

НАУКОВО-ТЕХНІЧНА ІНФОРМАЦІЯ

ОБ УТОЧНЕННОЙ ОЦЕНКЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РОСТА ЗЕРЕН В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ВТОРОЙ ФАЗЫ

Процесс рекристаллизации на стадии собирательного роста можно определить как движение границ с большим углом разориентировки. После завершения рекристаллизации обработки в материале при его дальнейшем нагреве происходит собирательная рекристаллизация, которая заключается в укрупнении одних рекристаллизованных зерен за счет соседних путем миграции их большеугловых границ. Основной движущей силой собирательной рекристаллизации является уменьшение (на единицу объема) зернограничной энергии за счет сокращения общей протяженности границ зерен [1]. При этом центрами роста зеренной структуры являются локальные пространственные дефекты изомерности зерен, т.е. зерна, которые имеют увеличенное или уменьшенное число граничных (шаровых или круговых в нормальном сечении) сегментов по сравнению со стандартным (число шесть в сечении). Такие нарушения рассматриваются как топологические дефекты зеренного пространства [2].

Дисперсные частицы второй фазы могут резко тормозить миграцию межзеренных границ, вплоть до полной остановки последней. Торможение роста зерен такими частицами вызвано тем, что их размещение на границе зерна приводит к уменьшению энергии системы и поэтому границам трудно от них избавляться [1].

Представляется интересным как можно точнее оценить энергию активации роста зерен в условиях противодействия миграции границ со стороны частиц второй фазы, поскольку указанная энергетическая характеристика определяет среднестатистическую скорость миграции большеугловых границ в металлических системах. Энергия активации роста зерен определенным образом связана с энергией активации элементарного процесса, контролирующего миграцию отдельной границы, что дает представление о конкретной скорости этого процесса.

При своем движении граница зерна с мелкими включениями второй фазы может, как оставлять встречные частицы на месте, так и, захватывая их, двигаться вместе с ними. Если движущаяся граница оставляет равномерно распределенные частицы на месте (т.е. движется путем «наползания» на частицы и последующего «сползания» с них), то скорость роста будет описываться дифференциальным уравнением вида [3, 4]

$$\frac{dr}{d\tau} = mP_{\Sigma}, \quad (1)$$

где r – меняющийся во времени средний радиус кривизны граничных сегментов мелких зерен (тетрагонов в нормальном сечении), окружающих крупные зерна (топологический дефект) в виде ячейки (в сечении) эллипсного типа, τ – время, m – микроскопическая подвижность границы раздела, а P_{Σ} – результирующая движущая сила для модели кубических зерен:

$$P_{\Sigma} = P_{\gamma} - P_N \quad (2)$$

(при этом, в случае $P_{\Sigma} < 0$, частицы выделений являются стопорами границ). Здесь P_{γ} – движущая сила кругового сегмента, которая определяется его поверхностным натяжением, $P_{\gamma} = \gamma / r - \gamma / R$, P_N – сила противодействия, вызванная наличием избыточных частиц, $P_N = \gamma q$; а $q = 3\beta / 2\rho$ (γ – удельная межзеренная энергия; R – радиус искривления контактной поверхности крупного зерна, противоположный по знаку радиусу r ; β – объемная доля

сферических частиц радиуса r). В соответствии с выражением $r = a - \frac{b^2}{R}$ [4], где a и b – соответственно линейные размер и полуразмер тетрагона и эллипсной ячейки (в направлении ее малой оси), для P_{Σ} можно получить соотношение

$$P_{\Sigma} = \frac{\gamma}{rb^2} \cdot [2r^2 - r(2a + qb^2) + 2b^2], \quad (3)$$

что приводит (после решения дифференциального уравнения вида (1)), к выражению

$$r \cong r_0 \exp\left(\frac{m\gamma\tau}{r_0^2 + qr_0^3}\right), \quad (4)$$

которое отвечает условию очень медленного роста зерен основной фазы [4].

Можно также заметить, что при $q = 0$ и $r/r_0 \cong 1$ уравнение (4) переходит в простой по форме экспоненциальный закон роста для случая миграции границ зерен, свободных от частиц [4]

$$r \cong r_0 \exp\left(\frac{m\gamma\tau}{r_0^2}\right). \quad (5)$$

При увлечении мигрирующей границей частиц избыточной фазы, скорость ее перемещения будет определяться дифференциальным уравнением вида [4, 5]

$$\frac{dr}{d\tau} = \alpha \frac{D\omega}{kT} \cdot \frac{P_\Sigma}{n_s \rho^3}, \quad (6)$$

где D – коэффициент объемной диффузии в приграничной области малой сферической частицы; ω – атомный объем; P_Σ – результирующая движущая сила миграции для свободной границы; k – постоянная Больцмана; T – температура по Кельвину; n_s – поверхностная плотность частиц; ρ – радиус частицы; α – коэффициент порядка единицы.

