

УДК 621.762:669.71

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ ХРОМА ПРИ ОТЖИГЕ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

**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**

Для производства новых высокостойких конструкционных жаропрочных материалов различного функционального назначения с особыми свойствами перспективна технология, основанная на реакционном механическом легировании. В настоящее время накоплен определенный опыт ее применения для производства дисперсно-упрочненных материалов на основе алюминия, меди, железа, никеля и др. [1]–[4]. Типовой технологический процесс их получения включает следующие стадии: реакционное механическое легирование, брикетирование, отжиг брикетов, получение полуфабрикатов или изделий горячим прессованием с большой степенью пластической деформации. Материалы, изготовленные по оптимальной технологии, имеют основу с высокоразвитой поверхностью границ зерен и субзерен, характеризующейся следующими параметрами: размер зерен  $< 1$  мкм, размер блоков  $< 0,1$  мкм, плотность дислокаций  $< 10^9$  см<sup>-2</sup>. Основа стабилизирована механически синтезированными наноразмерными ( $< 50$  нм) включениями термодинамически стабильных упрочняющих фаз, имеющих высокое значение модуля сдвига.

Наиболее важной стадией технологии является реакционное механическое легирование, заключающееся в обработке в энергонапряженном механореакторе порошковой композиции, содержащей компоненты, способные исходя из равновесной термодинамики взаимодействовать между собой с образованием упрочняющих фаз, наиболее перспективными из которых являются оксиды, нитриды, карбиды и бориды. При реакционном механическом легировании протекают механически активируемые структурные и фазовые превращения, в том числе и механохимические взаимодействия между компонентами, вызывающие образование новых фаз – твердых растворов, промежуточных соединений, химических соединений. При этом в первую очередь получают развитие термодинамически разрешенные механохимические превращения, направленные на уменьшение свободной энергии системы. Однако в разбавленных системах с небольшим количеством реагирующих компонентов, к которым относится большинство конструкционных материалов, механохимические превращения завершения не получают и продукт реакционного механического легирования – гранулированная композиция – имеет неравновесный фазовый состав. В этом случае наряду с наноразмерными механохимически синтезированными, как правило, рентгеноаморфными фазами в структуре гранул присутствуют диспергиро-

ванные и равномерно распределенные в основе исходные компоненты с размером частиц менее 1 мкм.

Отжиг механически легированных композиций сопровождается термодинамически разрешенными термически активируемыми превращениями, приближающими фазовый состав к равновесному, что является одним из факторов, обуславливающих стабильность свойств жаропрочных материалов. Основой ряда важных материалов этого класса является твердый раствор, например у нимоников – хрома в никеле.

Целью данной работы является математическое моделирование кинетики процесса растворения диспергированных и равномерно распределенных частиц хрома в никелевой матрице при отжиге гранулированных композиций, полученных реакционным механическим легированием.

### Постановка задачи

#### Основные предпосылки

Особенностью данной системы является то, что бинарная диаграмма фазового равновесия Ni–Cr содержит только два твердых раствора замещения: на основе никеля (с широкой областью гомогенности) и на основе хрома (рис. 1) [5], [6]. Отсутствие промежуточных фаз облегчает теоретический анализ кинетики растворения дисперсных включений.

