

Т.С. Гаценко, Ю.О. Ляшенко, О.А. Шматко

ВПЛИВ ТРЕТЬОГО ЕЛЕМЕНТУ НА ШВИДКІСТЬ КОМІРКОВОГО РОЗПАДУ В СПЛАВІ Cu-4,35 ат.%Ti

Досліджено вплив легування третім елементом (Ni, In, Ga, Mn, Co, Cr, Fe, Sn та Zr) на швидкість протікання коміркового розпаду в сплаві міді з 4,35 ат.% титану за температури 873 К. Показано, що лише нікель та індій прискорюють його, тоді як решта гальмує. Проаналізовано величини узагальненого статистичного моменту m_s та їх різниця між домішковим елементом та металом-основою ($m_{s3}-m_{sCu}$) в сплаві Cu-4,35 ат.%Ti на параметри коміркового розпаду.

Ключові слова: комірковий розпад, легування, домішки, статистичний узагальнений момент атома, коефіцієнт дифузії.

Вступ

Вплив доданку третього елемента на рухомість меж зерен у сплавах є одним з кардинальних питань дослідження кінетики ініційованих на них таких фазо-структурних перетворень, як рекристалізація [1,2], ріст зерен [3], комірковий розпад (КР) пересичених твердих розчинів [4-5], кінетичної та термодинамічної стабілізації нанокристалічних плівок за впливу сегрегації на міжфазних межах [6-8], т. ін.

Питання означеного впливу на кінетику КР, одним з основних параметрів якої є швидкість міграції висококутових меж зерен (v), що являють собою фронт платівкових областей КР – комірок, чия структура характеризується величиною міжплатівкової відстані (l). Даний параметр є шириною шляху дифузії атомів розчиненого елемента і разом з коефіцієнтом дифузії цих атомів рухомим фронтом коміркової реакції D_b , товщиною фронту – λ та сегрегаційним фактором – s пов'язаний з величиною v співвідношенням $v = (4s\lambda D_b) / l^2$ [9].

Опис об'єкту та методів дослідження

У даній роботі досліджено вплив домішок третього елемента (див. табл. 1) на v та потрібний добуток $s\lambda D_b$ у сплаві Cu-4,35 ат.%Ti за температури 873 К.

Величини v визначено методом статистичної оптичної металографії. На підставі цих величин за співвідношенням розраховано значення $s\lambda$ для величини $l = 1,5 \cdot 10^{-7}$ м, на яку за 873 К домішки третього елемента практично не впливають.

В табл. 1 десять поданих елементів розташовано в порядку їхнього впливу на v . Отже, лише нікель та індій прискорюють КР тоді як решта гальмує. Щодо пояснення зміни $s\lambda D_b$ то тут слід брати до уваги певні варіації сегрегаційного фактора.

Стосовно ж прискорення або гальмування руху фронту коміркової реакції третім елементом донині немає остаточних аргументів. У ряді досліджень до такого аналізу залучалися такі фактори як:

- розмірний фактор, тобто співвідношення атомних радіусів третього (r_3) та основного (r_1) елементів або різниця їхніх атомних об'ємів ($\Omega_3 - \Omega_1$) [10, 11];
- різниця між температурами плавлення елемента-розчинника (T_{m1}) та третього елемента (T_{m3}) [12, 13];
- зміна вільного об'єму меж зерен a під впливом домішкових атомів, що сегрегують на них [12-14];
- максимальна розчинність третього елемента (c_1) у металі-основі сплаву;
- вплив концентрації третього елемента (c_3) на крутизну концентраційної

залежності параметра кристалічної ґратниці металу-основи сплаву [3];

- адсорбційна активність третього елемента на МЗ.

Окремі успіхи у поясненні прискорення або ж гальмування коміркового розпаду в окремо взятій системі, що базуються на аналізі різниці розмірів атомів, максимальної розчинності домішки в металі-основі, її температури плавлення або ж її впливу на крутизну концентраційної залежності параметра кристалічної ґратниці металу-розчинювача, на інших системах не мали підтвердження [3].

