al-Cu со стороны алюминия имеется эвтектика $\text{Al-}\theta$ -фаза при $T_{\text{eu}} = 821$ К [9, 10], а температура плавления алюминия составляет $T_m(\text{Al}) = 933$ К (660 °С). В интервале $[T_{\text{eu}}, T_m(\text{Al})]$ на диаграмме Al-Cu присутствуют твердый алюминий, зона расплава на основе Al , фаза η_1 (при $T < 624$ °С, ϵ_2 , δ (существует при $T < 687$ °С), γ_1 и β -фаза (при $T > 567$ °С) и α -твердый раствор на основе Cu . В связи с этим для проведения расчетов растворения алюминиевых включений в меди выбран интервал температур отжига $T_{\text{ан}} = 933 \dots 1123$ К ($660 \dots 850$ °С), т.е. выше точки плавления алюминия. При этом рассматривается контакт сферического включения фазы 1 (расплав на основе Al) с матрицей (фаза 2 – твердый раствор на основе Cu).

Для системы Mg-Al – $T_{\text{ан}} = (0,6 \dots 0,9)T_m(\text{Al}) = 560 \dots 840$ К. В данном случае имеются эвтектики $\text{Al-Al}_3\text{Mg}_2$ и $\text{Al-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ с температурами 723 и 710 К соответственно [10]. Поэтому для моделирования растворения включений Mg в алюминии выбран интервал температур отжига $T_{\text{ан}} = 550 \dots 710$ К ($287 \dots 437$ °С), чтобы диффузионный мас-

соперенос протекал только в твердой фазе. При этом рассматривается контакт фазы 1 (включение магния, содержащего растворенный алюминий) с матрицей фазы 2 (твердый раствор на основе Al).

Профиль концентрации элемента А при диффузионно-контролируемом растворении сферического включения металла А (фаза 1) в твердом растворе на основе металла В (фаза 2) схематически показан на рис. 1. Здесь c_1^0 и c_{21}^0 – равновесные концентрации на границе фаз (в рассматриваемой ситуации речь идет о концентрациях, соответствующих метастабильному равновесию фаз 1 и 2), а c_0 – исходное содержание элемента А в фазе 1. Поскольку размер включений мал, можно с полным основанием считать, что фаза 1 полностью насыщена элементом В, т.е. ее состав не зависит от радиальной координаты r и равен значению c_1^0 . При этом диффузия в фазе 1 отсутствует. Исходя из того, что расстояние между включениями больше их диаметра, можно рассматривать растворение включения в бесконечной матрице в сферической симметрии, при этом концентрация элемента А на бесконечности равна c_0 . Это означает, что диффузионные поля вокруг соседних включений не перекрываются (т.е. не взаимодействуют). Ниже будет показано, что полученный результат для этой физической ситуации представляет собой нижнюю оценку для величины ВПР более близко расположенных включений, у которых диффузионные поля перекрываются (в англоязычной литературе взаимодействие диффузионных полей вокруг сферических включений называется “soft impingement”). Диффузия в фазе 2 (твердый раствор замещения на основе металла В) протекает по вакансионному механизму.

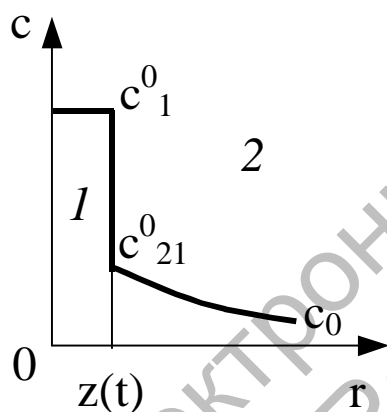


Рис. 1. Профиль концентрации при диффузионном растворении сферического включения (фаза 1) в матрице (фаза 2)

Поскольку на равновесных диаграммах систем Al-Cu и Mg-Al имеются промежуточные фазы, которые, по экспериментальным данным, не образуются при отжиге включений металла А в матрице металла В в механолегированных композитах, для определения граничных концентраций c_1^0 и c_{21}^0 необходимо выполнить термодинамический расчет метастабильного равновесия фаз 1 и 2. Это весьма трудоемкая процедура, которая к тому же не приведет к существенному уточнению кинетики растворения включения при длительном времени отжига. Поэтому для оценки ВПР в первом приближении примем концентрации на границе фаз 2/1 равными максимально возможной растворимости по равновесной диаграмме состояния (табл. 1).

Постановка диффузионной задачи Стефана. Вышеизложенная физическая ситуация описывается математически в виде задачи Стефана диффузионного типа в сферической симметрии. Диффузионный массоперенос в матрице (фаза 2) при некоторой температуре отжига $T_{ан}$ определяется уравнением Фика

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \overline{D} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (1)$$

где c – массовая концентрация атомов А в фазе 2. Следует отметить, что для твердых растворов замещения необходимо брать не коэффициент самодиффузии атомов А (как в случае диффузии атомов внедрения (С или N) в аустените, рассмотренном в работе [11]), а коэффициент взаимной диффузии \bar{D} , который определяется по формуле Даркена

$$\bar{D} = cD^*_A + (1 - c)D^*_B, \quad (2)$$

где D^*_A и D^*_B – коэффициенты самодиффузии атомов А и В в фазе 2, зависящие от температуры T_{an} .