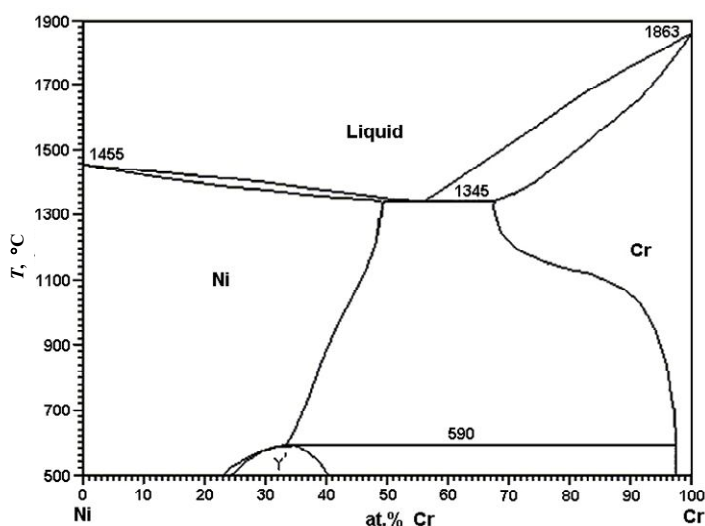


Рис. 1. Равновесная диаграмма состояния Ni–Cr

Рассмотрим растворение сферического включения хрома (фаза 1) в твердом растворе на основе никеля (фаза 2). По экспериментальным данным характерный размер (диаметр) включений составляет  $2r_0 = 0,1$  мкм, а массовая концентрация хрома в твердом растворе (фаза 2) после МЛ равна  $c_0 = 0,15$ . Поскольку на диаграмме состояния Ni–Cr (рис. 1) отсутствуют промежуточные фазы (интерметаллические соединения), процесс растворения носит равновесный характер. При этом лимитирующей стадией процесса является диффузионный массоперенос хрома в никелевой матрице, который протекает по вакансионному механизму.

Профиль концентрации элемента хрома при диффузионно-контролируемом растворении сферического включения металла показан на рис. 2. Здесь  $c_1^0$  и  $c_{21}^0$  – равновесные концентрации на границе фаз 1/2 при температуре отжига согласно равновесной диаграмме.

Поскольку размер включений мал (0,1 мкм по экспериментальным данным), можно считать, что фаза 1 полностью насыщена никелем, т. е. ее состав не зависит

от радиальной координаты  $r$  и равен  $c_1^0$ , т. е. 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 хрома на бесконечности равна  $c_0$ . Это означает, что диффузионные поля вокруг соседних включений не перекрываются (т. е. не взаимодействуют), и полученный ниже результат будет являться нижней оценкой для величины ВПР.

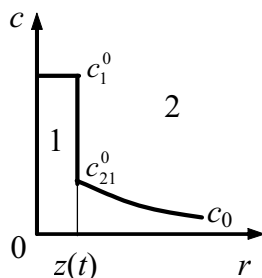


Рис. 2. Профиль концентрации хрома при диффузионном растворении сферического включения (фаза 1) в никелевой матрице (фаза 2)

### Формулировка модели

Данная физическая ситуация описывается диффузионной задачей Стефана в сферической симметрии. Диффузионный массоперенос в матрице (фаза 2) определяется законом Фика:

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

где  $c$  – массовая концентрация хрома в фазе 2.

Следует отметить, что для твердых растворов замещения необходимо брать не коэффициент самодиффузии (как в случае диффузии атомов внедрения ( $C$  или  $N$ ) в аустените, рассмотренном в источнике [7]), а коэффициент взаимной диффузии  $\tilde{D}$ , который определяется по формуле Даркена

$$\tilde{D} = n_{Cr} D_{Cr}^* + (1 - n_{Cr}) D_{Ni}^*, \quad (2)$$

где  $D_{Cr}^*$  и  $D_{Ni}^*$  – коэффициенты самодиффузии атомов Cr и Ni в фазе 2, зависящие от температуры  $T$ ;  $n_{Cr}$  – атомная концентрация хрома.

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

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

где  $z(t)$  – текущая координата границы;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности фаз, зависящие от состава;  $c_1^0$  и  $c_{21}^0$  – массовые концентрации хрома на межфазной границе при температуре отжига. Здесь учитывается различие плотностей фаз на границе 1/2.

Начальные условия к уравнениям (1), (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,  $c_0 = 0,15$  – начальная концентрация хрома в фазе 2.

Поскольку расстояние между включениями существенно больше их радиуса, то вдали от частицы можно задать граничное условие на бесконечности

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

### Аналитическое решение

При учете концентрационной зависимости коэффициента взаимной диффузии [см. формулу (2)] задача Стефана (1), (3)–(5) для невзаимодействующих диффузионных полей является нелинейной и может быть решена только численно. Однако в линейном приближении (когда коэффициент диффузии не зависит от концентрации) задача имеет асимптотическое аналитическое решение, полученное Любовым [7] с использованием метода дифференциальных рядов. Это решение может быть использовано в рассматриваемой ситуации, поскольку в твердом растворе на основе никеля парциальные коэффициенты диффузии атомов Cr и Ni близки [8], т. е. значение  $\tilde{D}$  [см. формулу (2)] слабо зависит от концентрации. Используя безразмерный параметр

$$\tau = \tilde{D}t / r_0^2, \quad (6)$$

решение задачи (1), (3)–(5) относительно текущей координаты границы фаз 2/1 можно найти в виде ряда, ограничиваясь тремя членами разложения [7]:

$$z(\tau) = r_0 \left( 1 + 2\beta_0 \tau^{1/2} + \beta_1 \tau + \beta_2 \tau^{3/2} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