Решение этого дифференциального уравнения для принятых модельных представлений имеет (для больших по размеру зерен основной фазы, т. е. когда $r/r_0 \cong 1$) вид

$$r \cong r_0 \exp\left(\frac{3\alpha\pi D\omega\gamma\tau}{2\rho r_0^3 q k T}\right) [6], \quad (7)$$

где $\beta = 4/3\pi\rho^3 n_v$ (или $\beta = (2\rho q)/3$) – объемная доля частиц второй фазы (n_v – объемная плотность таких частиц, связанная с их поверхностной плотностью соотношением $n_s = 2/3 n_v r$; q – тот же фактор включений, что и в выражении (2).

Исходя из вышесказанного, в самом общем случае (независимо от того, есть ли избыточные частицы или их нет) приближенные уравнения роста зерен в условиях почти равновесной структуры могут быть обобщены экспоненциальным уравнением вида

$$a = a_0 e^{K\tau}, \quad (8)$$

где a и a_0 – соответственно текущий и начальный размеры зерен структуры (при этом размер a линейно коррелирует со значением радиуса r), K – «крутизна» экспоненты, функционально зависящая от энергии активации роста, так как и m , и D включают в себя вероятность преодоления энергетического барьера активированными атомами при их диффузии в приграничной зоне.

Приравнивая показатель экспоненты выражения (8) к соответствующим показателям в соотношениях (4), (5) и (7), после логарифмирования можно получить три практически линейных уравнения, каждое из которых связывает с обратной температурой процесса роста некоторую функцию, содержащую в качестве сомножителей полный набор определяемых из экспериментов параметров [6]:

$$\begin{aligned} \ln(Ka_0) &= \ln(m_0\gamma) - \frac{Q}{R} \cdot T^{-1}; \\ \ln\left[K\left(a_0^2 + qa_0^3\right)\right] &= \ln(m_0\gamma) - \frac{Q}{R} \cdot T^{-1}; \\ \ln\left(2\rho Ka_0^3 q T\right) &= \ln\left(\frac{3\alpha\pi D_0\omega\gamma}{k}\right) - \frac{Q}{R} \cdot T^{-1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь m_0 и D – частотные множители уравнений скоростей реакций ($m = m_0 \exp(-Q/(RT))$ и $D = D_0 \exp(-Q/(RT))$); Q – энергия активации роста; R – универсальная газовая постоянная.

Все три уравнения (9) за счет аппроксимации истинного закона роста приближенной экспоненциальной зависимостью позволяют исключить из рассмотрения фактор времени и поэтому любое из вышеприведенных уравнений остается справедливым для всех температур процесса роста. Исключение временного фактора предполагает использование только начального значения размера зерна a_0 и углового коэффициента K , взятых из предварительного полученного уравнения типа (8).

В работе [6] была произведена проверка эффективности нового метода на гетерогенной системе: алюминиевый сплав – примесь железистой фазы Al_3Fe (сплав Д1). В настоящей работе осуществлена попытка уточнить энергию активации роста в этой системе с использованием более корректной методики математической обработки результатов экспериментов [7].

Для определения энергии активации воспользуемся модифицированным вариантом метода наименьших квадратов, включающем использование среднего значения текущей варианты (x_i^*). Благодаря этому при использовании метода наименьших квадратов можно исключить взаимное влияние значений среднестатистических ошибок коэффициентов (Δa) и (Δb) линейного уравнения

$$y_i = a + bx_i^* \quad (10)$$

в котором $x_i^* = x_i - \bar{x}$, а среднестатистические ошибки коэффициентов уравнения (10) будут связаны соотношением $((\Delta a) \cdot (\Delta b) = 0)$.

Переменную x_i^* (в нашем случае это T_i^{-1}) для удобства пронормируем к числам натурального ряда [8] с шагом нормировки h

$$x_i^* = \frac{x_i - \bar{x}}{h} = 0; \pm 1; \pm 2; \dots \pm n, \quad (11)$$

где \bar{x} – математическое ожидание выборки, $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_i x_i$; $h = x_{i+1} - x_i$. При этом $\sum_i x_i^* = 0$, $\bar{y} = a$.

Для уменьшения среднеквадратичной ошибки в определении энергии активации (ΔQ) в работе применили прием линейного сглаживания наилучшей прямой путем расчета промежуточных значений y_i , поскольку «опорные» значения y_i (два крайних и среднее) были определены с большой точностью.

Для определения углового коэффициента (b) уравнения (10) использовали формулу из работы [7]

$$b = \frac{12 \sum_{i=1}^n x_i^* y_i}{n(n^2 - 1) \cdot h} \quad (12)$$

и далее рассчитать энергию активации Q по соотношению $Q = bhR$ ($R = 8,3144$ Дж/(моль·К)).