Табл. 1. Граничные концентрации (в массовых долях) в системах Al-Cu и Mg-Al по равновесным диаграммам состояния [9, 10] и плотности твердых (при $T_0 = 298$ К) и жидких металлов (при T_m) [12...14] для расчета растворения включения фазы 1 в фазе 2

Система A-B	c_1^0	c_{21}^0	$\rho, \text{ г/см}^3$			
			$\rho_{A(s)}$	$\rho_{A(l)}$	$\rho_{B(s)}$	$\rho_{B(l)}$
Al-Cu	$-6,526 \cdot 10^{-4}T + 1,0129$	$-4,8947 \cdot 10^{-5}T + 0,1363$	2,7	2,38	8,96	8,217
Mg-Al	0,874	0,17	1,74	-	2,7	-

Смещение границы фаз 2/1, т.е. растворение включения определяется условием:

$$\left(\frac{\rho_1(c_1^0)}{\rho_2(c_{21}^0)} c_1^0 - c_{21}^0 \right) \frac{dz}{dt} = \bar{D} \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=z(t)}, \quad (3)$$

где $z(t)$ – текущая координата границы; ρ_1 и ρ_2 – плотности фаз, зависящие от состава; c_1^0 и c_{21}^0 – массовые концентрации на межфазной границе при температуре отжига.

Начальные условия к уравнениям (1) и (3) имеют вид:

$$z(t=0) = r_0, \quad c(r > r_0, t=0) = c_0, \quad c(r < z(t), t) = c_1^0, \quad c_1^0 = \text{const}, \quad c_{21}^0 = \text{const}, \quad (4)$$

где r_0 – исходный радиус включения; c_0 – начальная концентрация металла А в фазе 2. В данной ситуации $c_0 = 0$.

Граничное условие на бесконечности записывается как

$$c(r \rightarrow \infty, t) = c_0. \quad (5)$$

Если рассматривать ситуацию, когда включения расположены достаточно близко, то диффузионные поля вокруг них частично перекрываются. Тогда на сферической поверхности $r = r_1$, где r_1 – половина расстояния между включениями, ставится граничное условие II рода (отсутствие диффузионного потока между сферами, окружающими каждое включение):

$$\frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=r_1} = 0. \quad (6)$$

Аналитическое решение. В полной постановке с учетом концентрационной зависимости коэффициента взаимной диффузии (формула (2)) задача Стефана (1), (3)...(5) для невзаимодействующих диффузионных полей (1), (3)...(5) или (1), (3), (4), (6) для случая перекрывающихся диффузионных полей может быть решена только численно, что является достаточно трудоемким делом. Однако для линейного случая (когда ко-

эффицент диффузии не зависит от концентрации) задача (1), (3)...(5) имеет асимптотическое аналитическое решение, полученное методом дифференциальных рядов, которое дает хорошее описание растворения сферического включения [11].

Коэффициенты самодиффузии атомов Al и Cu в твердом растворе на основе меди близки, то же относится к величинам D_{Mg}^* и D_{Al}^* в алюминии. Следовательно, можно принять коэффициент взаимной диффузии \bar{D} в фазе 2 постоянным (не зависящим от состава) при данной температуре отжига, т.е. вычислять его по формуле (2) для фиксированной концентрации. Тогда для расчета величины ВПР сферических включений можно использовать метод аналитического решения диффузионной задачи Стефана (1), (3)...(5), предложенный в [11].

Чтобы отыскать решение, надо определить величину

$$\lambda = \frac{-c_{21}^0}{c_1^0 \rho_1 (c_1^0) / \rho_2 (c_{21}^0) - c_{21}^0} \quad (7)$$

(с учетом того, что в рассматриваемой ситуации $c_0 = 0$).

Следует отметить, что, поскольку в рассматриваемых системах Al-Cu и Mg-Al растворимости металла-основы В во включении (фаза 1) и диффундирующего элемента А в матрице В (фаза 2) велики, в (7) и (3) необходимо учитывать зависимость плотности фаз 1 и 2 от концентрации. В связи с тем, что размеры атомов А и В близки (атомные радиусы составляют $a_{Al} = 0,182$ нм, $a_{Cu} = 0,157$ нм, $a_{Mg} = 0,172$ нм), для твердых растворов замещения и для расплава на основе алюминия (фаза 1 в системе Al-Cu) можно использовать аддитивные выражения

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \rho_{A(s,l)} c_1^0(T_{an}) + \rho_{B(s,l)} (1 - c_1^0(T_{an})); \\ \rho_2 &= \rho_{A(s)} c_2^0(T_{an}) + \rho_{B(s)} (1 - c_2^0(T_{an})), \end{aligned} \quad (8)$$

где ρ_i – плотность i -й фазы, $i = 1$ (включение) и $i = 2$ (твердый раствор); ρ_A и ρ_B – плотность чистого металла А и В в соответствующем агрегатном состоянии, нижние индексы s и l означают твердое и жидкое состояния. Плотности твердых (при комнатной температуре) и жидких (при точке плавления T_m) металлов Al, Cu и Mg приведены в табл. 1 [12...14].