где коэффициент  $\beta_0$  определяется путем решения трансцендентного уравнения:

$$F_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \beta_0 \exp\left(\frac{\beta_0^2}{4}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\beta_0}{2}\right) = \lambda, \quad (8)$$

параметр  $\lambda$  определяется выражением

$$\lambda = \frac{c_0 - c_{21}^0}{c_1^0 \rho_1(c_1^0) / \rho_2(c_{21}^0) - c_{21}^0} \quad (9)$$

а величины  $\beta_1$  и  $\beta_2$  рассчитываются по формулам:

$$\beta_1 = \frac{\beta_0^3 \frac{d^2 F_0}{d\beta_0^2} - 2\lambda}{2 \frac{dF_0}{d\beta_0} + \beta_0 \frac{d^2 F_0}{d\beta_0^2}}; \quad \beta_2 = \frac{(\beta_1 - \beta_0)^2 \left( \frac{d^3 F_0}{d\beta_0^3} + \frac{\beta_0}{4} \frac{d^4 F_0}{d\beta_0^4} \right)}{3 \frac{d^2 F_0}{d\beta_0^2} + \beta_0 \frac{d^3 F_0}{d\beta_0^3}}. \quad (10)$$

Производные  $d^i F_0 / d\beta_0^i$ ,  $i = 1-4$ , входящие в формулы (10), определяются путем дифференцирования выражения (8).

Аналитическое решение (7)–(12) справедливо при  $|\lambda| \approx 1$ . Для расчета этого параметра пределы растворимости  $c_1^0(T)$  и  $c_{21}^0(T)$  на диаграмме состояния Ni–Al (рис. 1) в интервале температур отжига  $T = 900-1150$  °C аппроксимировали сплайнами. Поскольку размеры атомов хрома и никеля  $V$  близки (атомные радиусы составляют  $a_{Cr} = 0,185$  нм,  $a_{Ni} = 0,162$  нм [8]), плотности твердых растворов замещения 1 и 2 определяли по простым аддитивным выражениям:

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= \rho_{Cr}c_1^0(T) + \rho_{Ni}(1 - c_1^0(T)), \\ \rho_2 &= \rho_{Cr}c_{21}^0(T) + \rho_{Ni}(1 - c_{21}^0(T)), \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

где  $\rho_i$  – плотность  $i$ -й фазы,  $i = 1$  (хромовое включение) и 2 (твердый раствор на основе никеля),  $\rho_{Cr} = 7,19$  г/см<sup>3</sup> и  $\rho_{Ni} = 8,90$  г/см<sup>3</sup> – плотности соответствующих чистых металлов. Тогда в указанном интервале температур  $|\lambda| = 0,5 - 1,1$ , т. е.  $|\lambda| \approx 1$ . Следовательно, приведенное выше решение (7)–(12) может быть использовано для моделирования.

Из уравнения (7) следует, что время полного растворения  $t_d$  сферического включения с исходным радиусом  $r_0$  можно определить путем численного решения нелинейного уравнения

$$1 + 2\beta_0 \frac{(\tilde{D}t_d)^{1/2}}{r_0} + \beta_1 \frac{\tilde{D}t_d}{r_0^2} + \beta_2 \frac{(\tilde{D}t_d)^{3/2}}{r_0^3} = 0. \quad (12)$$

Коэффициенты самодиффузии  $D^*$  атомов Cr и Ni в фазе 2, необходимые для расчета коэффициента взаимной диффузии по уравнению (2) при температуре отжига, определяются по формуле Аррениуса

$$D^* = D_0^* \exp[-E/(RT)], \quad k \equiv A, B, \quad (13)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $D_0^*$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации диффузии.