Для проверки надежности найденного значения Q можно воспользоваться эмпирическим коэффициентом корреляции в виде [7]

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^* y_i}{\sqrt{\frac{n(n^2 - 1)}{12} \left(\sum_{i=1}^n y_i^2 - n\bar{y}^2 \right)}} \quad (13)$$

При этом ошибку ΔQ оценивали по формуле [7]

$$\Delta Q = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta_i^2}{\sum_{i=1}^n x_i^{*2} (n-2)}}, \quad (14)$$

где $\sum_{i=1}^n x_i^{*2} = \frac{n(n^2 - 1)}{12}$ и $\Delta_i = y_i - \bar{y} - bx_i^* h$ (напомним, что a в уравнении (10) равняется среднему значению функции отклика (т. е. \bar{y})).

В таблице 1 отображены исходные расчетные данные, оценочные значения энергии активации, среднеквадратические ошибки (ΔQ) и коэффициенты корреляции r , рассчитанные для трех случаев миграции межзеренных границ (свободная миграция межзеренных границ (чистая система), миграция с преодолением движущейся границей примесных частиц, миграция границ с увлечением движущейся границей примесных частиц).

Таблица 1 – Исходные расчетные данные, оценочные значения энергии активации роста изомерных зерен, среднеквадратические ошибки (ΔQ) и коэффициенты корреляции r (1 – модель свободной миграции межзеренных границ, 2 – модель преодолеваемых движущейся границей примесных частиц, 3 – модель увлечения примесных частиц движущейся границей)

1	$t, ^\circ\text{C}$	$(t, ^\circ\text{C}+273)^{-1}$	$\ln(K a_0^2)$	r	$Q, \text{кДж/моль}$	$\Delta Q, \text{кДж/моль}$
	550	0,001215	12,5674			
	560	0,001201	12,3364			
	570	0,001187	12,1075			
	580	0,001173	11,5767			
	590	0,001159	11,0551			
2	$t, ^\circ\text{C}$	$(t, ^\circ\text{C}+273)^{-1}$	$\ln[K(a_0^2+q a_0^3)]$	r	$Q, \text{кДж/моль}$	$\Delta Q, \text{кДж/моль}$
	550	0,001215	12,2083			
	560	0,001201	12,0033			
	570	0,001187	11,7998			
	580	0,001173	11,3431			
	590	0,001159	10,8940			
3	$t, ^\circ\text{C}$	$(t, ^\circ\text{C}+273)^{-1}$	$\ln(2\rho K a_0^3 q T)$	r	$Q, \text{кДж/моль}$	$\Delta Q, \text{кДж/моль}$
	550	0,001215	9,7449			
	560	0,001201	9,5415			
	570	0,001187	9,3402			
	580	0,001173	9,0265			
	590	0,001159	8,7177			

Как следует из таблицы 1, коэффициенты корреляции r практически равны единице для всех трех случаев; сами же значения энергии активации близки к результатам, полученным в работе [6]. Однако их следует принять как более точные, поскольку, согласно вышеприведенной таблице, они связаны с более высокими значениями коэффициента корреляции с температурными данными. Все это свидетельствует о том, что используемые в данной работе подходы к определению энергии активации позволяют с весьма высокой точностью оценивать значение этой характеристики.

Список литературы

1. Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик – М. : Металлургия, 1978. – 568 с.
2. Ольшанецкий В. Е. Разработка научных принципов управления структурно-энергетическим состоянием внутренних граничных зон с целью улучшения свойств и служебных характеристик металлических материалов: дис. ... доктора техн. наук : 05.16.01. / Ольшанецкий Вадим Ефимович. – Днепропетровск, 1993. – 397 с.
3. Люкке К. Теория движения границ зерен / К. Люкке, Г.-П. Штюве // Возврат и рекристаллизация металлов. – М. : Металлургия, 1966. – С. 157–194.
4. Ольшанецкий В. Е. О миграции межзеренных границ общего типа. 2. Законы роста и их эволюция для двумерных и трехмерных моделей зеренной структуры / В. Е. Ольшанецкий // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2006. – № 2. – С. 8–19.
5. Кривоглаз М. А. О диффузионном увлечении частиц и пор движущейся границей / М. А. Кривоглаз, А. М. Масюкович, К. П. Рябошапка // Физика металлов и металловедение. – 1967. – Т. 24. – Вып. 6. – 1129 с.
6. Ольшанецкий В. Е. О росте изомерных зерен в присутствии дисперсных частиц примесной фазы / В. Е. Ольшанецкий, Ю. И. Спицына // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 1999. – № 1. – С. 5–10.
7. Ольшанецкий В. Е. О физических подходах к математическому моделированию функциональных связей / В. Е. Ольшанецкий // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2003. – № 1. – С. 80–86.
8. Ольшанецкий В. Е. Об оценке энергии активации роста зерен в металлических системах на основе никеля и железа / В. Е. Ольшанецкий, Л. П. Степанова // Металлофизика. – 1982. – Т. 4. – № 2. – С. 101–107.

Одержано 31.01.2011

© Д-р техн. наук В. Е. Ольшанецкий, Ю. И. Кононенко
Национальный технический университет, г. Запорожье

Ol'shanetskiy V., Kononenko Yu. About the specified estimation of activating energy of grains growth in metallic systems with dispersible particles of the second phase