Для системы Al-Cu в интервале температур отжига $T_{an} = 933...1123$ К участки линии солидуса $c_1^0(T)$ и линии предельной растворимости алюминия в меди $c_2^0(T)$ близки к прямым [9, 10]. Поэтому используем линейную аппроксимацию этих параметров; соответствующие коэффициенты приведены в табл. 1. Для системы Mg-Al в интервале температур отжига 550...710 К берем постоянные значения c_1^0 и c_2^0 , соответствующие максимальной равновесной растворимости: для фазы 1 при $T = 437$ °С (температура эвтектики Mg-Al₁₂Mg₁₇) и для фазы 2 при $T = 450$ °С (температура эвтектики Al-Al₃Mg₂) (табл. 1) [9, 10].

Тогда, по формулам (7), (8) и данным табл. 1, для системы Al-Cu значение λ изменяется от минус 0,473 (при $T_{an} = 1123$ К) до минус 0,594 при ($T_{an} = 1123$ К), а для системы Mg-Al $\lambda = -0,361$, т.е. в двух случаях $|\lambda| \sim 1$. В такой ситуации можно использовать асимптотическое аналитическое решение, найденное Б.Я. Любовым [11], для растворения сферических частиц карбида в аустените.

Вводя безразмерный параметр,

$$\tau = \bar{D}t/r_0^2, \quad (9)$$

решение задачи (1), (3)...(5) относительно текущей координаты границы фаз 2/1 можно найти в виде ряда, ограничиваясь тремя членами разложения [11]

$$z(\tau) = r_0(1 + 2\beta_0\tau^{1/2} + \beta_1\tau + \beta_2\tau^{3/2})^{1/2}, \quad (10)$$

где коэффициент β_0 определяется из трансцендентного уравнения

$$(\pi^{1/2}/2) \beta_0 \exp(\beta_0^2/4) \operatorname{erfc}(\beta_0/2) = \lambda, \quad (11)$$

а параметры β_1 и β_2 рассчитываются по следующим формулам:

$$\beta_1 = \frac{\beta_0^3 \frac{d^2 F_0}{d\beta_0^2} - 2\lambda}{2 \frac{dF_0}{d\beta_0} + \beta_0 \frac{d^2 F_0}{d\beta_0^2}}; \quad \beta_2 = \frac{(\beta_1 - \beta_0)^2 \left(\frac{d^3 F_0}{d\beta_0^3} + \frac{\beta_0}{4} \frac{d^4 F_0}{d\beta_0^4} \right)}{3 \frac{d^2 F_0}{d\beta_0^2} + \beta_0 \frac{d^3 F_0}{d\beta_0^3}}; \quad (12)$$

$$F_0 = (\pi^{1/2}/2) \beta_0 \exp(\beta_0^2/4) \operatorname{erfc}(\beta_0/2). \quad (13)$$

Производные $d^i F_0/d\beta_0^i$, $i = 1 \dots 4$, входящие в формулы (12), легко определяются путем дифференцирования выражения (13).

Тогда, исходя из (9) и (10), время полного растворения t_d сферического включения с исходным радиусом r_0 можно определить путем численного решения нелинейного уравнения

$$1 + 2\beta_0 \frac{(\overline{Dt}_d)^{1/2}}{r_0} + \beta_1 \frac{\overline{Dt}_d}{r_0^2} + \beta_2 \frac{(\overline{Dt}_d)^{3/2}}{r_0^3} = 0. \quad (14)$$

Для проведения численных расчетов для конкретных систем необходимо корректно выбрать значения коэффициентов диффузии в фазе 2 при отжиге.

Обоснование выбора коэффициентов диффузии для систем Al-Cu и Mg-Al. Коэффициенты самодиффузии атомов А и В в фазе 2, необходимые для расчета коэффициента взаимной диффузии по (2) при температуре отжига, определяются по формуле Аррениуса

$$D^*_{k} = D^*_{k0} \exp[-E^*_{k}/(RT)], \quad k \equiv A, B, \quad (15)$$

где R – универсальная газовая постоянная; D^*_{k0} – предэкспоненциальный множитель для k -х атомов; E^*_{k} – энергия активации. Величины D^*_{k0} и E^*_{k} для большинства чистых металлов и многих бинарных сплавов, измеренные экспериментально в квазиравновесных условиях, т.е. при отсутствии неравновесных точечных дефектов (вакансий), известны из справочной литературы [15]. Для твердых растворов систем Al-Cu и Mg-Al эти параметры приведены в табл. 2.