Співставивши дані з табл. 1, 2 і порівнявши дані r_g / r_{Cu} , $(T_{m3} - T_{mCu})$, $(\Omega_3 - \Omega_{Cu})$ (атомний об'єм (Ω) був розрахований за атомним радіусом за Гольдшмідтом (r_g) за формулою: $\Omega = (2 \sqrt{2} r_g)^3 / 4$), (r_g / r_{Cu}) з ν , що характеризує швидкість руху фронту коміркової реакції, можна дійти висновку щодо впливу цих параметрів на протікання коміркового розпаду в сплаві Cu-4,35 at.%Ti, а саме - більшість з вищезгаданих теорій так само не завжди спрацьовують.

В [19] висловлено припущення, що чим нижча розчинність домішки в основному металі, тим ефективніше понижується енергія утворення вакансій у ґратниці метала-основи. Підвищення ж концентрації вакансій у сплаві має, згідно [3, 20, 21], прискорювати комірковий розпад. Як видно з табл.2 вплив третього елемента на ν не виявляє безумовного зв'язку з його максимальною розчинністю в основному металі. До категорії пояснень окремих випадків впливу легування на швидкість коміркового розпаду можна віднести праці [22, 23], де для цього було використано конфігураційну модель речовини Самсонова-Прядка [24].

Результати

Можна припустити, що загальнішим є розгляд впливу третього елемента на ν , зауваживши його роль в утворенні фази випадання [25], тобто його адсорбційної активності. Власне у ранніх працях [3] результати впливу додаткового легування на швидкість росту комірок інтерпретувалося саме з точки зору наявності сегрегацій на межах зерен (у випадку гальмування даного процесу) або ж їх відсутності за підвищених значень ν , близьких до таких у нелегованому сплаві. Однак й такий підхід до проблеми не дає однозначної відповіді.

Таблиця 1

Величини ν , $s\lambda D_b$, r_g та Ω_3 за 873 К в сплаві Cu-4,35 at.%Ti з додаванням третього елемента

Вміст третього елемента, ат. %	$\nu \cdot 10^8$, м/с	$s\lambda D_b$, м ³ /с	$r_g \cdot 10^9$, м[12]	r_g / r_u	$\Omega_3 \cdot 10^3$, нм ³	$(\Omega_3 - \Omega_{Cu})$ 10 ³ , нм ³
0,5 Ni	10,8	6,08	0,125	0,977	11,05	- 0,81
0,5 In	9,0	5,06	0,162	1,266	24,05	12,19
Cu	-	-	0,128	-	11,86	-
4,35 Ti	7,0	3,94	0,146	1,141	17,60	5,74
0,4 Ga	4,7	2,64	0,122	0,953	10,27	- 1,59
0,5 Mn	4,5	2,53	0,130	1,016	12,43	0,57
0,5 Co	3,7	2,08	0,125	0,977	11,05	- 0,81
0,6 Cr	3,4	1,91	0,125	0,977	11,05	- 0,81
0,5 Fe	3,1	1,74	0,124	0,969	10,79	- 1,07
0,3 Sn	3,1	1,74	0,151	1,180	19,48	7,62
0,3 Zr	1,9	1,07	0,158	1,234	22,31	10,45

Автори [26,27], проаналізувавши вплив легування на комірковий розпад у сплавах свинець-олово, показали, що горофобні (поверхнево-інактивні) домішки гальмують його, тоді як горофільні (поверхнево-активні) – можуть і гальмувати й прискорювати даний процес. До аналізу своїх результатів автори [27] залучають співвідношення, яке описує зміну швидкості міграції фронту коміркової реакції в результаті легування

$$v \sim (8V_m s \lambda D_b / RT^2) (G_c - (2\sigma / l) - (k\gamma / r_c) - G_{br}). \quad (1)$$

Тут G_c – хімічна рушійна сила процесу; σ та γ – питома поверхнева енергія міжфазних меж та енергія меж зерен; V_m – молярний об'єм сплаву; T – температура старіння; k – співвідношення розподілу домішки у межі та об'ємі зерна; G_{br} – енергія гальмування межі зерна домішкою.

Таблиця 2

Співставлення швидкостей росту комірок за 873 К в сплаві Cu-4,35 ат. %Ti з додаванням третього елемента з максимумом розчинності (c_l) в твердому розчині, його температурою (T_d) та температурою плавлення третього елемента (T_{m3}).