В сплавах замещения, к которым относятся рассматриваемые твердые растворы, диффузионный массоперенос протекает по вакансионному механизму. Как установлено ранее [9], неравновесные точечные дефекты (вакансии и межузельные атомы), накопленные в металлах при периодической пластической деформации в процессе МЛ, успевают полностью стечь на стоки (краевые компоненты дислокационных петель и границы зерен и субзерен) даже при быстром нагреве ( $\sim 10^3$  К/с) до температуры отжига. Поэтому для моделирования растворения включений при отжиге можно использовать известные в справочной литературе коэффициенты диффузии [8], которые обычно измеряют в квазиравновесных условиях (при длительном отжиге). Значения параметров  $D_0^*$  и  $E$  для данной системы приведены в нижеприведенной таблице.

**Параметры диффузии в твердом растворе на основе никеля [8]**

Элемент	$D_0^*$ , см <sup>2</sup> /с	$E$ , кДж/моль	$\Delta T$ , К	Состав
Ni	2,31	289,3	1223–1473	14,3 % ат. Cr (12,8 % мас.)
Cr	5,66	293,6	1223–1473	14,3 % ат. Cr (12,8 % мас.)

Коэффициент взаимной диффузии в фазе 2 вычисляли по формуле (2) для предельной растворимости хрома  $c_{21}^0(T)$ . Полученные по формулам (13) и (2) значения  $\tilde{D}$  в интервале температур отжига показаны на рис. 3.

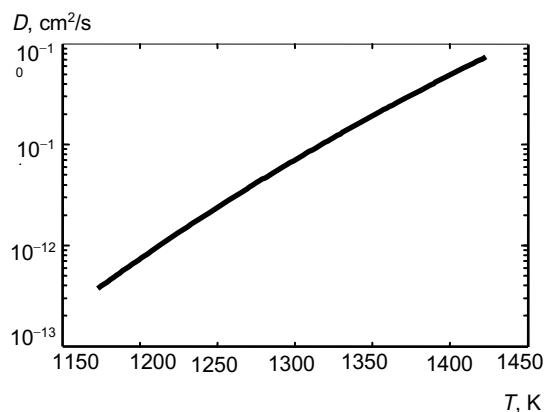


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента взаимной диффузии в твердом растворе на основе никеля в системе Ni–Cr

### Результаты моделирования и их обсуждение

Результаты численного моделирования растворения сферического хромового включения в никелевой матрице показаны на рис. 4–6.

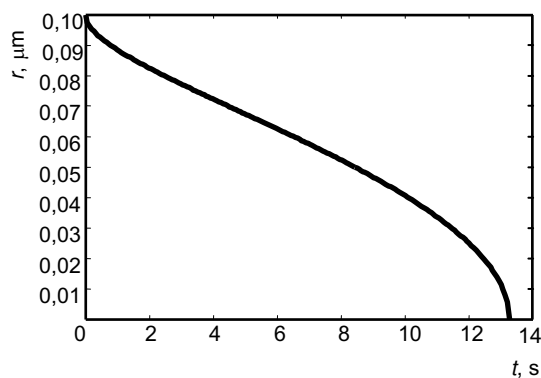


Рис. 4. Кинетика растворения сферического включения хрома радиусом  $r_0 = 0,1$  мкм в никеле при температуре отжига  $T = 1000$  °C

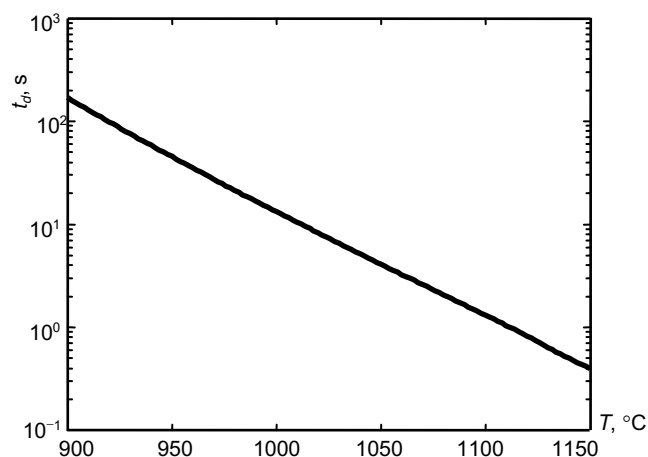


Рис. 5. Зависимость времени полного растворения  $t_d$  сферического включения хрома радиусом  $r_0 = 0,1$  мкм в никеле от температуры отжига

На рис. 4 представлена кинетика растворения включения с исходным радиусом  $r_0 = 0,1$  мкм в твердом растворе на основе никеля при  $1000$  °C, рассчитанная по уравнению (7) с использованием формул (8)–(11) и (2), (13). Видно, что после корот-

кого начального периода радиус включения уменьшается почти линейно со временем (до  $\approx 10$  с отжига), затем растворение ускоряется, и на последнем участке (при  $z \leq 0,02$  мкм) полное исчезновение включения происходит за весьма короткое время ( $\approx 1$  с).