Табл. 2. Диффузионные параметры для бинарного твердого раствора (фаза 2) [15] и энтальпии образования вакансий в металле-основе [24]

Система (А-В)	Диффузионные параметры в твердом растворе [15]				
	Металл-основа (В)			Примесь (А)	
	ΔH_v , эВ [24]	D^*_{k0} , см ² /с	E^*_{k} , кДж/моль	D^*_{k0} , см ² /с	E^*_{k} , кДж/моль
<u>Al-Cu</u>	1,17	0,20	197,15	0,61	197,5
<u>Mg-Al</u>	0,76	2,25	144,35	0,21	115,9

В сплавах замещения, к которым относятся рассматриваемые твердые растворы,

диффузионный массоперенос протекает по вакансионному механизму. Поэтому для численного расчета времени растворения включений необходимо выяснить, как влияют неравновесные вакансии, накопленные в сплаве при МЛ, на коэффициенты диффузии при последующем отжиге при $T = T_{ан}$. Экспериментально известно, что в результате интенсивной периодической пластической деформации (ИППД) во время МЛ кажущиеся (“эффективные”) коэффициенты диффузии возрастают на несколько порядков и приближаются к значениям, типичным для металлических расплавов [1, 2, 4, 16, 17]. Как показало выполненное нами математическое моделирование диффузионного массопереноса при ИППД применительно к условиям МЛ на примере системы Al-Cu [18, 19] в композиционной (слоистой) частице через некоторое время обработки, зависящее от условий деформации в измельчающем устройстве и физико-химических параметров системы, устанавливается стационарный профиль концентрации неравновесных вакансий. При этом их концентрация в середине прослоек может быть весьма высокой, что согласуется с данными других работ [20]. Это и является физической причиной сильного ускорения диффузии в материале во время МЛ [18, 19].

При последующем нагреве сплавов/композитов, полученных методом МЛ, может произойти релаксация неравновесных вакансий из-за их относительно быстрой диффузии и взаимодействия со стоками – одномерными (краевые дислокации) и двумерными (границы зерен и субзерен) дефектами. Вследствие этого коэффициенты диффузии в материале должны снизиться к “обычным” значениям, соответствующим локально-равновесной концентрации вакансий. Однако в литературе имеется и иная точка зрения. Так, согласно [21, 22], неравновесные вакансии, накопленные в металлических частицах системы Ni-Al в процессе механоактивации, не успевают отрелаксировать при последующем быстром нагреве порошковой шихты в волне СВЧ до точки воспламенения и оказывают влияние на механизм и кинетику высокотемпературных реакций при СВЧ (так называемый механоактивированный СВЧ – МА-СВЧ). Авторы [21, 22] назвали эту гипотезу, которая, впрочем, экспериментально не проверена и не подтверждена теоретическими оценками, “обратной закалкой вакансий”.

В связи с отсутствием в литературе данных о влиянии неравновесных точечных дефектов, накопленных в материале при МЛ на кинетику диффузионного массопереноса при последующем отжиге выполним теоретическую оценку характерного времени релаксации неравновесных вакансий при непрерывном нагреве.

В металлах коэффициент самодиффузии решеточных атомов D^* связан с коэффициентом диффузии вакансий D_v соотношением $D^* = c_v^0 D_v$, где равновесная концентрация вакансий c_v^0 определяется в виде [23]:

$$c_v^0(T) = \exp[-\Delta H_v^f / (k_B T)], \quad (16)$$

где ΔH_v^f – энтальпия образования вакансий, которая известна для большинства металлов [24]; k_B – константа Больцмана ($k_B = R/N_A$, где N_A – число Авогадро).

В изотермических условиях характерный диффузионный путь вакансий L_v за время Δt определяется как $L_v^2 \sim D_v \Delta t = (D^*/c_v^0) \Delta t$. В неизотермических условиях это соотношение выражается в виде интеграла

$$L_v^2 = \int_0^{\Delta t} \frac{D^*(T(t))}{c_v^0(T(t))} dt. \quad (17)$$

При нагреве материала с постоянной скоростью v_h время достижения температуры отжига $T_{ан}$ составляет $\Delta t = (T_{ан} - T_0)/v_h$, где $T_0 = 298$ К – начальная температура. Тогда из (15)...(17) получим выражение для расчета характерного диффузионного пути

вакансий за время нагрева:

$$L_v^2 = D_0^* \int_0^{(T_{an}-T_0)/v_h} \exp\left[\frac{-E^* + \Delta H_v^f N_A}{R(T_0 + v_h t)}\right] dt. \quad (18)$$

Типичная скорость повышения температуры детали при печном нагреве находится в пределах ~ 1 – максимум 100 К/с (для тонкого образца). Результаты численных расчетов величины L_v по формуле (18) в зависимости от скорости нагрева показаны на рис. 2 для металла-основы (Cu и Al). При явно завышенной скорости нагрева $v_h = 500$ К/с получим $L_d = 1,6$ мкм для Al при нагреве до минимальной температуры отжига $T_{an} = 550$ К, $L_d = 7,5$ мкм для Cu для минимального значения $T_{an} = 933$ К.