Вміст третього елемента, ат. %	$v \cdot 10^8$, м/с	c_l , ат. % [13, 14]	T_d , К [13, 14]	T_{m3} , К [15]	$(T_{m3} - T_{Cu})$, К
0,5 Ni	10,8	необмеж.	-	1728,0	371,6
0,5 In	9,0	18,20	847	429,4	-927
Cu	-	-	-	1356,4	-
4,35 Ti	7,0	-	-	1940,0	583,6
0,4 Ga	4,7	20,00	893	302,7	-1053,7
0,5 Mn	4,5	необмеж.	-	1517,0	160,6
0,5 Co	3,7	8,80	1385	1765,0	408,6
0,6 Cr	3,4	1,28	1349	2133,0	776,6
0,5 Fe	3,1	4,00	1369	1809,0	452,6
0,3 Sn	3,1	11,00	623	504,9	-851,5
0,3 Zr	1,9	нерозчин.	-	2125,0	768,6

Позаяк горофобні домішки підвищують σ та γ , сприяючи тим виникненню високої $G_{br} \sim (1 - k^2)$, загальна рушійна сила буде спадати, а рух фронту коміркової реакції гальмуватися. У випадку ж горофільних домішок їхній вплив на величину v визначатиметься конкуренцією двох факторів: пониженням σ та γ і підвищенням D_b та G_{br} . Власне з цим пов'язаний двоякий характер впливу горофільних домішок на σ швидкість коміркового розпаду, зазначений у [27].

Отже, швидкість руху фронту коміркової реакції має залежати від поведінки домішкових атомів на або перед тим фронтом. Ця поведінка атомів домішки (горофільність або горофобність) характеризується т.зв. статистичним узагальненим моментом атома (m_s), запропонованим у [28] для оцінки поверхневої активності реальних металів на підставі [29] про узагальнений момент йона

$$m_i = eZ / r_i.$$

Тут e - заряд електрона ($1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл); z - порядковий номер елемента у періодичній таблиці, тобто eZ - заряд йона; r_i - радіус йона за Гольдшмідтом.

Згідно статистичній моделі атома Томаса-Фермі [30] величина m_s визначається зі співвідношення

$$m_s = eZ\varphi(\eta) / r_g,$$

в якому r_g – радіус за Гольдшмідтом для координаційного числа 12; $\varphi(\eta)$ - функція безрозмірного параметра $\eta = r_g z^{1/3} / 0,885a_0$, де a_0 - атомний радіус за Бором (водневий),

що дорівнює $0,52917706 \cdot 10^{-10}$ м. Функцію φ визначають з рівняння Томаса-Фермі $\varphi'' - \varphi^{3/2} / \eta^{1/2}$ за граничних умов: $\varphi(0) = 1$, $\varphi(\infty) = 0$ та $\varphi'(\infty) = 0$. Значення r_g взяті з [15], а функції $\varphi(\eta)$ - з таблиць, наведених в [30].

Величини m_s та їх різниця між домішковим елементом та металом-основою ($m_{s3} - m_{sCu}$) в сплаві Cu-4,35 at.%Ti наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Вплив домішок на швидкість руху фронту коміркової реакції в сплаві Cu-4,35 at.%Ti за 873 К.

Вміст третього елементу, ат. %	$\nu \cdot 10^8$, м/с	z	$r_g \cdot 10^9$, м [12]	η	$\varphi(\eta)$ [6]	$m_s \cdot 10^9$, Кл/м	$(m_{s3} - m_{sCu}) \cdot 10^9$, Кл/м
0,5 Ni	10,8	28	0,125	8,105	0,0363	1,303	0,091
0,5 In	9,0	49	0,162	12,658	0,0154	0,746	- 0,466
Cu	-	29	0,128	8,397	0,0334	1,212	-
4,35 Ti	7,0	22	0,146	8,735	0,0311	0,751	- 0,461
0,4 Ga	4,7	31	0,122	8,183	0,0351	1,429	0,217
0,5 Mn	4,5	25	0,130	8,117	0,0356	1,097	- 0,115
0,5 Co	3,7	27	0,125	8,007	0,0364	1,260	0,048
0,6 Cr	3,4	24	0,125	7,699	0,0390	1,200	- 0,012
0,5 Fe	3,1	26	0,124	7,844	0,0377	1,267	0,055
0,3 Sn	3,1	50	0,151	11,878	0,0175	0,928	- 0,284
0,3 Zr	1,9	40	0,158	11,538	0,0186	0,754	- 0,458

Згідно [28] поверхнево-активна (горофільна) домішка має $m_{s3} < m_s$, а поверхнево-інактивна (горофобна) – навпаки, $m_{s3} > m_{sCu}$.