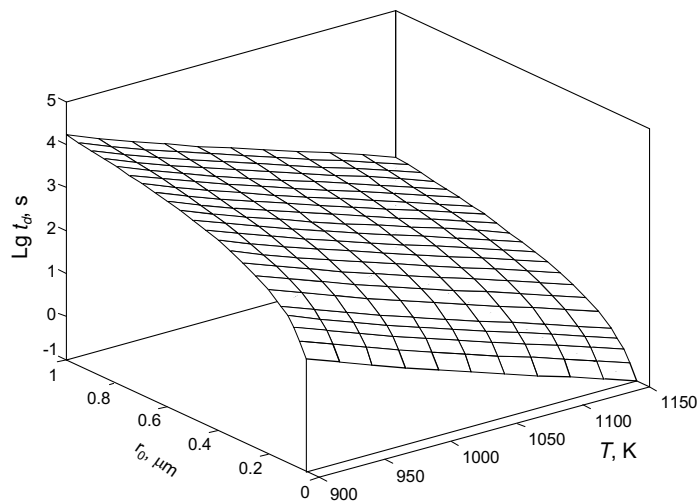


Рис. 6. Зависимость времени полного растворения сферического включения хрома в никеле от радиуса (в интервале  $r_0 = 0,05$ – $1$  мкм) и температуры отжига

Время полного растворения (ВПР) включений  $t_d$ , определенное путем численного решения уравнения (12) с учетом формул (8)–(11) и (2), (13), приведено на рис. 5 в полулогарифмических координатах для исходного радиуса  $r_0 = 0,1$  мкм при температурах отжига 900–1150 °С. Видно, что с увеличением температуры отжига величина  $t_d$  существенно уменьшается, что связано с экспоненциальным возрастанием коэффициентов самодиффузии в соответствии с формулой (13).

Результаты расчетов времени полного растворения хромового включения различного радиуса  $r_0$  (в пределах 0,05–1 мкм) в интервале температур отжига 900–1150 °С представлены на рис. 6 в виде трехмерного графика.

Полученные с помощью численных расчетов результаты позволяют оценить важный технологический параметр  $t_d$  – время полного растворения сферических включений хрома различного радиуса в матрице на основе никеля 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 (так называемый «soft impingement»). Тогда асимптотическое аналитическое решение существенно усложняется [7], и вывод формул для получения хорошего приближения становится весьма сложным и трудоемким, поэтому задачу целесообразно решать численно. Однако ясно, что в такой ситуации концентрация на

половине расстояния между включениями 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 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. Получена диаграмма времени полного растворения  $t_d$  сферических частиц хрома в твердом растворе на основе никеля 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.

### Литература

1. 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.
2. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. – Москва ; Гомель : Энергоатомиздат, 2004. – 350 с.
3. Ловшенко, Г. Ф. Теоретические и технологические аспекты создания наноструктурных механически легированных материалов на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко. – Могилев : Беларус.-Рос. ун-т, 2005. – 276 с.
4. Наноконпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. – Гродно : ГрГУ, 2006. – 403 с.
5. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, edited by T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak. – ASM International, Metals Park, OH, 1990.
6. Nash, P. Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, edited by P. Nash. / P. Nash, M. F. Singleton, J. L. Murray. – ASM International, Metals Park, OH, 1991.
7. Любов, Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах / Б. Я. Любов. – Москва : Наука, 1981.
8. Smithells Metals Reference Book, 7th edition, edited by E. A. Brandes and G. V. Brook. – Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992. – 1794 pp. (page 13–53).
9. Ловшенко, Г. Ф. Моделирование растворения металлических включений при отжиге механически легированных сплавов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко, Б. Б. Хина // Вестн. Беларус.-Рос. ун-та. – 2006. – № 1. – С. 112–124.

Получено 18.10.2007 г.