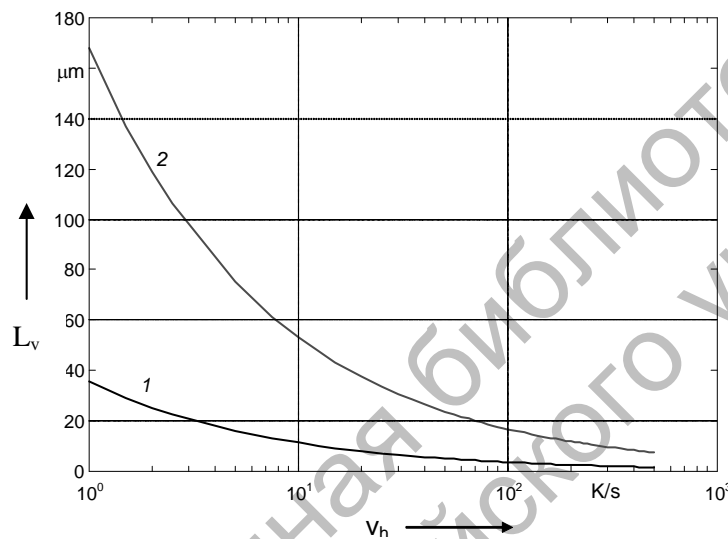


Рис. 2. Характерный диффузионный путь вакансий L_d в алюминии (линия 1) и меди (линия 2) за время нагрева с постоянной скоростью v_h от $T_0 = 298$ К до T_{an} : 1 – $T_{an} = 550$ К (минимальная температура отжига для сплавов на основе Al); 2 – $T_{an} = 933$ К (минимальная температура отжига для сплавов на основе Cu)

Полученная величина близка к половине среднего размера зерна в композиционном материале, т.е. к расстоянию от центра зерна до границы, которая является естественным стоком для неравновесных вакансий и превышает размер блоков когерентного рассеяния, которые представляют собой дислокационные стенки и также служат стоками для неравновесных точечных дефектов. Кроме того, объемно-распределенными стоками для вакансий являются краевые участки дислокационных петель. В металлах, подвергнутых механическому легированию [1, 2], плотность дислокаций достигает $d \sim 10^{10} \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$ [25], из которых $\approx 50\%$ составляют краевые [25, 26]. Тогда нижняя оценка (для $d = 10^{10} \text{ см}^{-2}$) среднего расстояния между краевыми дислокациями [26] дает $L \sim (d/2)^{-1/2} = 0,14$ мкм $\ll L_d$, т.е. во время нагрева сплавов систем Al-Cu и Mg-Al, полученных в результате МЛ, избыточные вакансии успевают продиффундировать к краевым дислокациям и, следовательно, полностью отрелаксировать.

Таким образом, за короткое время нагрева от комнатной температуры T_0 до T_{an} все неравновесные вакансии, накопленные в материале в процессе МЛ, успевают продиффундировать к стокам, и их концентрация уменьшается до равновесного значения при температуре отжига T_{an} , т.е. они никак не могут влиять на диффузионный массоперенос в

твердом растворе при самом отжиге. Следовательно, при расчете времени растворения включений при отжиге можно использовать диффузионные параметры D^*_0 и E^* (табл. 2), относящиеся к диффузии в условиях локального квазиравновесия вакансий.

Результаты расчетов и их обсуждение

При проведении расчетов коэффициенты взаимной диффузии \bar{D} в фазе 2 вычисляли по формуле (2) для предельной растворимости элемента А в твердом растворе на основе металла В (как отмечено выше): $c = c^0_{21}$. Результаты численного моделирования растворения металлического включения в матрице показаны на рис. 3...6 для системы Al-Cu и на рис. 7...9 для системы Mg-Al.

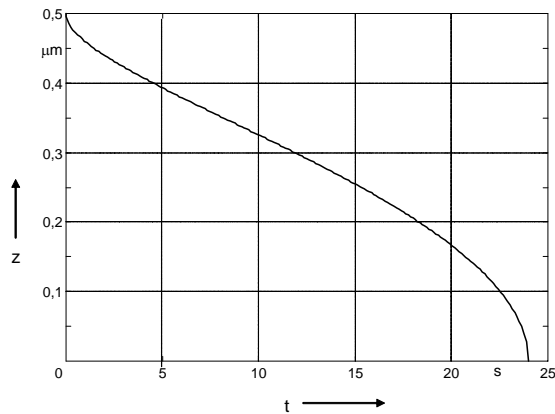


Рис. 3. Кинетика растворения сферического алюминиевого включения с исходным радиусом 0,5 мкм в меди при $T_{an} = 1073$ К в приближении невзаимодействующих диффузионных полей

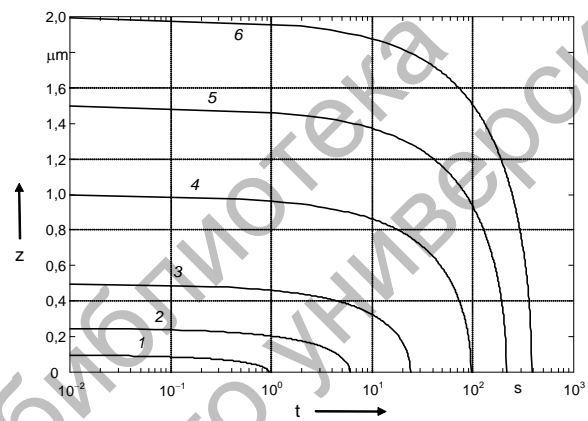


Рис. 4. Кинетика растворения сферических алюминиевых включений с различным исходным радиусом r_0 в меди при $T_{an} = 1073$ К в приближении невзаимодействующих диффузионных полей: 1 – $r_0 = 0,1$ мкм; 2 – $r_0 = 0,25$ мкм; 3 – $r_0 = 0,5$ мкм; 4 – $r_0 = 1$ мкм; 5 – $r_0 = 1,5$ мкм, 6 – $r_0 = 2$ мкм