З табл. 3 видно, що горофобні (стосовно міді) домішки, такі як галій, кобальт та залізо, гальмують ріст комірок в сплаві Cu-4,35 at.%Ti, тоді як нікель (також горофобний стосовно міді) не понижує, а навпаки, підвищує ν . В [29] це пояснюється тим, що вплив горофобної домішки на поверхневу енергію σ тісно пов'язаний з концентрацією основного легуючого елементу (в нашому випадку титану) в сплаві. За незначного вмісту цього елементу (C_2) зростання концентрації горофобної домішки (C_3) спричиняє підвищення σ . Однак зростанням C_3 та C_2 (вище т. званої буферної концентрації C_{bf}) цей ефект зменшується і домішка вже не підвищує, а понижує σ (див. рис.1). І що більше зростають C_2 та C_3 – тим помітніше спадає величина σ . Таке пояснення впливу нікелю на швидкість КР у сплаві Cu-4,35 at.%Ti свідчить про те, що вміст титану в цьому сплаві є вищим C_{bf} . Разом з тим для цих елементів є справедливим $m_{sNi} > m_{sCu} > m_{sTi}$, тобто домішка нікелю має сприяти активізації процесу адсорбції титану на межах зерен в міді.

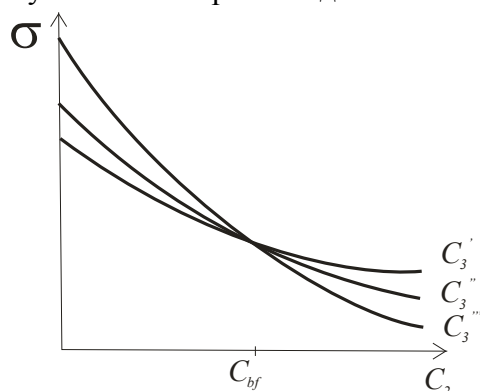


Рис. 1. Залежність впливу домішок горофільного елементу ($C_3' < C_3'' < C_3'''$) на поверхневу енергію межі зерна (σ) від вмісту горофільного елементу [29].

Вплив горофільних домішок також має свої особливості. Вище зазначалось, що за умови пріоритету сил гальмування меж зерен такими домішками над ефектом зниження поверхневої енергії меж, згідно (1) відбувається гальмування росту комірок. Це спостерігається для більшості досліджених в даній роботі горофільних домішок. Коли ж, навпаки, швидкість росту комірок зростає - це свідчить про те, що зниження поверхневої енергії домінує над силою домішкового гальмування. Наприклад, відомо [3], що олово в сплаві мідь-титан в кількості більшій 0,5 ат.% гальмує ріст комірок, а менше 0,2 ат.% - пришвидшує його. В даній же роботі показано (табл. 3), що олово вже за 0,3 ат.% гальмує комірковий розпад. Таким чином можна зробити висновок, що в межах 0,2-0,3 ат.% олово змінює знак впливу на величину ν в сплавах мідь-титан. Зауважимо, що інші горофільні домішки, за відповідних співвідношень C_2 та C_3 , мають за низьких концентрацій пришвидшувати КР і сповільнювати його за вищого вмісту.

Цікаво й те, що горофільна домішка може сповільнювати ν не лише силою домішкового гальмування, а ще й протидією утворенню сегрегацій основного легуючого елемента. Це відбувається лише за умови виконання нерівності. В сплаві Cu-4,35 ат.%Ti даній нерівності відповідає узагальнений статистичний момент m_s цирконію, який найбільше гальмує ріст комірок.

Висновки

1. Досліджено вплив домішок третього елемента (Ni, In, Ga, Mn, Co, Cr, Fe, Sn та Zr) на кінетику коміркового розпаду в сплаві міді з 4,35 ат.% титану за температури 873 К.