На рис. 3 представлена кинетика растворения сферического включения алюминия с исходным радиусом $r_0 = 0,5$ мкм в Cu при $T_{an} = 1073$ К, рассчитанная по (10) с использованием формул (2), (7)...(9), (11)...(13), (15); при этом $\bar{D} = 5,88 \cdot 10^{-11}$ см²/с (см. (15), (2) и данные табл. 2), $\lambda = -0,547$ ((7), (8)), $\beta_0 = -0,465$ (11), $\beta_1 = -0,534$ и $\beta_2 = -0,00193$ (см. (12), (13)). Видно, что после начального (≈ 1 с) периода времени радиус включения уменьшается почти линейно со временем (до ≈ 15 с отжига), затем растворение ускоряется, и на последнем участке (при $z \leq 0,1$ мкм) полное исчезновение включения происходит за весьма короткое время (≈ 1 с). Подобные зависимости для алюминиевых включений разного исходного размера r_0 при той же температуре отжига показаны на рис. 4 в полулогарифмических координатах, поскольку с увеличением r_0 время полного растворения существенно (на порядки) увеличивается. Время полного растворения (ВПР) включений t_d , определенное путем численного решения уравнения (14) с использованием формул (2), (7)...(9), (11)...(13) и (15), приведено на рис. 5 для различного исходного радиуса r_0 при температуре отжига $T_{an} = 1073$ К. Видно, что с увеличением r_0 от 0,05 до 2,5 мкм величина ВПР возрастает от $t_d = 0,24$ с до $t_d = 600$ с (10 мин).

Результаты расчетов времени полного растворения алюминиевого включения различного радиуса r_0 в интервале температур отжига $T_{an} = 933 \dots 1123$ К представлены на рис. 6.

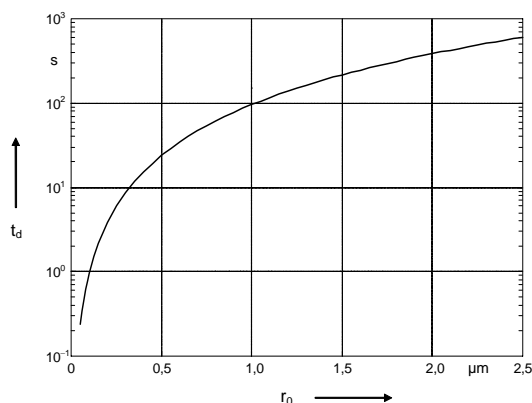


Рис. 5. Зависимость времени полного растворения t_d сферических частиц алюминия в медной матрице от их исходного радиуса при $T_{an} = 1073$ К

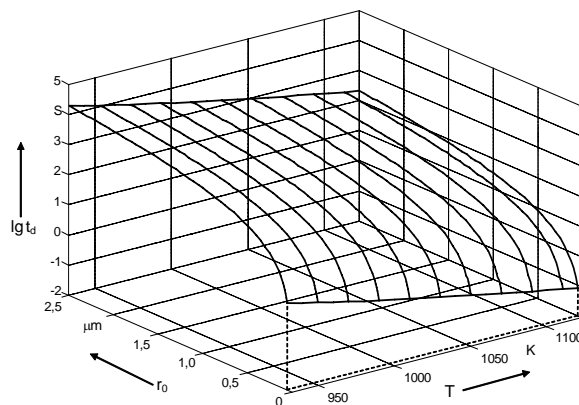


Рис. 6. Зависимость времени полного растворения сферических частиц алюминия в медной матрице от исходного радиуса r_0 и температуры отжига в интервале температур $T_{an} = 933 \dots 1123$ К

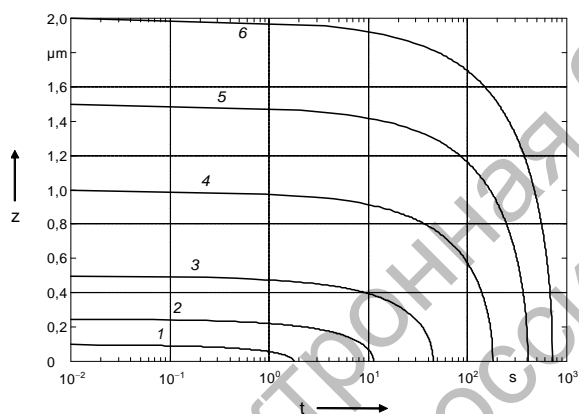


Рис. 7. Кинетика растворения сферических включений магния с различным исходным радиусом r_0 в алюминии при $T_{an} = 673$ К в приближении невзаимодействующих диффузионных полей: 1 – $r_0 = 0,1$ мкм; 2 – $r_0 = 0,25$ мкм; 3 – $r_0 = 0,5$ мкм; 4 – $r_0 = 1$ мкм; 5 – $r_0 = 1,5$ мкм; 6 – $r_0 = 2$ мкм

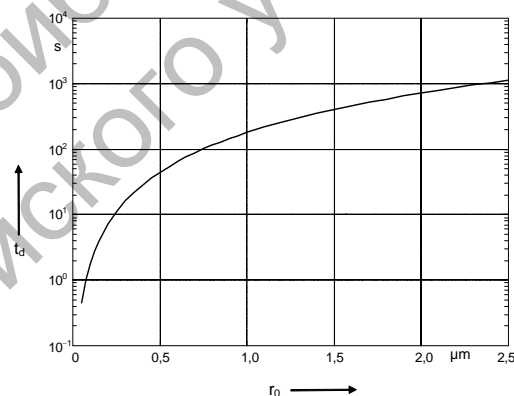


Рис. 8. Зависимость времени полного растворения t_d сферических частиц магния в алюминиевой матрице от их исходного радиуса r_0 при $T_{an} = 673$ К

Аналогично рис. 4, на рис. 7 представлена рассчитанная кинетика растворения магниевых включений различного исходного размера r_0 в алюминии при $T_{an} = 673$ К, а на рис. 8 – зависимость ВПР от r_0 при этой температуре. При этом значения параметров следующие: $\bar{D} = 4,78 \cdot 10^{-11}$ см²/с (определен по (2) и (15) с использованием данных табл. 2), $\lambda = -0,361$ (формулы (7), (8)), $\beta_0 = -0,334$, (уравнение (11)), $\beta_1 = -0,442$ и $\beta_2 = -0,0046$ (формулы (12), (13)). Как видно из рис. 8, включение Mg радиусом 0,1 мкм при указанной температуре полностью растворяется в алюминиевой матрице за время

$t_d = 1,5$ с, а при радиусе 2,5 мкм время растворения составляет 927 с (15,5 мин). На рис. 9 показана рассчитанная зависимость времени полного растворения включений Mg в Al от исходного радиуса r_0 и температуры отжига T_{an} для интервала $T_{an} = 550...710$ К.

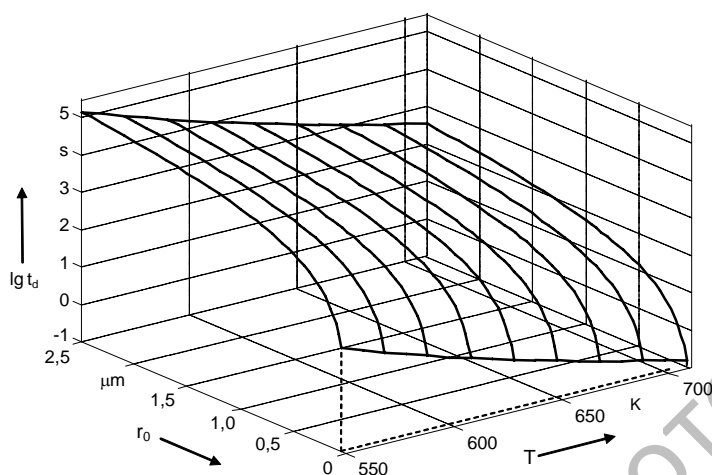


Рис. 9. Зависимость времени полного растворения сферических частиц магния в алюминиевой матрице от исходного радиуса r_0 и температуры отжига (в интервале температур $T_{an} = 550...723$ К)

Полученные с помощью численных расчетов результаты позволяют оценить важный технологический параметр t_d – время полного растворения сферических включений Al и Mg различного радиуса в матрице Cu и Al соответственно при различных температурах отжига. Эта величина может быть использована для определения времени отжига, необходимого для полного растворения дисперсных частиц (если надо получить твердый раствор с однородной концентрацией легирующего элемента), либо для оценки времени службы дисперсно-упрочненного композиционного материала при повышенных температурах до потери служебных свойств (как известно, растворение дисперсных включений приводит к резкому падению прочностных характеристик, поскольку они тормозят скольжение дислокаций).

Следует отметить, что в данной работе моделирование диффузионно-контролируемого растворения сферических включений проведено в приближении невзаимодействующих диффузионных полей вокруг соседних частиц, что эквивалентно растворению единичной частицы в бесконечной матрице – см. граничное условие (5). При близко расположенных включениях их диффузионные поля частично перекрываются (“soft impingement”), и к задаче Стефана (1), (3), (4) надо ставить граничное условие (6). Тогда асимптотическое аналитическое решение существенно усложняется [11], и вывод формул для получения хорошего приближения становится весьма сложным и трудоемким, поэтому ее целесообразно решать численно. Однако ясно, что в такой ситуации концентрация на половине расстояния между включениями $r = r_1$ не постоянна, а будет возрастать. Следовательно, будет уменьшаться градиент концентрации на поверхности включения $\partial c(r = z(t))/\partial r$, и в результате растворение частицы будет протекать медленнее, чем в случае невзаимодействующих диффузионных полей. Таким образом, полученные в данном исследовании результаты представляют собой нижнюю оценку для времени полного растворения t_d близко расположенных включений в рассмотренных системах.