2. Показано, що нікель та індій прискорюють ріст комірок, а решта гальмує його.

Характер впливу легування досліджуваного сплаву на кінетику коміркового розпаду проаналізовано на основі теоретичних уявлень щодо узагальненого статистичного моменту атомів складових елементів сплаву.

Подяки

Робота підтримана Міністерством освіти і науки України.

Література

1. Лариков Л. Н. Вопросы физики металлов и металловедения. – Киев: Изд. АН УССР, 1959. – 121 с.
2. Лариков Л. Н., Белякова М. Н., Бейер Б., Виттинг И., Раттке Р., Шматко О. А. Проблемы физики твердого тела и материаловедения. – Труды симпозиума, проведенного Академиями наук СССР и ГДР. – Москва: Наука, 1976 – 159 с.
3. Лариков Л. Н., Шматко О. А. Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов. – Киев: Наукова Думка, 1976. – 224 с.
4. Суховаров В. Ф. Прерывистое выделение фаз в сплавах. – Новосибирск: Наука, 1983. – 176 с.
5. Zięba P. Local Characterization of Chemistry and Kinetics in Discontinuous Solid State Reactions – Cracow: Polish Academy of Sciences, Institute of Metallurgy and Material Science, 2001. – 276 p.
6. Kirchheim R. // Acta Mater. – 2002. – V.50. – P. 413-419.
7. Darling K.A., van Leeuwen B.K., Koch C.C., Scattergood R.O. // Mater. Sci. Eng., A – 2010. – V.527. – P. 3572–3580.
8. Lejček P. Grain Boundary Segregation in Metals. – Springer: Heidelberg, Germany, 2010.
9. Aaronson H. I., Liu Y. C. On the Turnbull and the Cahn Theories of the Cellular Reaction // Scr. Met. – 1968. – V. 2, No1. – P.1.

10. Задумкин С. Н. К теории поверхностного натяжения металлов // Ж. физ. химии – 1953. – Т. 27, № 4. – С. 502-504.
11. Корольков А. М. Поверхностное натяжение алюминия и его сплавов // Изв. АН СССР, Отд. техн. н. – 1956. – № 2. – С. 35.
12. Чувильдеев В. Н. Микромеханизм зернограничной самодиффузии в металлах. I. Свободный объем, энергия и энтропия // ФММ. – 1996. – Вып. 81, № 2. – С. 5, Вып. 81, № 4. – С. 53.
13. Чувильдеев В. Н. Микромеханизм зернограничной самодиффузии в металлах. II. Модель самодиффузии в границах // ФММ. – 1996. – Вып. 81, № 5. – С. 5.
14. Смирнова Е. С., Чувильдеев В. Н. Влияние малых концентраций примеси на диффузионные свойства границ зерен // ФММ. – 1999. – Вып. 88. – С. 74-79.
15. Шульце Г. Металлофизика. – Москва: Мир, 1971. – 347 р.
16. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Т. 1-2. – Москва: Металлургиздат, 1962. – 1188 с.
17. Metals Handbook. Metallography, Structures and Phase Diagrams. – Ohio Metals Park: ASM, 1973. – 457 р.
18. Смитлз К. Дж. Металлы. Справочник. – Москва: Металлургия, 1980. – 445 с.
19. Панин В. Е., Жоровков М. Ф., Наумов И. И., Чулков Е. В., Псахье С. Г. Материалы I Всесоюзной школы по диаграммам состояния в материаловедении // Киев: Казивели, 1978. – 144 с.
20. Лариков Л. Н., Шматко О. А. О влиянии концентрации избыточных вакансий на диффузию по границам зерен // Металлофизика. – Киев: Наукова думка, 1971. – С. 63.
21. Knodle W. C., Koehler J. // J. Nucl. Mater. – 1978. – V. 69, No 1-2. – С. 620.
22. Тхагапсоев Х. Г. Металлофизика. – Киев: АН УССР, 1983. – № 4012-83. – С. 15.
23. Тхагапсоев Х. Г. Металлы. – Изв. АН СССР, 1984 – № 2. – С. 143.
24. Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Конфигурационная модель вещества. – Киев: Наукова думка, 1971. – 451 с.
25. Рахштадт А. Г., Ховова О. М., Беляева В. А. // ФММ. – 1981. – Вып. 52., № 5. – С. 1017.
26. Елсукова Т. Ф., Афанасьев Н. И., Мацкевич Н. Т. // III Всесоюзное совещание по старению сплавов «Атомно-кристаллическая структура начальных стадий старения в металлических сплавах» / Свердловск, 26 февраля-2 марта 1979 г./: Тез. докл., 31. – Свердловск: ИФМ УНЦ АН СССР, 1979.
27. Афанасьев Н. И., Елсукова Т. Ф. Влияние примесей на скорость прерывистого распада сплавов свинец-олово // ФММ. – 1984. – Вып. 57, № 1. – С. 96-101.
28. Задумкин С. Н. Статистический обобщенный момент ВК Семенченко и поверхностная активность металлов // ЖНХ. – 1960. – Вып. 5, № 8. – С. 1892.
29. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – Москва: Госиздат, 1957. – 491 с.
30. Гамбош П. Статистическая теория атома и ее применения. – Москва: ИЛ, 1951. – 398 с.