Заключение

В данном исследовании построена математическая модель и выполнены численные расчеты диффузионно-контролируемого растворения дисперсных сферических частиц в матрице с образованием твердого раствора применительно к отжигу дисперсно-упрочненных композиционных материалов, полученных методами МЛ/РМЛ. Получены оценки времени полного растворения частиц алюминия и магния в меди и алюминии соответственно при разных температурах и исходных размерах включений. Полученные результаты могут быть использованы при разработке и оптимизации технологии получения композиционных материалов, а также для оценки срока службы изделий при повышенных температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Витязь, П. А.** Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. – Мн. : Беларуская навука, 1998. - 352 с.
2. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. – М.-Гомель : Энергоатомиздат, 2004. - 350 с.
3. **Benjamin, J. S.** Fundamentals of mechanical alloying / J. S. Benjamin // Materials Science Forum. - 1992. - Vol. 88-90. - P.1-18.
4. **Koch, C. C.** The synthesis of non-equilibrium structures by ball-milling / C. C. Koch // Materials Science Forum. – 1992. - Vol. 88-90. - P. 243-262.
5. **Ma, E.** Phase transformations induced by mechanical alloying in binary systems / E. Ma, M. Atzmon // Materials Chemistry and Physics. – 1995. - Vol. 39. - P. 249-267.
6. **Suryanarayana, C.** Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // Progress in Materials Science. – 2001. - Vol. 46, №1-2. - P. 1-184.
7. **Takacs, L.** Self-sustaining reactions induced by ball milling / L. Takacs // Progress in Materials Science. – 2002. - Vol. 47, № 4. - P. 355-414.
8. **Данелия, Е. П.** Внутреннеокисленные сплавы / Е. П. Данелия, В. М. Розенберг. – М. : Металлургия, 1978.
9. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди : справ. / Под ред. М. Е. Дрица. – М. : Наука, 1979.
10. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed / Т. В. Massalski [etc.]. – ASM International : Materials Park, OH, 1990.
11. **Любов, Б. Я.** Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах / Б. Я. Любков. – М. : Наука, 1981.
12. Таблицы физических величин / Под ред. И. К. Кикоина. – М. : Атомиздат, 1976.
13. Свойства элементов : справ. / Под ред. М. Е. Дрица. – М. : Металлургия, 1985.
14. **Iida, T.** The Physical Properties of Liquid Metals / T. Iida, R. I. L. Guthrie. – Oxford : Clarendon Press, 1988.
15. **Смитлз, К. Дж.** Металлы : справ. : пер. с англ. / К. Дж. Смитлз. – М. : Металлургия, 1980.
16. Аномальное ускорение диффузии при импульсном нагружении металлов / Л. Н. Лариков [и др.] // Доклады АН СССР. – 1975. - Т. 221, № 5. - С. 1073-1075.
17. **Скаков, Ю. А.** Высокоэнергетическая пластическая деформация, диффузия и механохимический синтез / Ю. А. Скаков // Металловедение и Термическая Обработка Металлов. – 2004. - № 4. - С. 3-12.
18. **Khina, B. B.** Modelling accelerated solid-state diffusion under the action of intensive plastic deformation / B. B. Khina, I. Solpan, G. F. Lovshenko // Journal of Materials Science. – 2004. - Vol. 39, № 16-17. - P. 5135-5138.
19. Математическая модель твердофазной диффузии при периодической пластической деформации / Б. Б. Хина [и др.] // Металлофизика и Новейшие Технологии. – 2005. - № 5. – С. 609-623.
20. **Zhang, B. Q.** Evolution of vacancy densities in powder particles during mechanical milling / B. Q. Zhang, L. Lu, M. O. Lai // Physica B: Condensed Matter. – 2003. - Vol. 325. - P. 120-129.
21. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. Ч. 1. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения / М. А. Корчагин [и др.] // Физика Горения и Взрыва. – 2003. - Т. 39, № 1. - С. 51-59.
22. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. Ч. 2. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения / М. А. Корчагин [и др.] // Физика Горения и Взрыва. – 2003. - Т. 39, № 1. - С. 60-68.

23. **Гуров, К. П.** Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / К. П. Гуров, Б. А. Карташкин, Ю. Э. Угастэ. - М. : Наука, 1981.
24. **Бокштейн, Б. С.** Диффузия в металлах / Б. С. Бокштейн. – М. : Metallurgy, 1978.
25. **Новиков, И. И.** Дефекты кристаллического строения металлов / И. И. Новиков. – М. : Metallurgy, 1983.
26. **Хирт, Дж.** Теория дислокаций : пер. с англ. / Дж. Хирт, И. Лоте. – М. : Атомиздат, 1972.

Белорусско-Российский университет
Материал поступил 16.11.2005

G.F. Lovshenko, F.G. Lovshenko, V.B. Khina
Metal inclusions dissolution modeling in the
process of mechanic alloys annealing
Belarusian-Russian University

The calculations for diffusion-controlled dissolution of dispersional spheric particles with the matrix with solid soluble creation applying to annealing composite dispersion-strengthened materials manufactured by virtue of reaction mechanical alloying have been made and the mathematical model of the above process have been created.