Аннотация. *Т.С. Гаценко, Ю.О. Ляшенко, О.А. Шматко. Влияние третьего элемента на скорость ячеистого распада в сплаве Си-4,35 ат.%Ті. Исследовано влияние легирования третьим элементом (Ni, In, Ga, Mn, Co, Cr, Fe, Sn та Zr) на скорость протекания ячеистого распада в сплаве меди с 4,35 ат.% титана при температуре 873 К. Показано, что только никель и индий ускоряют его, тогда как остальные тормозят. Проанализовано величины обобщающего статистического момента m_s и их разница между третьим легирующим элементом и металлом-основой ($m_{s3} - m_{sCu}$) в сплаве Си-4,35 ат.%Ті на параметры ячеистого распада.*

Ключевые слова: ячеистый распад, легирование, примеси, статистический обобщенный момент атома, коэффициент диффузии.

Summary. *T.S. Gatsenko, Yu. O. Lyashenko, O.A. Shmatko. The influence of alloying a third element on the rate of the cellular precipitation in the Cu-4,35 at.%Ti alloy. The influence of alloying a third element (Ni, In, Ga, Mn, Co, Cr, Fe, Sn and Zr) on the rate of the cellular precipitation in the alloy of copper with 4.35 at.% titanium at the temperature of 873 K was investigated. It is shown that a nickel and indium increase the cellular precipitation, while the others decrease. The values of generalized statistical moment m_s and difference $(m_{s3} - m_{sCu})$ for different alloyed elements in the alloy Cu-4,35 at.%Ti was analyzed.*

Keywords: cellular precipitation, alloying, impurities, generalized statistical moment, diffusion coefficient.

Одержано редакцією 15/07/2013

Прийнято до друку 01/08/2013

УДК 539.219.3

PACS 66.30.Ny

Ю.О. Ляшенко

АНАЛІЗ КРИТЕРІЇВ ПРИГНІЧЕННЯ РОСТУ ФАЗ В СИСТЕМАХ Ni-Si та Co-Si

У роботі розглянуто кінетичний та термодинамічний критерії пригнічення росту бінарних фаз в дифузійній зоні між чистими компонентами. Кінетичний критерій оснований на рівняннях балансу потоків компонентів. Термодинамічний критерій оснований на використанні принципу максимальності швидкості вивільнення вільної енергії. На прикладі системи Ni-Si показано, що термодинамічний критерій приводить до більших значень критичної товщини фази, що пригнічує ріст досліджуваної фази. Результати розрахунків для системи Ni-Si на основі термодинамічного критерію вказують на те, що на початковій стадії дифузійної взаємодії вигідним є ріст фази Ni₂Si. Використання розробленого модельного підходу для системи Co-Si вказує на приблизно однакову вигідність росту або фази Co Si або двох фаз Co₂Si + Co Si в дифузійній зоні на початковій стадії дифузійної взаємодії. Результати розрахунків відповідають експериментальним даним.

Ключові слова: взаємна дифузія, конкуренція росту фаз, швидкість вивільнення вільної енергії, виробництво ентропії, проміжні фази.